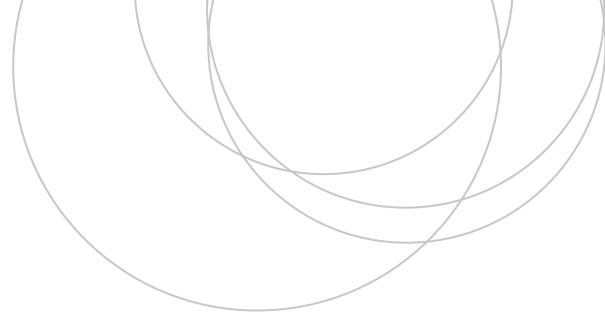




Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

ZIENTZIA  
ETA TEKNOLOGIA  
FAKULTATEA  
FACULTAD  
DE CIENCIA  
Y TECNOLOGÍA



Trabajo Fin de Grado  
Grado en Ingeniería Química

# PRODUCCIÓN DE GASOLINA DESDE CO<sub>2</sub> EN UNA ETAPA

## ESTUDIO DEL CATALIZADOR ÁCIDO

Autor/a:  
Naroa Esteban Elorza  
Director/a:  
Dra. Ainara Ateka Bilbao  
Codirector/a:  
Ander Portillo Bazaco

Leioa, 22 de junio de 2023

## ÍNDICE

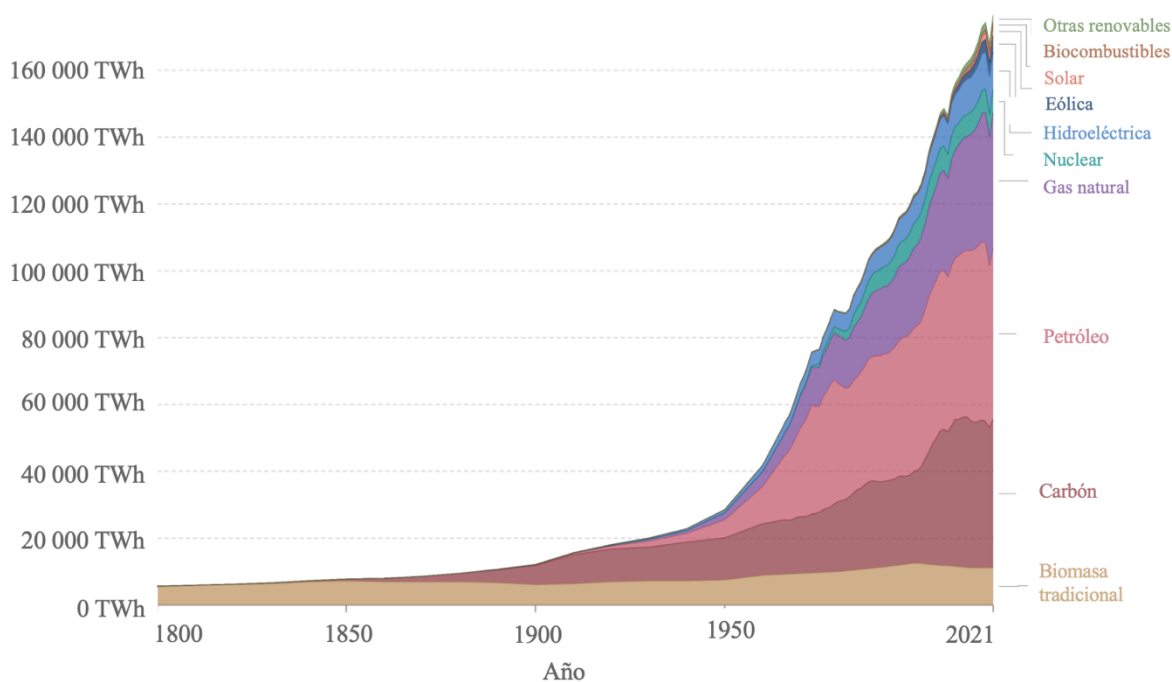
1.INTRODUCCIÓN .....	1
1.1.CAMBIO CLIMÁTICO .....	1
1.2.EMISIONES DE CO <sub>2</sub> .....	2
1.3.CAPTURA, ALMACENAMIENTO Y UTILIZACIÓN DE CO <sub>2</sub> .....	5
1.3.1.Procesos de captura.....	6
1.3.2.Procesos de almacenamiento y utilización .....	8
1.4.VALORIZACIÓN DE CO <sub>2</sub> PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS .....	9
1.4.1.Síntesis de Fischer-Tropsch (FT) modificada.....	10
1.4.2.Síntesis con oxigenados como intermedios .....	11
2.OBJETIVOS .....	15
3.METODOLOGÍA .....	16
3.1.SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES .....	16
3.2.CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES .....	17
3.2.1.Propiedades estructurales.....	17
3.2.2.Propiedades texturales .....	17
3.2.3.Propiedades ácidas.....	19
3.3.EQUIPO DE REACCIÓN .....	20
3.4.CONDICIONES DE OPERACIÓN .....	23
3.5.ÍNDICES DE REACCIÓN .....	23
4.RESULTADOS.....	25
4.1.CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	25
4.1.1.Adsorción-desorción N <sub>2</sub> .....	25
4.1.2.Acidez total y distribución fuerza ácida.....	26
4.1.3.Difracción de Rayos X.....	28
4.2.EVALUACIÓN CATALÍTICA .....	29
4.2.1.Efecto de la acidez .....	36
4.2.2.Efecto de la incorporación de zinc.....	39
5.CONCLUSIONES.....	42
6.NOMENCLATURA .....	44
7.BIBLIOGRAFÍA .....	47

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. CAMBIO CLIMÁTICO

La energía es fundamental para el progreso económico y el desarrollo social. Durante las últimas décadas, el uso de energía en todo el mundo se ha duplicado, lo que ha contribuido significativamente al crecimiento económico y a la mejora de la calidad de vida (Wu et al., 2017). Sin embargo, como consecuencia del crecimiento demográfico e industrial, también ha aumentado el consumo, lo que ha provocado un aumento de los residuos y contaminantes, extendiéndose a una variedad de problemas ambientales.

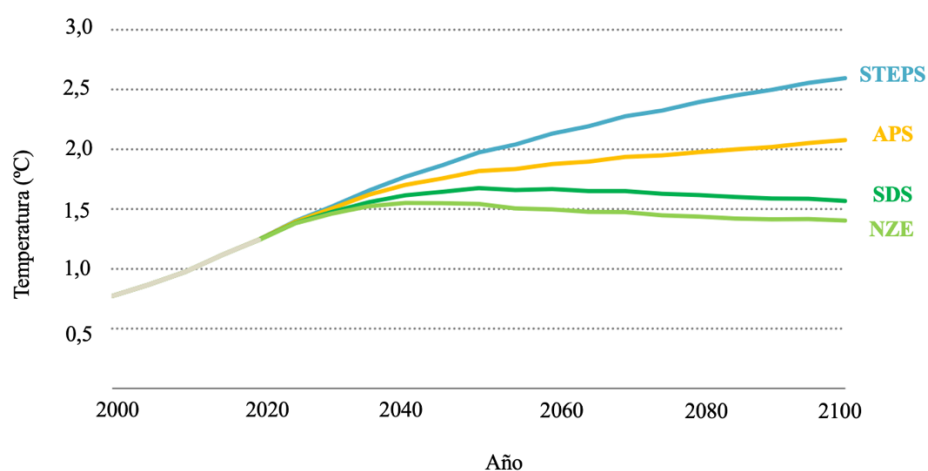
Aunque las energías renovables están aportando cada vez más en el *mix* energético, la mayoría de la energía que se utiliza actualmente en todo el mundo se deriva de los combustibles fósiles (Figura 1), como el petróleo crudo, el gas natural y el carbón, que también se consideran los principales contribuyentes de las emisiones de gases de efecto invernadero (Gregory, 2021). Como vínculo clave entre los tres pilares de la economía, la sociedad y el medio ambiente en el desarrollo sostenible, el uso responsable de la energía se ha convertido en el desafío más crítico del mundo actual (Jones et al., 2016; Wu et al., 2017).



**Figura 1.** Consumo mundial de energía primaria por tipo de fuente (Ritchie et al., 2022b).

La emisión masiva de gases de efecto invernadero por actividades de origen humano (emisiones antropogénicas) ha incrementado paulatinamente el efecto invernadero y con ello el cambio climático, hasta convertirlo en uno de los principales problemas a los que la humanidad se enfrenta a corto y medio plazo. En respuesta al cambio climático, se propone el escenario de cero emisiones netas (*Net Zero Emissions*, NZE) para el 2050, el cual está vinculado con el compromiso internacional del Acuerdo de París de 2015 (Fankhauser et al., 2021). Allí se fijó el objetivo de mantener el calentamiento por debajo de 2 °C con respecto a la era preindustrial, dejando a sus partes que definan sus propias rutas de emisiones para garantizar un estado global de cero emisiones netas.

