

CO₂ hydrogenation to methanol using carbon fiber-based catalysts

Hidrogenación de CO₂ para obtener metanol usando catalizadores basados en fibras de carbono

R. Jiménez-Gómez^{*1,2}, F.J. García Mateos^{1,2}, R. Ruiz Rosas^{1,2}, J. M. Rosas^{1,2}, J. Rodríguez-Mirasol^{1,2}, T. Cordero^{1,2}

¹ Universidad de Málaga, Andalucía Tech., Departamento de Ingeniería Química, Campus de Teatinos s/n, 29010 Málaga, España

² Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, IMANA, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos 29071, Málaga, España

* Corresponding author: mrociojg@uma.es

Abstract

CO₂ emissions are one of the main environmental problems in recent decades. The conversion of captured CO₂ into chemicals and fuels using renewable energy and materials is a promising option. Among them, thermocatalytic hydrogenation process to produce methanol stands out. This work reports the use of carbon fibres derived from lignin, a co-product of the paper industry, as catalyst/support to improve the sustainability of the process. The catalysts were prepared by two different techniques, electrospinning of the lignin solution, carbonization and active phase precursors wet impregnation of the carbon fibres and the direct electrospinning of lignin solution containing the active phase precursors followed by subsequent carbonization. In both cases, the active phase (Cu/Zn) precursors were added to obtain a final Cu/Zn mass ratio of 3/2. The catalysts were evaluated in the hydrogenation reaction of CO₂ at H₂/CO₂: 3/1, 220-340 °C and 30 bar. The results show that the catalysts obtained by wet impregnation are the most active in the reaction, obtaining the highest methanol yield at 260 °C.

Resumen

Las emisiones de CO₂ siguen representado un problema ambiental de gran envergadura en las últimas décadas. La conversión de CO₂ en productos químicos y combustibles, mediante el uso de energía y materiales renovables, es una opción prometedora, donde destaca el proceso de hidrogenación termocatalítica para producir metanol. En este artículo se investiga el uso de fibras de carbono derivadas de lignina, un co-producto de la industria papelera, como soporte catalítico, con objeto de mejorar la sostenibilidad del proceso. Los catalizadores fueron preparados por dos técnicas distintas: electrohilado de una disolución de lignina, seguida de carbonización e impregnación húmeda de las fibras de carbono con los precursores de la fase activa; y electrohilado directo de la solución de lignina que contiene los precursores de la fase activa y su posterior carbonización. En ambos casos se adicionan las fases activas (Cu/Zn) en una relación másica de 3/2. Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de hidrogenación de CO₂ a una relación H₂/CO₂: 3/1, entre 220-340 °C y 30 bar. Los

resultados muestran que los catalizadores obtenidos por impregnación húmeda son más activos en la reacción y presentan un mayor rendimiento a metanol a 260 °C.

1. Introducción

Apesar de los avances en la diversificación de fuentes energéticas, las fuentes fósiles representan el 82 % del consumo total de energía primaria mundial. Su uso conlleva la generación de gran cantidad de gases de efectos invernadero, como el CO₂, uno de los principales impulsores del cambio climático. En este sentido, resulta de gran interés el aprovechamiento de este gas de efecto invernadero, para la producción de moléculas de elevado valor industrial, mediante su hidrogenación. Incluso tras completar la transición a una economía descarbonizada, la hidrogenación del CO₂, usando fuentes biogénicas o captura directa del aire, será necesaria para obtener los hidrocarburos demandados por la industria o el transporte pesado. La hidrogenación de CO₂ es un proceso con más de 100 años de antigüedad, apareciendo en la primera década del siglo XX en Alemania ante la necesidad de una fuente independiente de combustibles sintéticos y fertilizantes, que impulsó el desarrollo de procesos para la producción de metanol y amoníaco a partir del carbón [1]. En concreto, el metanol es una de las moléculas plataformas que puede obtenerse a través de estas reacciones. Actualmente, el metanol se emplea en la obtención de productos de interés industrial como plásticos, cosméticos, olefinas o dimetiléter entre otros, además de ser un vector energético usado en el sector marino como combustible. El tamaño del mercado mundial de metanol se valoró en 40670 millones de dólares en 2024, con un incremento del 4.6 % durante el periodo 2024-2031 [2].