La Figura 2 muestra la evolución del aumento global de la temperatura media de la superficie en cuatro posibles escenarios descritos por el informe *World Energy Outlook 2021* (IEA, 2021). El Escenario de Políticas Declaradas (*Stated Policies Scenario*, STEPS) refleja la configuración actual de las políticas energéticas que están en vigor, el Escenario de Compromisos Anunciados (*Announced Pledges Scenario*, APS) asume que todos los compromisos climáticos anunciados por los gobiernos se cumplirán en su totalidad y el ya citado NZE, establece una senda, difícil pero alcanzable, para que en 2050 las emisiones netas de CO<sub>2</sub> del sector energético mundial sean cero. También incluye el Escenario de Desarrollo Sostenible (*Sustainable Development Scenario*, SDS) que, al igual que el NZE, logra cumplir los principales ODS de Naciones Unidas relacionados con la energía, así como alcanzar cero emisiones netas globalmente en 2070.



**Figura 2.** Evolución del aumento global de la temperatura media de la superficie en los escenarios del WEO-2021 (IEA, 2021).

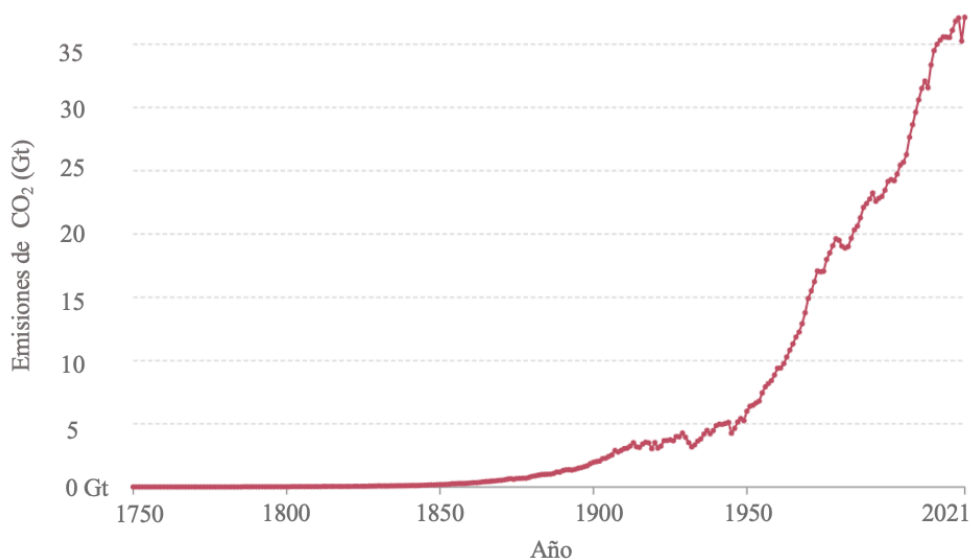
El objetivo de evitar aumentos significativos en la temperatura media de la superficie conlleva importantes desafíos tecnológicos, económicos e institucionales para reducir las emisiones globales de gases de efecto invernadero provenientes de la quema de combustibles fósiles para la producción de electricidad y calor mayoritariamente (IPCC, 2015).

## 1.2. EMISIONES DE CO<sub>2</sub>

El CO<sub>2</sub> es, junto con el vapor de agua, el producto de la combustión completa de materia orgánica. Por lo tanto, la utilización masiva de combustibles fósiles como fuente de energía primaria ha acelerado la emisión a la atmósfera de este compuesto tan estable, convirtiéndolo en el más abundante de los gases responsables del efecto invernadero (alrededor del 77%) (Rahman et al., 2017).

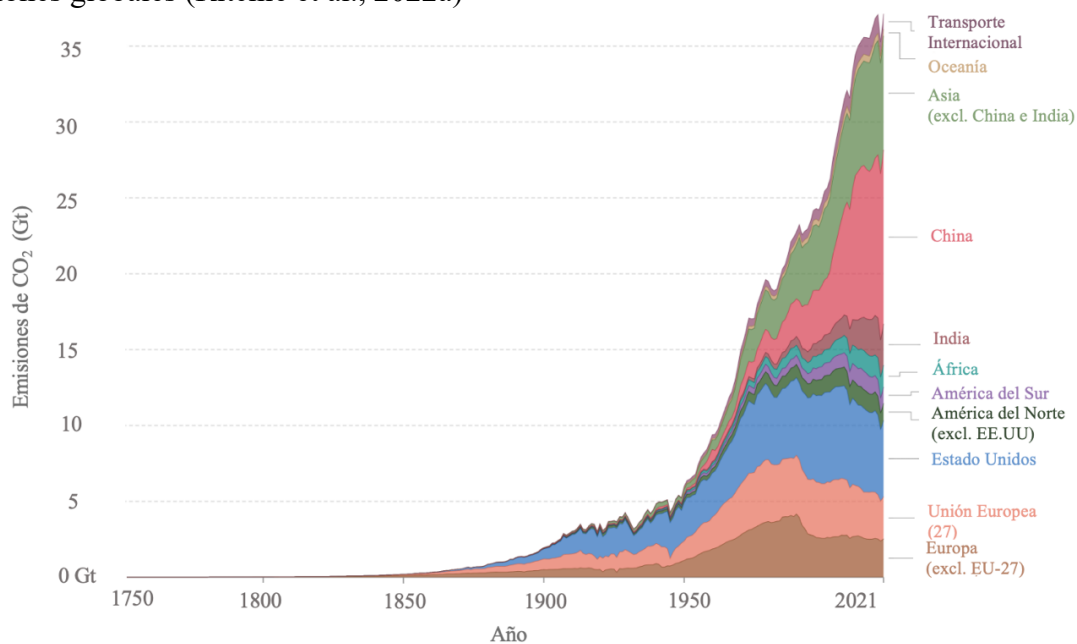
El incremento de las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub> fue relativamente lento hasta mediados del siglo XX (Figura 3), donde comenzó a aumentar exponencialmente. De hecho, para el 1990 las emisiones de 1960 prácticamente se habían multiplicado, alcanzando las 22 Gt de CO<sub>2</sub> cifra alarmante por primera vez en la historia. Las emisiones continuaron en aumento, hasta el 2020, donde cayeron un 4,6% impulsadas por los continuos bloqueos asociados con el COVID-19 que ralentizaron tanto la actividad industrial como el crecimiento económico (Alava et al., 2022). No obstante, a medida que se recupera la actividad económica mundial, las emisiones globales han ido en aumento, hasta superar las 35 Gt de CO<sub>2</sub> anuales, cifra que

continúa en aumento. Así, la concentración de CO<sub>2</sub> ha crecido desde las 280 ppm de CO<sub>2</sub> en 1750 hasta el valor actual de 418,99 ppm (NOAA, 2022)



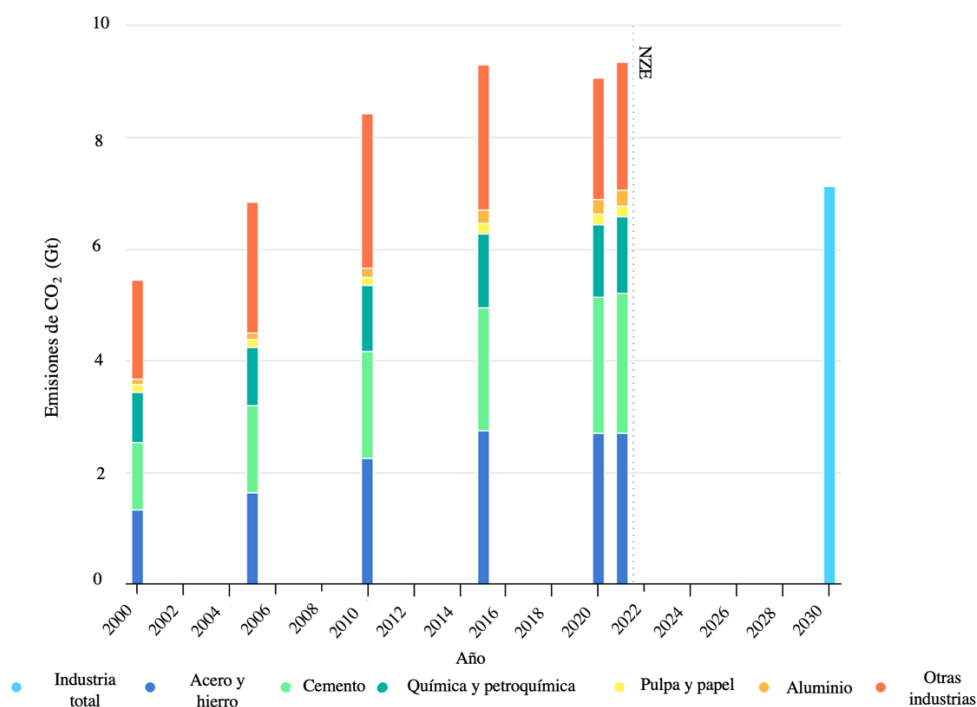
**Figura 3.** Evolución de las emisiones de CO<sub>2</sub> en el periodo 1750-2021 (Ritchie et al., 2022a).