La mayoría del metanol se obtiene a partir de gas de síntesis. Este se produce por reformado húmedo de gas natural o de los productos de gasificación del carbón, generando gases de efecto invernadero. La posibilidad de obtener metanol de carácter más renovable es esencial dentro de la transición a procesos de descarbonización, ya que permitiría reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en aproximadamente 1.5 kg de CO₂ por cada kg de metanol obtenido [3- 4]. En base a

esto, se ha establecido el concepto de Economía del Metanol, el cual engloba el uso de metanol como forma alternativa de almacenar, transportar y utilizar la energía. El proceso de producción renovable de metanol más prometedor se encuadra dentro de las Power-to-x, basadas en emplear electricidad renovable para producir hidrógeno por electrólisis, el cual se emplearía en la síntesis de moléculas (principalmente hidrocarburos, aunque también se postulan otras como el amoníaco), que servirían como almacén químico de energía o como materia prima de origen renovable. Dependiendo de la procedencia del metanol renovable, éste obtiene una diferente denominación, como e-metanol cuando procede de CO₂ capturado con hidrógeno verde (producido a partir de electrólisis del agua con energía renovable) u otra alternativa sería la producción de metanol a partir de gasificación de biomasa, dando lugar al biometanol. La alternativa que presenta una mayor evolución a lo largo de los últimos años es el e-metanol, alcanzando una capacidad de producción anual de 5 Mton [5].

1.1. Catalizadores basados en óxidos metálicos

La síntesis de metanol a partir del gas de síntesis ha sido un proceso comercial desde 1965 hasta la actualidad, empleando catalizadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ (CZA) a 200-300 °C y 30-50 bar en un reactor de lecho fijo [6]. La mayoría de los catalizadores empleados, en la actualidad, son catalizadores heterogéneos formados por una mezcla de dos o más óxidos metálicos, de los cuales al menos uno de ellos no se puede reducir en presencia de hidrógeno y CO₂, de tal modo que se alcanza una estructura Metal/Óxido, que permite una doble funcionalidad. Mientras que el metal ofrece la capacidad para hidrogenar, el óxido aporta vacantes de oxígeno donde adsorber el CO₂, siendo estas vacantes útiles en el transcurso de la reacción por dar lugar a una movilidad electrónica mejorada, que aumenta el rendimiento catalítico al modular la selectividad. Entre las fases activas más usadas se encuentran metales de transición (Cu, In₂O₃, Fe₂O₃) y metales nobles (Rh, Pt, Pd), soportados sobre diferentes soportes inorgánicos, entre los que destacan el Al₂O₃ y el ZrO₂ [7].

En concreto, a escala comercial, el catalizador más empleado es el Cu/ZnO/Al₂O₃ con una relación másica de 60/30/10, donde cada uno de los componentes desempeñan una función específica. En este sistema, el cobre en estado metálico es la especie más activa en la reacción de hidrogenación de CO₂, la alúmina actúa como soporte, y el ZnO se introduce porque favorece la dispersión del Cu, así como su estabilidad, al evitar su lixiviado y sinterización. El ZnO también actúa como promotor, evitando que el cobre catalice la reacción de RWGS, lo que disminuiría la selectividad a metanol [8].

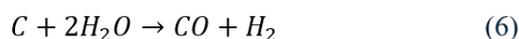
Este sistema catalítico presenta ciertos inconvenientes, como la desaluminización de la alumina en presencia de agua, que se obtiene como

subproducto, la sinterización del cobre superficial y la deposición de coque. Para mejorar la eficiencia del catalizador se ha estudiado el empleo de ciertos promotores, como el bario, potasio y cerio, que favorecen la selectividad hacia metanol [9]. Por ejemplo, se ha visto que el uso del bario como promotor en un catalizador CZA aumentaba la selectividad a metanol desde un 46.6 % hasta un 62.2 %, gracias a que el bario modulaba la dispersión del cobre [10- 11]. Además de la adición de promotores, también se han realizado numerosos estudios centrados en el cambio del soporte para mejorar el rendimiento del proceso, sustituyendo la alúmina por SiO₂, TiO₂, ZrO₂, ZnO y CeO₂ como soportes, con objeto de incrementar la movilidad electrónica a través de las vacantes de oxígeno [12-13]. Otro de los desafíos más importantes es la sustitución del soporte del catalizador de carácter inorgánico, por un soporte más sostenible y/o renovable, como pueden ser algunos materiales de carbono.

1.2. Catalizadores basados en materiales de carbono

Los catalizadores basados en materiales carbonosos pueden ser una alternativa muy interesante debido a su gran estabilidad en presencia de agua, comparado con la Al₂O₃ [12-13]. Además, su elevado desarrollo poroso permite una dispersión más efectiva de las fases activas. Por otro lado, se puede modificar su química superficial introduciendo grupos funcionales específicos o heteroátomos (N, P) que generen vacantes de oxígeno en la superficie del soporte para mejorar la activación del CO₂, al tiempo que es posible modificar las propiedades electrónicas de la superficie mejorando la interacción entre el soporte y las especies metálicas [14]. A pesar de todas estas ventajas, la más destacable en términos medioambientales, es la posibilidad de obtenerlos a partir de residuos biomásicos, lo que reduce el impacto ambiental y el coste de su obtención.

Sin embargo, su principal desventaja radica en que durante la reacción de hidrogenación de CO₂, el H₂ siempre está presente como reactivo, simultáneamente con el H₂O, que es el principal subproducto de la reacción. Tanto el CO₂ como el H₂O y el H₂ podrían gasificar los soportes carbonosos mediante:



Las reacciones de gasificación (6, 7) están favorecidas a altas temperaturas (700-1000 oC), mientras que la reacción de metanación (5) se produce preferentemente a temperaturas menores. Sin embargo, en los rangos de temperatura y presión donde se lleva a cabo la síntesis de metanol, no cabe esperar una contribución significativa de estas reacciones.

Entre los principales tipos de materiales de carbono empleados en la reacción de hidrogenación del CO_2 se encuentran los nanomateriales altamente ordenados como nanotubos (CNT) y nanofibras de carbono (CNF). Se ha estudiado, por ejemplo, el efecto de la cantidad de ZnO en un catalizador Cu-ZrO₂/CNF. Algunos autores han encontrado que en ausencia de ZnO la conversión de CO_2 es más alta (14 %), pero la selectividad disminuye hasta el 78 %, a 240 °C y 20 bar. Estos autores han observado un óptimo de la selectividad a metanol de 92 % con la adición de un 3 % wt de ZnO, para una conversión de CO_2 del 9 % [15]. Otro sistema catalítico basado en metales nobles sería el Pd-Zn/CNT, que a 240 °C y presión de 50 bar presenta una conversión de CO_2 del 7.7 % y una selectividad a metanol entorno al 99 %. En este trabajo se analizó la influencia del tipo de material de carbono y se observó que la conversión de CO_2 de los sistemas catalíticos que usan CNT y CNF, como soportes, era superior a la de un catalizador que usa un carbón activado (AC), alcanzándose en este último caso un 6.4 % de conversión, con una selectividad a metanol entorno al 96 %. En ambos casos, el comportamiento catalítico fue superior al catalizador Pd-Zn/Al₂O₃, que presentó resultados inferiores de conversión (5 %) y selectividad a metanol (92.1 %) [16], bajo las condiciones estudiadas.

Entre los materiales grafénicos, la presencia de grupos oxigenados en el óxido de grafeno (GO), y la alta movilidad electrónica y accesibilidad superficial de los grafenos de bajo número de capas (FLG), convierte a ambos materiales carbonosos en soportes prometedores para esta reacción [11]. Yu Jua Fan et al., mostraron que el catalizador Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃/rGO (CZZA/rGO) permitía alcanzar una selectividad a metanol de 11.6 % en comparación con el CZZA que proporciona un 9.8 % con conversiones del 14.7 % y 13.2 % respectivamente. [12]. Liu Zhen-Juan et al., mostraron que el catalizador CZA permitía alcanzar una selectividad a metanol de 55.7 % y conversión del CO_2 del 8.5 %, mientras que adicionando nanoláminas de grafeno se obtendría una conversión y selectividad a metanol mayor. Se alcanzan un óptimo de conversión 14.6 % y selectividad de 62.3 % con el catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃/ 10% nanoláminas de grafeno (CZA/10G) [17].

2. Objetivos

En este trabajo se estudia el aprovechamiento de un coproducto, como es la lignina, para la preparación de materiales carbonosos de morfología fibrilar, que se usan como soporte catalítico de fases activas de Cu y ZnO, estudiando su comportamiento como catalizadores de la hidrogenación de CO_2 a metanol.

3. Metodología experimental

En base a los resultados previamente mencionados, en este trabajo se estudia la preparación de fibras de carbono, mediante el electrohilado de disoluciones de lignina, que se usan como soporte catalítico de fases

activas de Cu y ZnO, estudiando su comportamiento como catalizadores de la hidrogenación de CO_2 a metanol. Se han empleado dos ligninas de tipo organosolv, denominadas en este trabajo como AST (extraída con ácido acético) y FRA (extraída con etanol). Se ha estudiado el efecto del tipo de metodología empleada para incorporar las fases activas a la matriz carbonosa. Por un lado, se han preparado fibras de lignina con los precursores de las fases activas dispersas en su estructura, en un solo paso, mediante el electrohilado de disoluciones de lignina/precursores de fases activas, de modo que tras la estabilización y carbonización de estos materiales se obtengan fibras de carbono que contienen las fases activas. Por otro lado, se han preparado fibras de lignina, que han sido estabilizadas y carbonizadas, a las que se le han incorporado los precursores de las fases activas mediante impregnación húmeda, obteniéndose tras el proceso de carbonización fibras de carbono dopadas con las fases metálicas. Finalmente, se estudió su comportamiento catalítico en términos de conversión y distribución de productos bajo unas condiciones de reacción predefinidas (relación molar $\text{H}_2/\text{CO}_2= 3/1$, temperatura de reacción 220-340 oC, presión total= 30 bar y caudal total, FT =75 ml/min).