Las emisiones de CO<sub>2</sub> se encuentran desigualmente distribuidas por países y por sectores económicos. En cuanto a su distribución geográfica, aunque durante toda la historia las emisiones globales estaban dominadas por Europa y Estados Unidos, desde la segunda mitad del siglo XX, los países responsables de las mayores emisiones se encuentran en Asia, con China a la cabeza (Figura 4). Esto es debido a que, a partir de la década de los 60, China empleó carbón como materia prima principal para la producción de energía en su desarrollo industrial y actualmente sigue siendo la principal fuente de su *mix* energético (IEA, 2022a). Concretamente, en 2021 las emisiones asiáticas superaron los 21 Gt de CO<sub>2</sub>, el 56% de las emisiones globales (Ritchie et al., 2022a)



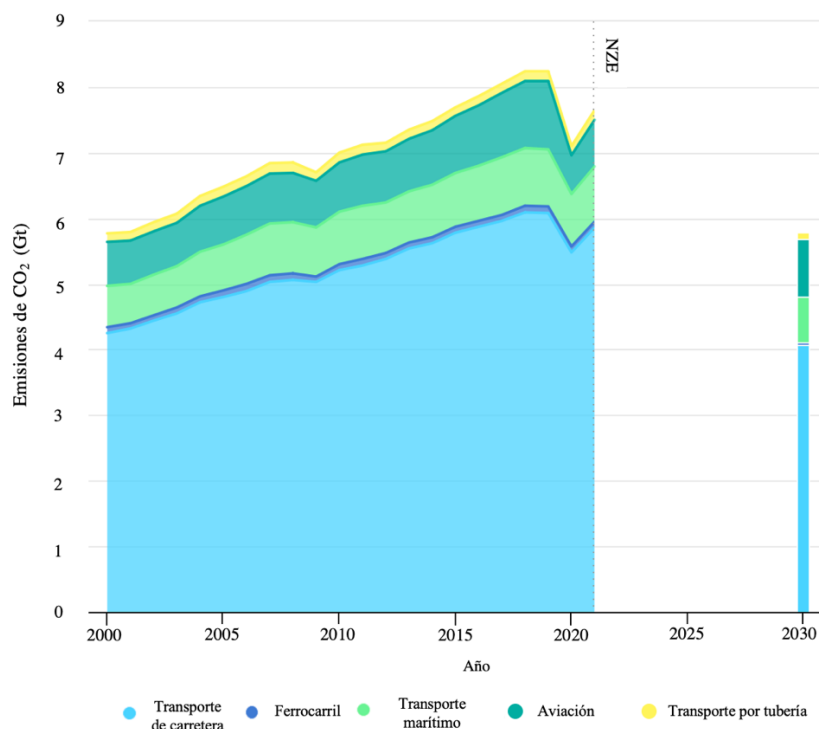
**Figura 4.** Evolución de las emisiones de CO<sub>2</sub> (industriales y de combustibles fósiles) por región (Ritchie et al., 2022a).

Por otro lado, la producción de electricidad y calor son los principales contribuyentes a las emisiones globales, responsables de más de 15 Gt de CO<sub>2</sub> (Ritchie et al., 2022a). El segundo sector emisor de CO<sub>2</sub> es el industrial, con un 40% del consumo global de energía final y satisfaciendo la mayor parte de su demanda mediante los combustibles fósiles, en particular el petróleo y el carbón (IEA, 2022b). Como consecuencia, y unido a la creciente demanda mundial de bienes industriales como el hierro y el acero, el cemento y los productos químicos primarios, las emisiones industriales han aumentado más del 70% desde el año 2000 (Figura 5) y en el escenario APS se prevé un aumento del 10-30% para el 2030, según el subsector (IEA, 2021). No obstante, en el NZE, las emisiones industriales caen hasta alrededor de 7 Gt CO<sub>2</sub> para 2030, a pesar del crecimiento esperado de la producción industrial, por lo que se requieren mejoras en la eficiencia energética, en la adopción de energías renovables y en el desarrollo de procesos de producción bajos en carbono, incluida la captura y el almacenamiento de carbono (IEA, 2022b).



**Figura 5.** Emisiones industriales de CO<sub>2</sub> y previsión del NZE en el periodo 2000-2030 (IEA, 2022b).

Siguiendo a la industria, el transporte es otro de los principales sectores emisores de CO<sub>2</sub>, el cual representó el 37% de las emisiones entre los sectores de uso final en 2021. Si bien fue uno de los sectores más afectados por la pandemia de COVID-19 (Figura 6), las emisiones volvieron a aumentar a medida que aumentaba la demanda y la adopción de combustibles alternativos sigue siendo limitada. Alcanzar la meta de NZE, requiere que las emisiones del sector del transporte caigan alrededor de un 20% para 2030, mediante la electrificación de los vehículos de carretera y la reducción de combustibles de origen fósil (IEA, 2022c).



**Figura 6.** Emisiones de CO<sub>2</sub> generadas en el sector del transporte clasificadas por subsector y previsión del NZE en el periodo 2000-2030 (IEA, 2022c).

Por tanto, con el fin de reducir y valorizar las emisiones de CO<sub>2</sub> para mitigar el cambio climático y el calentamiento global, se propone combinar tres vectores de acción (Ateka et al., 2021): 1) uso más eficiente de la energía; 2) reducir la dependencia del carbono, utilizando combustibles no fósiles y energías renovables para satisfacer la creciente demanda de energía; 3) el desarrollo de tecnologías de captura, almacenamiento y valorización de CO<sub>2</sub> (Ateka et al., 2020).

### 1.3. CAPTURA, ALMACENAMIENTO Y UTILIZACIÓN DE CO<sub>2</sub>

Con el objetivo de reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> procedentes de la combustión, se han desarrollado tecnologías que eviten la emisión de este gas, por medio de su captura y posterior almacenamiento y/o utilización. Para ello, el primer paso es la captación del CO<sub>2</sub> en el origen de las emisiones antes de que sea liberado a la atmósfera (aprovechando su mayor concentración) o mediante captura directa del aire. Luego del secuestro de CO<sub>2</sub> existen dos opciones (Figura 7): i) almacenamiento a largo plazo de CO<sub>2</sub> (*Carbon Capture and Storage, CCS*); y ii) en lugar de tomar el CO<sub>2</sub> como residuo, utilizarlo como materia prima y convertirlo en un producto comercial (*Carbon Capture and Utilization, CCU*).

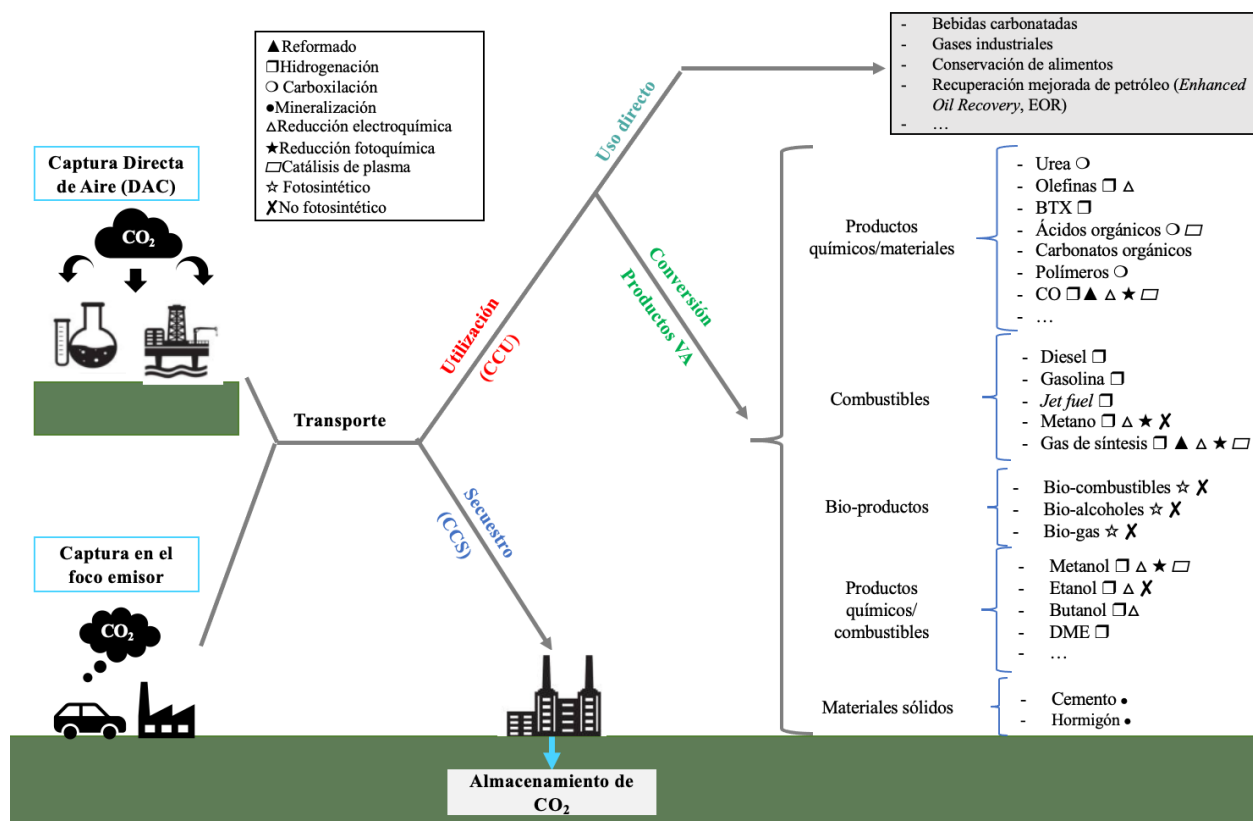


Figura 7. Ciclo del carbono y rutas CCS y CCU (modificado de Sekera et al., 2020 y Kamkeng et al., 2021).

### 1.3.1. Procesos de captura

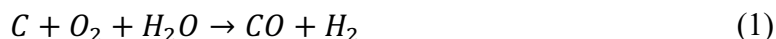
Las tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> pueden clasificarse en función de la posición en la que se desarrolla dentro del proceso al que se aplica: Captura en post-combustión, captura en precombustión y de oxidación.

La captura en post-combustión, es la vía tradicional del tratamiento de contaminantes en procesos industriales y consiste en la separación del CO<sub>2</sub> de los gases de escape tras un proceso de combustión convencional. El gas de combustión pasa a través de un disolvente líquido, un adsorbente sólido, una membrana u otro medio para la separación del CO<sub>2</sub>, siendo la absorción química con aminas la tecnología más desarrollada (Regufe et al., 2021). Sin embargo, la eficiencia del proceso es escasa, debido a la baja concentración de dióxido de carbono en los gases de combustión (~4% en combustión de gas natural y ~8-15% en combustión de carbón) (Kazemifar, 2021).

La captura en precombustión consiste en la gasificación u oxidación parcial del combustible en estado sólido y sometimiento a un proceso de *shift conversion*, con la separación posterior del CO<sub>2</sub> generado. El primer proceso combina el carbón reaccionante con vapor y oxígeno a alta presión y temperatura, obteniendo un combustible gaseoso compuesto principalmente por monóxido de carbono e hidrógeno (1 Ecuación). Después, esta corriente denominada gas de síntesis se convierte en más hidrógeno y dióxido de carbono mediante la reacción *Water Gas Shift* (WGS de sus siglas en inglés), (2 Ecuación) (Regufe et al., 2021). En este caso, la corriente obtenida tiene una concentración de CO<sub>2</sub> superior a la de la post-combustión, disminuyendo así los costes energéticos en la separación. Además, tras la captura, se consigue

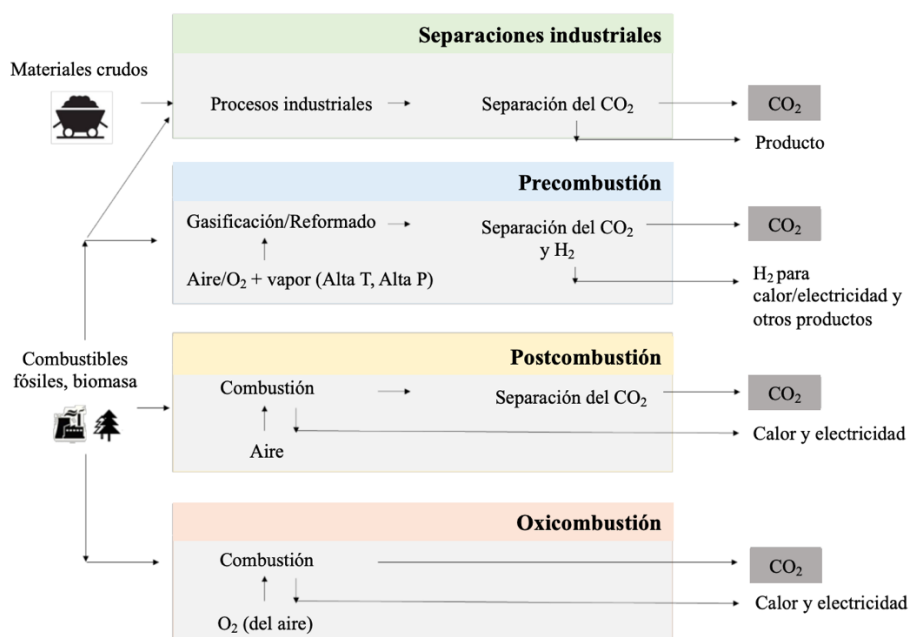


una corriente rica en  $H_2$  empleable en una planta de energía de ciclo combinado para generar electricidad (Folger, 2013).



En la captura de oxidación, se utiliza oxígeno casi puro para la combustión, en lugar de aire, consiguiendo un gas de salida compuesto principalmente por  $CO_2$  y agua en menor medida. Por consiguiente, no se requiere ninguna tecnología para separar el  $CO_2$  y la corriente es directamente secuestrada pudiendo ser recirculada a la cámara de combustión. Este sistema se desarrolló como alternativa al proceso de post-combustión, ya que, al no necesitar métodos de separación, el coste de operación es menor y además se obtienen altos rendimientos de captura de  $CO_2$  (>95%) (Perrin et al., 2014). Aunque se obtuvieron buenos resultados a escala de laboratorio y plantas piloto, actualmente no hay plantas comerciales operativas. Sin embargo, hay un proyecto en Estados Unidos (*Clean Energy Systems Carbon Negative Energy Plant*) en desarrollo temprano que se espera que comience a operar en 2025 (GCCSI, 2022).

Por último, se puede capturar el  $CO_2$  de corrientes en procesos industriales utilizando técnicas similares a las utilizadas en la captura por precombustión. Los ejemplos actuales son la purificación de gas natural y la producción de gas de síntesis para la fabricación de amoníaco, alcoholes y combustibles líquidos sintéticos (IPCC, 2005). La Figura 8 muestra un breve esquema de métodos para la captura de carbono (Regufe et al., 2021).



**Figura 8.** Esquema de métodos de captura de  $CO_2$  (Regufe et al., 2021).

Además de estos métodos de captura en el foco emisor de gases, también se está investigando la captura directa de  $CO_2$  del aire ambiente (*Direct Air Capture*, DAC). Este sistema se puede dividir en tres clases dependiendo del método de separación (Regufe et al., 2021); i) membranas, para separar el  $CO_2$  procedente de los iones de bicarbonato y carbonato del agua marina; ii) los procesos criogénicos, donde el  $CO_2$  se elimina del aire por congelación como subproducto de la separación criogénica de oxígeno; y iii) los sistemas químicos. Dentro de

los sistemas químicos, el proceso más maduro consiste en el tratamiento de aire ambiental con una base líquida fuerte como hidróxido de sodio, formando carbonato de sodio como precipitado. Este carbonato se trata posteriormente con hidróxido cálcico para dar carbonato de calcio  $\text{CaCO}_3$ , que se calcinará para obtener una corriente gaseosa rica en  $\text{CO}_2$  (Gambhir et al., 2019).