3.1. Preparación y morfología de fibras de carbono

La preparación de las fibras de carbono se ha realizado usando la técnica de electrohilado. Esta metodología permite controlar la morfología, porosidad y la química superficial de las fibras, mediante la combinación de condiciones de operación y características de la disolución [18]. Esta técnica requiere la preparación de una disolución polimérica de elevada concentración en un disolvente volátil, hasta obtener una viscosidad y conductividad eléctrica adecuadas.

Dado que la lignina AST es soluble en ácido acético y la lignina FRA en etanol, se emplarán estos disolventes para cada una de las ligninas, con una relación másica lignina/disolvente, 1/2.5 y 1/1, respectivamente. Además, la lignina AST presenta un menor peso molecular y una mayor polidispersidad en su estructura en comparación con FRA. Por ello, ha sido necesario emplear un 20 % de acetato de celulosa respecto a la lignina, como aglomerante, para mejorar las propiedades reológicas de la solución y permitir su electrohilado. En el proceso de electrohilado se ha empleado una configuración coaxial del equipo para evitar problemas asociados al secado de la solución, donde la disolución preparada se impulsa a través del capilar interno mientras que por la aguja externa se bombea disolvente. Un esquema de la instalación usada para la preparación de las fibras de lignina se muestra en la Figura 2A.

Una vez obtenidas las fibras de lignina, es necesario someterlas a un proceso previo de estabilización oxidativa en aire a baja velocidad de calentamiento y hasta 200 °C, donde se generan enlaces éter que entrecruzan las cadenas poliméricas de la lignina,

para aumentar la temperatura de transición vítrea de la lignina y evitar su fusión durante la carbonización posterior de las fibras [18]. Tras la estabilización, la carbonización se llevó a cabo a 900 °C para las fibras con lignina AST y a 500 °C para las fibras con lignina FRA. En la Figura 2b se muestran diferentes fotografías de cada etapa del proceso de

preparación de las fibras de carbono, así como una micrografía, obtenida por microscopía electrónica de barrido, de las fibras de carbono finales. Tras los tratamientos térmicos se observa que las fibras se van oscureciendo y se produce una reducción de su tamaño. El diámetro de las fibras de carbono obtenidas se encuentra entre 0.3 y 1 µm.

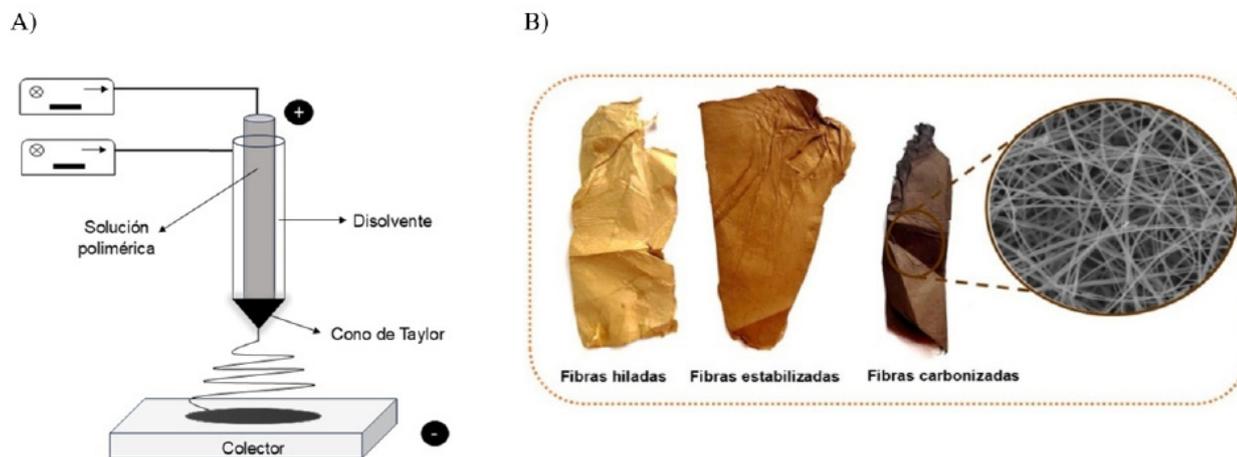


Figura 2. A) Esquema del equipo de electrohilado y B) Evolución de las fibras de lignina desde el proceso de electrohilado seguido de las distintas etapas de tratamiento térmico, estabilización termooxidativa y carbonización.

Figure 2. A) Configuration of the electrospinning process and B) Evolution of the lignin fibres from the electrospinning process followed by the different stages of heat treatment, thermo-oxidative stabilisation and carbonisation.