La tecnología DAC presenta mayores costes de operación, debido a la baja concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera (400 ppm o 0,04% vol.) en comparación con las corrientes de escape de focos emisores (Kazemifar, 2021). No obstante, su principal ventaja es que puede realizarse en cualquier localización, no solo en plantas químicas o centrales de producción de energía (Gambhir et al., 2019).

### **1.3.2. Procesos de almacenamiento y utilización**

Una vez capturado el  $\text{CO}_2$ , puede ser posteriormente almacenado o utilizado para la producción de diferentes compuestos (Figura 7). Por un lado, la captura y almacenamiento de carbono consiste en la separación y concentración del  $\text{CO}_2$  de los procesos industriales, su presurización y transporte a lugares específicos. El almacenamiento en medios geológicos, usualmente reservorios agotados de petróleo o gas, se considera la opción más viable para el secuestro de  $\text{CO}_2$  a largo plazo (Kazemifar, 2021). Estos yacimientos deben estar situados a más de 850 m de profundidad de la superficie y superpuestos por una o más formaciones impermeables para prevenir la migración ascendente del  $\text{CO}_2$ . Además, deben tener suficiente porosidad y permeabilidad para almacenar grandes cantidades de  $\text{CO}_2$  inyectado como fluido supercrítico o gaseoso (Kazemifar, 2021).

Una de las preocupaciones del secuestro de  $\text{CO}_2$  en los yacimientos geológicos es el impacto medioambiental de la tecnología, ya que dependiendo de la cantidad de fluido y del tiempo durante el cual se almacena, podría causar una acumulación excesiva de presión generando deformaciones geomecánicas. Por lo tanto, esta tecnología debe enfrentar el desafío de verificar que el almacenamiento sostenible a largo plazo sea una posibilidad, así como la resistencia de la comunidad a implementar el método en la zona (Ateka et al., 2020).

Aunque ya se ha comprobado que las tecnologías CCS existentes son técnicamente factibles, no pueden reducir de manera eficiente las concentraciones atmosféricas de  $\text{CO}_2$ . Un informe reciente contó solo 19 instalaciones CCS activas a gran escala con una capacidad de almacenamiento anual de 40 millones de toneladas en todo el mundo, lo que equivale al 0,1% de las emisiones anuales totales de  $\text{CO}_2$  (Kamkeng et al., 2021).

Otra de las dificultades de implementar comercialmente tecnologías CCS son los altos requerimientos energéticos e inversiones económicas que suponen, por lo que, la posibilidad de rentabilizar el  $\text{CO}_2$  capturado mediante la tecnología CCU resulta aún más interesante. Además, la captura y utilización del  $\text{CO}_2$  forman parte de un esquema de economía circular donde los átomos de carbono emitidos se reutilizan indefinidamente durante una escala de tiempo prolongada, consiguiendo así un balance neto de cero emisiones a la vez que disminuye el consumo de recursos fósiles agotables (Daneshvar et al., 2022). Por lo tanto, si bien las tecnologías de almacenamiento son esenciales para lograr los objetivos establecidos en el Convenio de París, en un futuro próximo se espera que se prioricen las tecnologías CCU frente a las tecnologías CCS convencionales tras adaptarlas a la escala industrial (Kamkeng et al., 2021).

En cuanto a la utilización del CO<sub>2</sub>, puede ser empleado de forma directa en la industria de alimentos y como gas de proceso en diversas aplicaciones industriales, aunque el mayor uso directo le corresponde a la recuperación mejorada del petróleo (*Enhanced Oil Recovery*, EOR), sistema que combina una función de utilización y almacenamiento. Sin embargo, la utilización directa de dióxido de carbono líquido o gaseoso requiere una pureza muy alta y, además, se prevé que la demanda de CO<sub>2</sub> para usos directos se mantenga constante ya que su aplicación en la industria es bastante estable (Naims, 2016).

Por otro lado, el descubrimiento de materias primas alternativas para reducir la dependencia de los recursos fósiles resulta especialmente interesante tanto económica como ambientalmente. Es por ello que también puede ser destinado a la producción de productos de alto valor añadido, como combustibles y productos químicos, aunque esta alternativa todavía se limita a unas pocas aplicaciones a una escala más pequeña, a excepción de la síntesis de urea y metanol (Naims, 2016). En el caso del metanol, la compañía islandesa *Carbon Recycling International* (CRI de sus siglas en inglés) ha diseñado la primera planta de CO<sub>2</sub> a metanol a gran escala en Anyang, China. Mediante la hidrogenación, contará con una producción anual de 110.000 toneladas, capturando 160.000 toneladas de emisiones de dióxido de carbono al año. Además, el metano se monetizará como gas natural licuado (CRI, 2022).

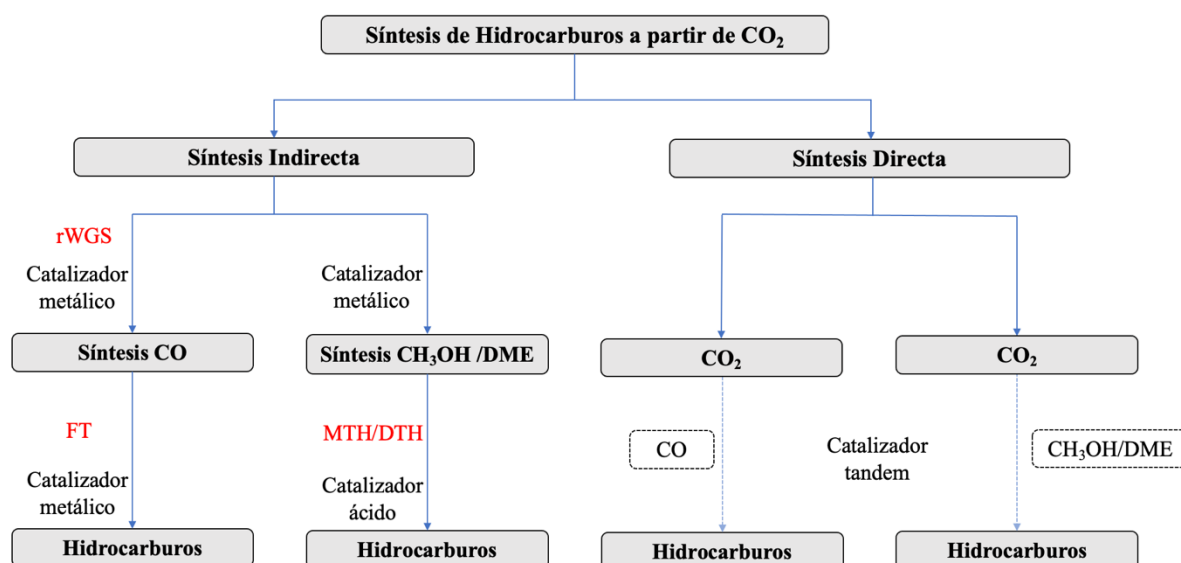
Para la producción de productos de alto valor añadido, se busca la creación de enlaces C-C, C-H, C-O o C-N a través de diferentes vías capaces de activar la estructura estable del CO<sub>2</sub>. Las transformaciones se pueden distinguir en rutas catalíticas, bioquímicas/biológicas, electroquímicas y fotoquímicas, siendo las vías catalíticas las que tienen mayores posibilidades de implantación a corto plazo (Ateka et al., 2021). No obstante, esta etapa requiere mucha energía y se necesitan catalizadores altamente selectivos atendiendo al tipo de producto que se desea conseguir; entre otros, metano, metanol, dimetil eter (DME) e hidrocarburos (olefinas, gases licuados del petróleo, gasolina o aromáticos).

La producción de hidrocarburos como la gasolina, de fuentes alternativas como el CO<sub>2</sub> y el hidrogeno verde, es una opción muy estudiada en los últimos años por diversas razones. En primer lugar, es posible que pronto se alcance el límite de extracción del petróleo, debido a que es un recurso finito y no renovable. Según la teoría del pico de Hubbert, a partir de ese punto la tasa de producción empezará a disminuir a medida que se hace más difícil y costoso acceder al recurso restante. Por otro lado, muchas de las reservas actuales están ubicadas en regiones políticamente inestables, lo que provoca fluctuaciones masivas en el suministro de este combustible y, en consecuencia, en el precio del barril. Sin embargo, debido a la vital importancia y necesidad de la gasolina, así como el aumento de su demanda, se deben emplear métodos alternativos para su producción. Conjuntamente, y como se ha comentado anteriormente, se deben reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> para mitigar el cambio climático y el calentamiento global, por lo que, los combustibles sintéticos con emisiones neutrales de CO<sub>2</sub> ofrecen una alternativa prometedora a los combustibles fósiles.

#### **1.4. VALORIZACIÓN DE CO<sub>2</sub> PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS**

Dentro de los procesos catalíticos, pueden distinguirse dos estrategias para la transformación de CO<sub>2</sub> en hidrocarburos: i) la indirecta; en la que se producen intermedios en una primera etapa, y luego, en un segundo reactor, estos compuestos se convierten en hidrocarburos; y ii) producción directa de hidrocarburos en un solo reactor. Además, tanto la síntesis directa como la indirecta se pueden llevar a cabo mediante diferentes intermedios: de CO, con la reacción

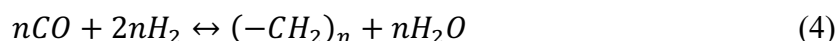
de *Reverse Water Gas Shift* (rWGS de sus siglas en inglés) seguido de la vía *Fischer-Tropsch* (FT de sus siglas en inglés) o con metanol/DME como intermedios mediante el proceso *Methanol/DME to Hydrocarbons* (MTH/DTH de sus siglas en inglés). En la Figura 9 se muestra un esquema de las rutas para la obtención de hidrocarburos a partir de  $\text{CO}_2$ .



**Figura 9.** Esquema de estrategias para la conversión de  $\text{CO}_2$  en hidrocarburos (Modificado de Sharma et al., 2021).

#### 1.4.1. Síntesis de Fischer-Tropsch (FT) modificada

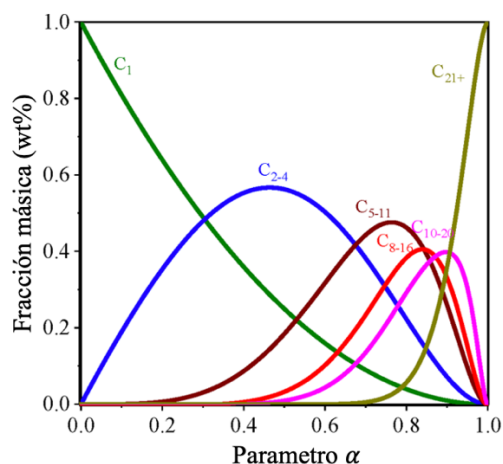
Tradicionalmente se ha utilizado la síntesis de FT para la obtención de hidrocarburos, partiendo del gas de síntesis ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ). Por tanto, utilizando  $\text{CO}_2$  como alimentación, la hidrogenación vía FT se compone de dos reacciones consecutivas. Primero el  $\text{CO}_2$  se convierte en gas de síntesis a través de la rWGS (Ecuación 3), y posteriormente, el  $\text{CO}$  se transforma en hidrocarburos mediante la vía convencional o síntesis de FT (Ecuación 4).



Según el principio de Le Châtelier, la reacción de rWGS está termodinámicamente favorecida por exceso de  $\text{H}_2$  y altas temperaturas (alrededor de 500-700 °C) debido a su naturaleza endotérmica (Oshima et al., 2014). Por esta razón, cuando la reacción se lleva a cabo a menor temperatura, el equilibrio favorecerá cada vez más las reacciones WGS (inversa de la Ecuación 3) y metanación, ya que son exotérmicas y las reacciones secundarias más prominentes en estas condiciones. Debido a que la relación  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  y la temperatura están limitadas para garantizar que las condiciones experimentales sean económicamente beneficiosas, la selección del catalizador tiene especial importancia. Los catalizadores más utilizados son aquellos compuestos por Fe y Co, debido a su estabilidad térmica y alta presencia de vacantes de oxígeno (Kaiser et al., 2013; Pastor-Pérez et al., 2017).

Por otro lado, la formación de hidrocarburos está condicionada por el desarrollo de la reacción descrita en la Ecuación 4 y siguen la distribución de Anderson-Schulz-Flory (ASF). En este modelo, los productos obtenidos dependen del parámetro  $\alpha$  (Figura 10), el cual está influido por factores como las condiciones del proceso, el tipo de catalizador y los promotores

químicos. Por ejemplo, la fracción máxima de  $C_2$ – $C_4$  (incluyendo olefinas y parafinas),  $C_5$ – $C_{11}$  (combustible tipo gasolina),  $C_8$ – $C_{16}$  (combustible de rango jet) y  $C_{10}$ – $C_{20}$  (combustible de rango diesel) se estima en 58%, 48%, 41% y 40%, respectivamente (Lin et al., 2022). Además, la gasolina obtenida por FT presenta el grave inconveniente de su bajo índice de octano (*Research Octane Number*, RON), puesto que se obtienen fundamentalmente parafinas, pero muy pocos aromáticos e isoparafinas. Es por ello, que se está tratando de mejorar la selectividad de hidrocarburos pesados con un valor de  $\alpha$  superior al 0,9.



**Figura 10.** Fracción másica de diferentes hidrocarburos en función del parámetro  $\alpha$ , asumiendo una distribución ideal (Lin et al., 2022).

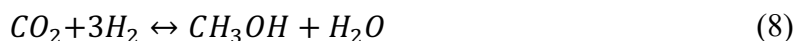
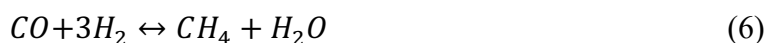
Cabe señalar, que en lugar de alimentar  $CO_2$ , utilizar gas de síntesis como materia prima, tal y como se ha hecho tradicionalmente, aumentaría la eficiencia del proceso ya que la capacidad de adsorción del  $CO_2$  es menor que la del  $CO$ . Por tanto, con el fin de valorizar el  $CO_2$ , es interesante elegir un catalizador que permita tanto la conversión de este en  $CO$  como la hidrogenación del  $CO$  formado, siendo los catalizadores a base de Fe los más utilizados.

#### 1.4.2. Síntesis con oxigenados como intermedios

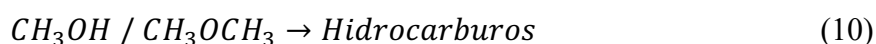
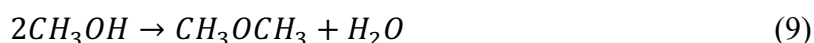
Con el fin de evitar las limitaciones de selectividad de la síntesis de FT, las rutas con compuestos oxigenados como intermediarios han recibido mucha atención en los últimos años, realizadas tanto de manera indirecta como de directa.

En la síntesis indirecta, se utilizan catalizadores metálicos y ácidos. Es decir, en una primera etapa se produce la hidrogenación de  $CO_2$  a metanol/DME mediante catalizadores metálicos y, posteriormente, los compuestos intermedios se transforman en hidrocarburos empleando para ello catalizadores ácidos, los cuales permiten una flexibilidad para obtener selectivamente olefinas, aromáticos o gasolina.

No obstante, resulta más interesante la síntesis directa de hidrocarburos a partir de  $CO_2$ , realizada sobre catalizadores tándem compuestos por un catalizador metálico y uno ácido (Parra et al., 2023). Las reacciones principales que ocurren en esta etapa son las siguientes. Por un lado, catalizadas por un catalizador metálico, la rWGS (Ecuación 3), la indeseada metanación, tanto a partir de  $CO_2$  (Ecuación 5), como de  $CO$  (Ecuación 6) y la síntesis de metanol mediante la hidrogenación de  $CO$  (Ecuación 7) y de  $CO_2$  (Ecuación 8).



Por otro lado, la deshidratación tanto del metanol para formar DME (Ecuación 9) como de ambos compuestos oxigenados (metanol/DME) para sintetizar los hidrocarburos (Ecuación 10), catalizadas por catalizador ácido (Parra et al., 2023). Consecuentemente, dependiendo del catalizador tándem empleado, así como de las condiciones de reacción, se van a favorecer unas reacciones u otras y, además, se van a producir diferentes fracciones de hidrocarburos como parafinas, olefinas, aromáticos (BTX) y gasolina.



Es importante destacar las ventajas que presenta la síntesis directa frente a la indirecta, y en ella se centran los estudios llevados a cabo a lo largo de este trabajo de fin de grado (TFG). Por un lado, es más eficiente económica y energéticamente, ya que solo se utiliza un reactor y, además, no son necesarios procesos de separación para eliminar los intermedios indeseados del medio de reacción, lo que aumentaría los costes significativamente. Por otro lado, la síntesis en una única etapa tiene como ventaja principal el desplazamiento del equilibrio en la etapa de síntesis de metanol por medio del catalizador ácido, debido a la conversión inmediata de este último a hidrocarburos. Esto resulta muy interesante, ya que la conversión de CO<sub>2</sub> está limitada termodinámicamente.