3.2. Preparación y propiedades superficiales de los catalizadores

Una vez optimizada la preparación de las fibras de carbono, se estudia la adición de los metales a través de distintos métodos. Se comenzó preparando fibras de carbono con las fases activas Cu/ZnO partiendo de disoluciones de lignina/precursores fases activas. Para ello, sobre las disoluciones previamente mencionadas, se añadieron sales de los metales correspondientes (Cu y Zn) con una relación másica de Cu/ZnO de 3:2, en cantidades calculadas para obtener cargas cercanas al 25% en el catalizador final. En el caso de la lignina AST, se emplearon las sales acetato de cobre y acetato de zinc mientras que para la lignina FRA se empleó nitrato de cobre y nitrato de zinc. Se emplearon voltajes de 16 kV y 26 kV y caudales de 1 y 1.8 mL/h para las ligninas FRA y AST y caudales de disolvente de 0.3 y 0.5 mL/h, respectivamente. Las fibras se estabilizan siguiendo el mismo protocolo descrito en la sección 5.1, para posteriormente carbonizarse a 400 °C.

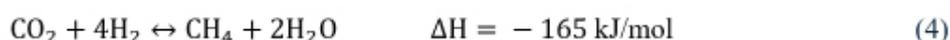
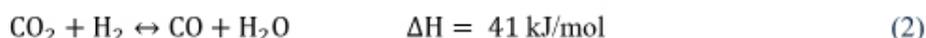
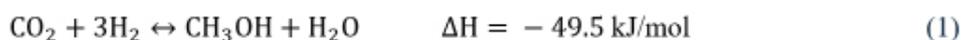
Por otro lado, se produjeron catalizadores mediante impregnación húmeda sobre las fibras de carbono preparadas en la sección 5.1. Se preparó una disolución concentrada de nitrato de Cu y Zn, con relación másica Cu/ZnO de 3:2, para obtener una carga final teórica en la fibra de carbono del 25 %

wt. El exceso de agua se elimina llevando las fibras húmedas a sequedad a 80 °C. Una vez soportados los metales se les realiza un tratamiento térmico de carbonización a 400 °C. La nomenclatura usada para los catalizadores fibrilares preparados, será FCX_Z, donde FC hace referencia a que son fibras de carbono, X representa el precursor de lignina utilizado, A en caso de AST, F en caso de FRA y Z corresponde a la técnica por la que se han obtenido, donde IH hace referencia a la técnica de impregnación húmeda y E representa el proceso de electrohilado simultáneo de la disolución de lignina y precursores de las fases activas. Un ejemplo de esta nomenclatura sería FCA_E, es decir, fibras de carbono obtenidas a partir del electrohilado directo de la lignina AST junto con las fases activas.

4. Resultados y discusión

4.1. Estudio termodinámico

Diferentes autores han comprobado que el CO₂ puede sustituir parcialmente al CO como fuente de obtención de metanol, ya que la mezcla de gas de síntesis con CO₂ se traduce en mayores velocidades de reacción. Las reacciones implicadas teniendo en cuenta una alimentación que contenga ambos gases e hidrógeno son las siguientes:



Aunque es posible una reacción directa de conversión del CO_2 a metanol (1), existe una vía indirecta a través del desplazamiento inverso de la reacción de *water gas shift* (WGS, 2), seguida de la hidrogenación del CO (3). La presencia de la reacción de WGS implica que ningún catalizador sea 100 % selectivo a la producción de metanol, produciéndose CO como subproducto. Debido a que la conversión de CO_2 ronda el 25 %, es habitual operar a escala industrial con reactores con recirculación. La producción de metano también es termodinámicamente posible a partir de CO o CO_2 , acorde con la reacción (4) [5].

En cuanto a la composición del gas de alimentación, el empleo de una mezcla de gases $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ favorece mayores rendimientos a metanol en el equilibrio respecto a la mezcla CO_2/H_2 en el rango de temperaturas de 220 a 290 °C. Con el propósito de lograr un ciclo neutro en carbono, se ha llevado

a cabo un estudio termodinámico realizado en Aspen Plus donde la alimentación de entrada será una mezcla de H_2/CO_2 debido a que dicho CO_2 es considerado proveniente de la gasificación de biomasa. En este estudio se ha analizado el efecto de la temperatura (220-360 °C) y la presión (10-100 bar) de reacción, manteniendo constante la relación H_2/CO_2 : 3/1. La Figura 1 muestra la conversión de CO_2 y el rendimiento a CH_3OH y CO a las diferentes condiciones de operación. Se puede observar como la producción de metanol frente a CO se ve favorecida a bajas temperaturas para una presión constante, debido a la exotermicidad de las reacciones (1) y (3). Además, cuanto mayor es la presión, mayor es la conversión de CO_2 , ya que estas reacciones llevan asociadas una disminución del número de moles, mientras que la reacción RWGS no cambia el número de moles gaseosos en el reactor [6].