El conocimiento sobre los catalizadores y mecanismos de las rutas de conversión directa de CO<sub>2</sub> en hidrocarburos se basa en el conocimiento previo de las etapas individuales de la síntesis indirecta, es decir, la síntesis de metanol/DME y FT o MTH.

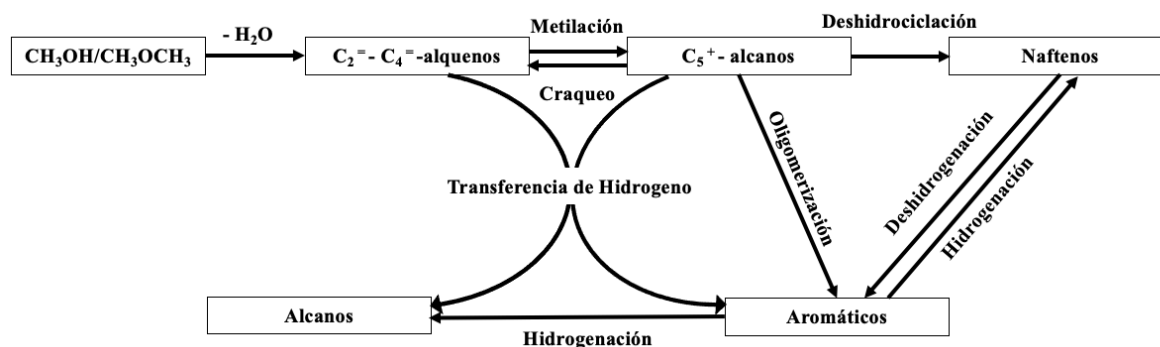
Los catalizadores más empleados para la síntesis de metanol a partir de CO<sub>2</sub> han sido a base de Cu (principalmente Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) debido a su bajo costo y alto rendimiento. Los óxidos metálicos que contienen Zn también han destacado entre los catalizadores de conversión de CO<sub>2</sub> a metanol proporcionando una alta conversión de CO<sub>2</sub> y selectividad de metanol, especialmente cuando se combinan con ZrO<sub>2</sub> como soporte (Parra et al., 2023). Wang et al. (2017) realizaron la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol sobre un catalizador basado en ZnO-ZrO<sub>2</sub>, donde no solo obtuvieron conversiones del CO<sub>2</sub> superiores al 86%, sino que también observaron que el catalizador mostraba una alta estabilidad debido a la formación de la solución sólida de ZrZnO<sub>x</sub>.

Para la conversión de metanol/DME a hidrocarburos (segunda etapa de reacción), se utilizan catalizadores basados en zeolitas. Debido a que la zeolita favorece las reacciones de oligomerización, aromatización e isomerización, la distribución de productos está controlada por su función, mientras que la modificación de los catalizadores metálicos regula la conversión de CO<sub>2</sub> y la selectividad de CO.

Por tanto, la elección de la zeolita en un catalizador tándem es fundamental para la obtención de hidrocarburos isoparafínicos, adecuados para la producción de gasolina de alto octanaje, de

modo que tanto la topología como la accesibilidad, fuerza, distribución, cantidad y naturaleza de los centros ácidos son parámetros clave para ese objetivo (Yarulina et al., 2018).

Se han realizado varios estudios acerca de la ruta indirecta con metanol como intermedio para la producción de gasolina, *Methanol to gasoline* (MTG de sus siglas en inglés), utilizando un amplio abanico de zeolitas para una mayor estabilidad y rendimiento. Este sistema de reacción es complejo y consta de diferentes rutas de interconversión de los hidrocarburos, tal y como se muestra en la Figura 11.



**Figura 11.** Esquema de formación de HC a partir de metanol/DME en zeolitas (Vosmerikova et al., 2022).

La distribución de productos se puede ajustar a través de la selectividad de forma de la zeolita. Para la producción selectiva de olefinas ligeras en procesos *Methanol to olefin* (MTO de sus siglas en inglés), se emplea SAPO-34 (topología CHA) (Portillo et al., 2022; Sharma et al., 2021) y como ejemplo de sus buenos resultados en literatura, Gao et al. (2017) obtuvieron una selectividad a olefinas ligeras del 76,9% cuando se empleó la zeolita SAPO-34, mientras que con la HZSM-5, se producían más compuestos C<sub>5+</sub>. De hecho, la zeolita HZSM-5 es el catalizador más estudiado para la producción de hidrocarburos superiores (como aromáticos o parafinas del rango de la gasolina), debido a su estructura MFI con anillos de 10 miembros que facilita en gran medida la conversión de metanol/DME y las reacciones secundarias. Además, se puede dirigir la conversión de los compuestos intermedios de manera selectiva hacia diferentes productos mediante la modificación en la superficie, variación de la acidez y la incorporación de metales.

La relación Si/Al influye directamente en los centros ácidos Brønsted (*Brønsted Acid Sites*, BAS) y en los centros ácidos Lewis (*Lewis Acid Sites*, LAS) que afecta tanto a la fuerza como a la distribución de los centros ácidos y, por lo tanto, a la selectividad hacia diferentes productos (Kianfar et al., 2020). Benito et al. (1996) realizaron una investigación para encontrar una correlación entre la relación Si/Al en la zeolita ZSM-5 y la naturaleza de los productos de hidrocarburos en el proceso MTG. Se confirmó que los alquenos ligeros (eteno, propeno y buteno) son los primeros productos de reacción y cuando aumenta la relación Si/Al, disminuye la acidez total y, como resultado, aumenta la proporción de alquenos más pesados, a causa de una menor actividad de craqueo.

En una investigación similar de Gao et al. (2016) aumentar la relación Si/Al en la zeolita ZSM-5, provocó una disminución en la acidez total y en el número de los BAS. Su resultado sugiere que cuando aumenta la relación Si/Al y se obtiene menor acidez, la selectividad a compuestos aromáticos disminuye, como consecuencia de una menor densidad de centros ácidos Brønsted los cuales son los responsables de las reacciones de transferencia de hidrógeno para producir hidrocarburos nafténicos y aromáticos entre otros (Figura 11).

Por tanto, se puede concluir que una menor relación Si/Al, conlleva a un aumento en la acidez y en el número de BAS, favoreciendo por un lado las reacciones de craqueo y por otro lado las reacciones de transferencia de hidrógeno (Benito et al., 1996; Gao et al., 2016; Kianfar et al., 2020).

El tamaño del cristal también es un factor clave en la elección de la zeolita ya que tiene un impacto directo en la difusión (Fu et al., 2016), siendo las micropartículas con el tamaño correspondiente de 1-5  $\mu\text{m}$  y las nanopartículas  $<0,2 \mu\text{m}$  las más estudiadas. Zhang et al. (2018) mostraron que la selectividad a aromáticos e hidrocarburos más pesados es mayor en zeolitas con tamaños de cristal más pequeños, debido a que un mayor tamaño de cristal promueve las reacciones de desalquilación, craqueo y reacciones de transferencia de hidrógeno, lo que también conduce a una mayor formación de coque y, por lo tanto, a una menor vida útil. Por otro lado, Fu et al. (2016) verificaron que la HZSM-5 de tamaño nanométrico (nanopartículas de  $\sim 0,2 \mu\text{m}$ ) presenta principalmente, una mayor superficie externa, lo que proporciona una menor obstrucción de poros y mejores propiedades de difusión, traduciéndose en un mejor rendimiento hacia hidrocarburos líquidos, una mayor selectividad para las isoparafinas y aromáticos y una tasa de desactivación más baja.

La modificación de la superficie de la zeolita, puede realizarse mediante intercambio iónico reinsertión de otros elementos en la estructura de la zeolita, etc. Fattahi et al. (2016) investigaron el efecto del zinc en el rendimiento de HZSM-5 en el proceso MTG. Observaron que introducir zinc en la zeolita aumenta significativamente la selectividad a los de hidrocarburos ramificados, concluyendo que la adición de este elemento es una forma eficaz de mejorar el rendimiento catalítico en el proceso MTG. Según un estudio de Wen et al. (2016) la incorporación de níquel en la HZSM-5 también podría resultar interesante en el proceso MTG, ya que favorece la formación de isoparafinas e inhibe la formación de aromáticos. Concretamente, utilizando una zeolita HZSM-5 modificada con níquel consiguieron un 60% de isoparafinas dentro de los hidrocarburos del rango de la gasolina frente al 40% de la zeolita sin dopar.