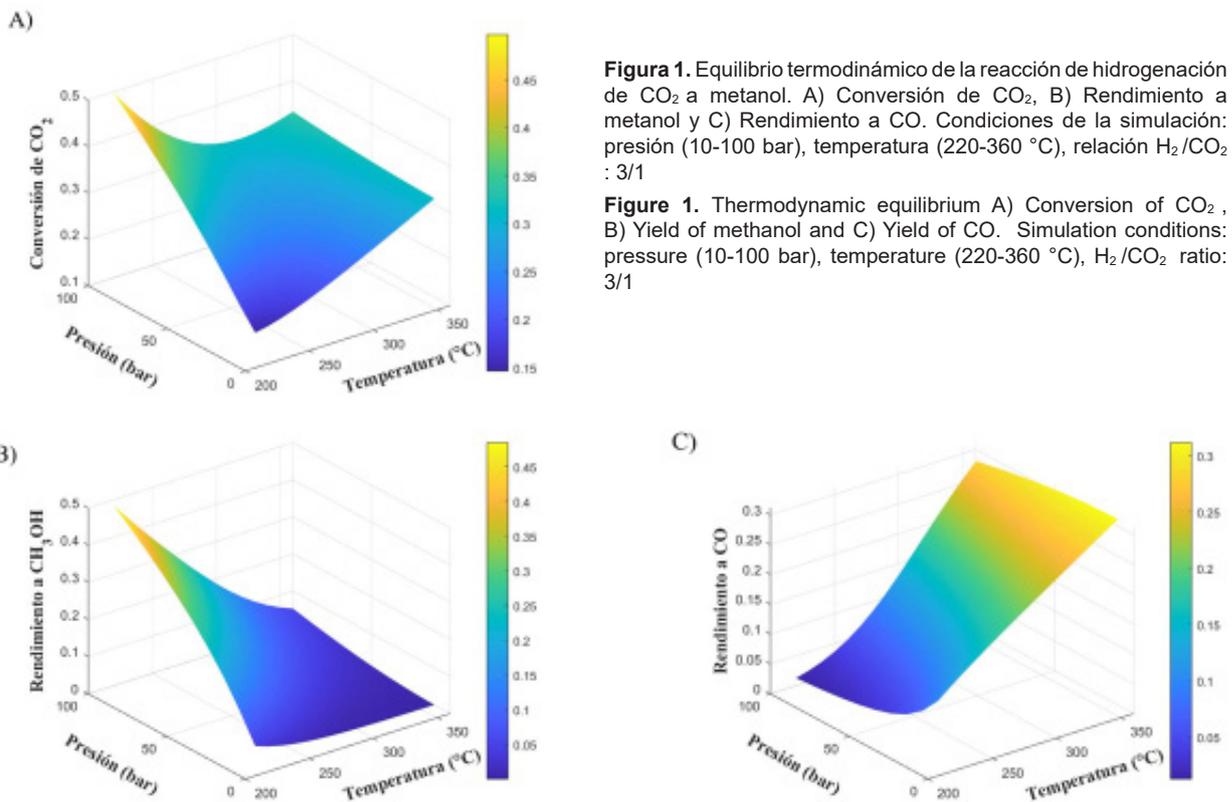


Figura 1. Equilibrio termodinámico de la reacción de hidrogenación de CO_2 a metanol. A) Conversión de CO_2 , B) Rendimiento a metanol y C) Rendimiento a CO. Condiciones de la simulación: presión (10-100 bar), temperatura (220-360 °C), relación H_2/CO_2 : 3/1

Figure 1. Thermodynamic equilibrium A) Conversion of CO_2 , B) Yield of methanol and C) Yield of CO. Simulation conditions: pressure (10-100 bar), temperature (220-360 °C), H_2/CO_2 ratio: 3/1

4.2. Preparación y caracterización de los catalizadores

La Tabla 1 recoge las principales propiedades superficiales de los catalizadores. Se observa una clara diferencia en la porosidad dependiendo del método de preparación. Las fibras FCF presentan un mayor desarrollo poroso (497 m^2/g) que disminuye tras cargar la fase activa, sin embargo, la FCA presenta un menor desarrollo poroso (10 m^2/g) que tras la impregnación aumenta debido a la gasificación por las sales precursoras de las fases metálicas. Por el contrario, las fibras FCA_E y FCF_E muestran un menor desarrollo poroso debido a la presencia de los metales ocluidos dentro de la estructura carbonosa

limitando la cantidad de fase activa superficial. Comparando las dos ligninas utilizadas, la lignina F muestra un mayor desarrollo poroso en sus catalizadores a la vez que una estructura más abierta que la lignina A ($V_{\text{microporo}}^{\text{N}_2} / V_{\text{microporo}}^{\text{CO}_2}$). Por otro lado, aunque la cantidad teórica de metales incorporados es de aproximadamente 25 %wt, los valores obtenidos por XPS indican una cantidad notablemente menor. A pesar de esta reducción, se mantiene la relación 3:2 entre Cu y Zn, lo que sugiere que el resto de los metales no detectados se encuentran ocultos dentro de la estructura carbonosa, sin acceso directo en la superficie del material.

Tabla 1. Propiedades texturales y contenido en Cu y Zn superficial de los distintos catalizadores preparados
Table 1. Textural properties and surface Cu and Zn content of the different catalysts

Catalizador	Adsorción-Desorción de N ₂ (-196 °C) y Adsorción de CO ₂ (0 °C)			XPS (% wt)	
	A _{BET} ^{N₂} (m ² /g)	V _{DR} ^{N₂} (cm ³ /g)	V _{DR} ^{CO₂} (cm ³ /g)	Cu	Zn
FCA_E	6	< 0.01	0.09	4.1	3.1
FCF_E	9	< 0.01	0.14	22.0	12.0
FCA_IH	108	0.16	0.20	6.4	4.2
FCF_IH	279	0.10	0.16	4.7	2.9

4.3. Evaluación de los catalizadores en la reacción de hidrogenación de CO₂ a metanol

La reacción de hidrogenación de CO₂ ha sido estudiada en un reactor de lecho fijo a presión, donde se introducen 400 mg del catalizador. La composición volumétrica de los gases de alimentación CO₂/H₂/N₂ es de 1/3/1. Previo a la reacción, se realiza la reducción in situ del catalizador a una temperatura de 300 °C durante 4 horas. La reacción se lleva a cabo a 30 bar, variando la temperatura de 220 °C hasta 340 °C, manteniendo cada temperatura hasta alcanzar estado estacionario.

En la Figura 3 se muestra la conversión de CO₂ y selectividad a metanol obtenida para cada catalizador. En términos generales, se observa que el catalizador FCA_E no es activo en la reacción. Esto puede ser debido a que la fase activa se encuentre en la parte más interna de las fibras de carbono, siendo inaccesible debido al bajo volumen de poros que presenta (0.09 m³/g). Al usar la lignina FRA en la preparación de fibras, muestra FCF_E, se aumenta el volumen de poros (0.14 m³/g), estando más accesible la fase activa, lo que conlleva mayores conversiones de CO₂ y selectividades hacia metanol de hasta 80% a 220 °C. Para los catalizadores en los que la fase activa se ha incorporado por impregnación húmeda, FCF_IH y FCA_IH, se observa un aumento de la conversión. El aumento de la actividad de estos catalizadores está relacionado con la accesibilidad de las fases activas, al quedar estas en la parte más superficial del catalizador. En todos los catalizadores, la conversión de CO₂ aumenta con la temperatura, alcanzando el máximo para una temperatura de reacción de 340 °C. Sin embargo, la selectividad a metanol decae notablemente con la temperatura, desde un 80% a 220 °C hasta un 2% a los 340 °C para el catalizador FCF_E, como se observa en la Figura 3.B.

Por tanto, en resumen, se han preparado catalizadores fibrilares derivados de biomasa residual, que contienen cobre y zinc, siendo el catalizador FCF_E, el que presenta la mayor dispersión de la fase activa. Además, todos los catalizadores preparados son activos en la reacción de hidrogenación de CO₂ excepto el catalizador FCA_E que no muestra conversión de CO₂ debido a la baja porosidad que muestra, además de la baja cantidad de fases activa que tiene superficialmente. El catalizador más activo es el catalizador FCA_IH y

también es el que presenta un mayor rendimiento a metanol (3.8 %), alcanzando su máximo a 260 °C en las condiciones estudiadas.

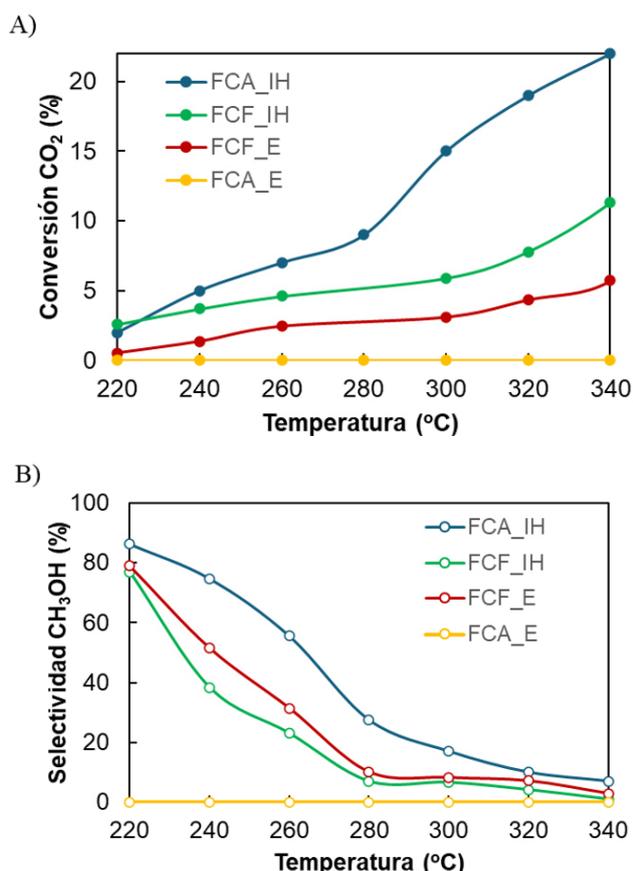


Figura 3. A) Conversión de CO₂ y B) Selectividad a metanol para los distintos tipos de catalizadores.

Figure 3. A) CO₂ conversion and B) Selectivity to methanol for the different types of catalysts.

Agradecimientos

Los autores agradecen al MCIN PID2022-140844OB-I00 y al MCIN y a la UE "NextGenerationRU/PRTR (MCIN/AEI/10.13039/50110001103) y (TED2021-131324B-C21). R.J.G agradece a MCIN la concesión del contrato predoctoral PRE2022-00329.

Bibliografía

- [1] Beck A, Newton MA, van de Water LGA, van Bokhoven JA. The Enigma of Methanol Synthesis by Cu/ZnO/Al₂O₃-Based Catalysts. *Chemical Reviews*, American Chemical Society, 2024; 124(8): 4543–4678.
- [2] IMARC Group. Mercado del metanol: Tendencias mundiales de la industria, cuota, tamaño, crecimiento, oportunidad y previsión 2024-2032; 2024.
- [3] Goepfert A, Czaun M, Jones J, Surya Prakash G, Olah G. Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products-closing the loop. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, 2014; 43(23): 7995–8048.
- [4] Cui X, Kær SK, Nielsen M. Energy analysis and surrogate modeling for the green methanol production under dynamic operating conditions. *Fuel*, 2022; 307: 121924.
- [5] Olah GA, Goepfert A, Prakash GKS. Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons. *The Journal of Organic Chemistry*, 2009; 74(2):487–98.
- [6] Ra E, Kim K, Kim E, Lee H, An K, Lee J. Recycling Carbon Dioxide through Catalytic Hydrogenation: Recent Key Developments and Perspectives. *American Carbon Society Catalysis*, 2020; 10(19):11318–45.
- [7] Ghosh S, Sebastian J, Olsson L, Creaser D. Experimental and kinetic modeling studies of methanol synthesis from CO₂ hydrogenation using In₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 2021; 416:129120.
- [8] Baltes C, Vukojević S, Schüth F. Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis. *Journal of Catalysis*, 2008; 258(2):334–44.
- [9] Bansode A, Tidona B, Von Rohr P, Urakawa A. Impact of K and Ba promoters on CO₂ hydrogenation over Cu/Al₂O₃ catalysts at high pressure. *Catalysis Science & Technology*, 2013;3: 767–78.
- [10] Furimsky E. CO₂ hydrogenation to methanol and methane over carbon-supported catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020; 59(35):15393–423.
- [11] Fan Y, Wu S. A graphene-supported copper-based catalyst for the hydrogenation of carbon dioxide to form methanol. *Journal of CO₂ Utilization*, 2016; 16:150–6.
- [12] Zhu J, Su Y, Chai J, Muravev V, Kosinov N, Hensen EJM. Mechanism and Nature of Active Sites for Methanol Synthesis from CO/CO₂ on Cu/CeO₂. *American Chemical Society Catalysis*. 2020; 10(19):11532–44.
- [13] Chang K, Wang T, Chen J. Hydrogenation of CO₂ to methanol over CuCeTiO_x catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017; 206:704–11.
- [14] Furimsky E. Carbons and Carbon-Supported Catalysts in Hydroprocessing. *Royal Society of Chemistry*, 2008; 1-174.
- [15] Din I, Shaharun M, Naeem A, Tasleem S, Ahmad P. Revalorization of CO₂ for methanol production via ZnO promoted carbon nanofibers based Cu-ZrO₂ catalytic hydrogenation. *Journal of Energy Chemistry*, 2019; 39:68–76.
- [16] Liang XL, Dong X, Lin GD, Zhang H. Carbon nanotube-supported Pd-ZnO catalyst for hydrogenation of CO₂ to methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009; 88(3-4):315–22.
- [17] Liu, Z.-J., Tang, X.-J., Xu, S., & Wang, X.-L. (2014). Synthesis and Catalytic Performance of Graphene Modified CuO-ZnO-Al₂O₃ for CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Journal of Nanomaterials*, 2014;2014.
- [18] García-Mateos FJ, Ruiz-Rosas R, Rosas JM, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T. Controlling the composition, morphology, porosity, and surface chemistry of lignin-based electrospun carbon materials. *Frontiers in Materials*, 2019; 6.