Mirshafie et al. (2022) utilizaron una combinación de zeolita ZSM-5/Beta en el proceso de metanol a gasolina, demostrando que el rendimiento de la producción de gasolina y la vida útil del catalizador aumentaban un 9% y un 61%, respectivamente, en comparación con la zeolita ZSM-5 inicial. El mejor desempeño de la zeolita compuesta se atribuyó a su mayor volumen mesoporoso, facilitando la eliminación de los precursores de coque, y a la disminución de los centros ácidos totales, principales factores en la deposición de coque.



## 2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este Trabajo de Fin de Grado es estudiar la transformación catalítica de CO<sub>2</sub> a gasolina. Avanzando así en el conocimiento sobre la valorización de CO<sub>2</sub> y realizando una aportación en el descubrimiento de materias primas alternativas para reducir la dependencia de los recursos fósiles. Contribuyendo por tanto a los ODS 7, Energía asequible; y 13, Acción por el clima. Concretamente, este trabajo se centra en analizar el comportamiento de distintas zeolitas, HZSM-5 y H-Beta, con diferentes relaciones molares Si/Al y morfología en el proceso mencionado, comparando la influencia de la acidez y del efecto de la estructura cristalina de las zeolitas.

El cumplimiento de ese objetivo principal requiere el desarrollo de los siguientes objetivos adicionales:

- Caracterizar las zeolitas determinando sus propiedades estructurales, fisicoquímicas y ácidas.
- Estudiar el comportamiento cinético de los catalizadores en el proceso de transformación catalítica de CO<sub>2</sub> a hidrocarburos en base a los criterios de rendimiento, conversión y selectividad de distintos compuestos.
- Analizar el efecto de la relación Si/Al, acidez total, fuerza ácida, tamaño de cristal y modificación de la superficie mediante la inserción de Zn en la actividad de las zeolitas.
- Identificar las propiedades óptimas de la zeolita seleccionada para la obtención de hidrocarburos isoparafínicos, adecuados para la producción de gasolina de alto octanaje.

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

El catalizador metálico ZnO-ZrO<sub>2</sub> requerido para la primera etapa de síntesis de metanol se ha sintetizado siguiendo un método de coprecipitación basado en un trabajo previo de Li et al (2019). Para la síntesis se han utilizado disoluciones de nitrato metálico con 6,00 g de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (*Sigma-Aldrich*) y 13,69 g de ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (*Sigma-Aldrich*) sobre 59,12 mL de agua desionizada. Para la coprecipitación, se ha añadido carbonato amónico ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1 M, *VWR Chemicals*) gota a gota a 70 °C, pH neutro y bajo agitación continua, formando un precipitado con una relación atómica Zn/Zr de 1/2,5. Tras 2 h de envejecimiento, la mezcla se ha filtrado y lavado con agua desionizada, repitiendo estos pasos en varias ocasiones. Posteriormente el catalizador ha sido secado y calcinado a 500 °C durante 5 h con el fin de obtener los óxidos metálicos correspondientes, según el protocolo establecido para el catalizador (Li et al., 2019; Parra et al., 2023). Por último, el polvo resultante se ha prensado en forma de pastilla para conferir mayor resistencia mecánica y tamizado hasta lograr un tamaño de partícula en el rango de 125-250 µm.

Como catalizador ácido, se han utilizado una serie de zeolitas HZSM-5 con diferente relación Si/Al y diferente morfología. Una zeolita nano HZSM-5, (*ACS Materials*, SKU-MSZ5N522, relación molar Si/Al de 185,5), dos zeolitas microporosas (*Zeolyst International*, CBV-3024E y CBV-28014, relación molar Si/Al de 15 y 140) y una zeolita mesoporosa H-Beta (*Zeolyst International*, CP814E, relación molar Si/Al de 12,5). Las partículas finales del catalizador se han obtenido mediante tamizado en un diámetro de partícula entre 300-400 µm. Posteriormente se han calcinado a 575 °C durante 2 h.

La zeolita HZSM-5 con una relación molar Si/Al de 15 se ha modificado mediante la incorporación de 1% de Zn por intercambio iónico siguiendo el método propuesto por Pawelec et al. (2004). Este método ha consistido en poner en contacto la solución precursora Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O con el polvo de zeolita en un matraz con agitación continua a 60 °C durante 24 h. El procedimiento experimental ha consistido en: (1) colocar 10 g de polvo de zeolita en un matraz; (2) verter la solución precursora en un matraz (relación polvo/solución de 20 h mL<sup>-1</sup>); (3) colocar el matraz en una placa calefactora a 60 °C con agitación continua durante 24 h; (4) centrifugar a 3000 rpm durante 15 min para recuperar el polvo de zeolita; (5) lavar el sólido con agua destilada durante 2 h; (6) centrifugar nuevamente a 3000 rpm durante 15 min; (7) lavar de nuevo durante 10 h; (8) recuperar el polvo de zeolita por centrifugación; y (9) secar a temperatura ambiente por 24 h y finalmente a 120 °C por 24 h.

El catalizador final se ha preparado por aglomeración del polvo de zeolita con 1% de Zn (50% en peso) con una dispersión coloidal de  $\alpha$ -alúmina (*Alfa Aesar*, 18% en peso) y pseudoboehmita (*Sasol Alemania*, 32% en peso). Este paso de aglomeración confiere una matriz mesoporosa que mejora la resistencia hidrotérmica y mecánica, así como resistencia contra la desactivación del coque; y, además, mejora la accesibilidad de los reactivos a la zeolita (Pérez-Uriarte et al., 2016). Las partículas del catalizador se han preparado por extrusión húmeda. Luego, el sólido se ha secado a temperatura ambiente por 24 h, se ha tamizado hasta un diámetro de partícula entre 300-400 µm y se ha calcinado a 575 °C por 2 h. Esta etapa de calcinación provoca la conversión de la pseudoboehmita en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A lo largo de este trabajo de fin de grado a las zeolitas microporosas con relación Si/Al de 140 y 15 se les va a denominar H-140 y H-15 respectivamente. La zeolita modificada con

incorporación de Zn se denomina ZnH-15, y las que contienen estructuras nano y mesoporosa nH-185,5 y H-Beta, respectivamente.

Cada zeolita se ha combinado mediante mezcla física, con el mismo catalizador metálico ZnO-ZrO<sub>2</sub> con un ratio másico metal/ácido de 1/1, conformando así los catalizadores tándem a estudiar en el proceso de conversión directa de CO<sub>2</sub> y CO a hidrocarburos.

El tamaño de partícula de los catalizadores metálicos y ácidos que conforman el catalizador tándem final ha sido seleccionado con el fin de asegurar la fácil separación de ambos después de la reacción, habiéndose probado anteriormente que estos tamaños no presentan limitaciones difusionales. Por último, se ha realizado una reducción previa a la reacción en el reactor con una corriente diluida de hidrógeno cuyas variables de operación se detallan en el Apartado 3.4, etapa necesaria para la activación del catalizador metálico (Parra et al., 2023).

## 3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

En esta sección se describen las principales técnicas empleadas para la caracterización de los catalizadores, que se pueden clasificar de la siguiente manera: (i) técnicas para la determinación de las propiedades estructurales; (ii) técnicas para la determinación de las propiedades físicas o texturales; y (iii) técnicas para conocer las propiedades ácidas de la zeolita.

### 3.2.1. Propiedades estructurales

Con el fin de analizar la estructura cristalina de las zeolitas se ha empleado la técnica analítica de difracción de Rayos X (DRX). Este procedimiento se basa en las distintas interacciones que sufren los rayos al atravesar la materia, y en el hecho de que, en función de la estructura interna de los sólidos cristalinos y de los tipos de átomos que los componen, cada fase cristalina tiene un difractograma propio y característico.

Los experimentos DRX se han llevado a cabo mediante los Servicios Generales de Investigación (SGIker) utilizando un difractómetro *PANalytical Xpert PRO*, equipado con tubo de cobre ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ ), goniómetro vertical theta-theta (geometría Bragg-Brentano), monocromador secundario de grafito y detector rápido en estado sólido PixCel (longitud activa en  $2\theta 3,347^\circ$ ). Las condiciones de medición han sido 40 kV/40 mA y el patrón se registró en un rango de  $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$  para todos los catalizadores.

### 3.2.2. Propiedades físicas o texturales

Las características de la textura porosa del catalizador, se han determinado mediante adsorción-desorción de nitrógeno. Los análisis se han llevado a cabo en un equipo *Micromeritics ASAP 2010*. Esta técnica es la más utilizada para la determinación del área específica *Brunauer-Emmett-Teller* (BET de sus siglas en inglés), volumen de micro- y mesoporos, distribución del volumen de poros y el diámetro medio de poro. Se basa en la cuantificación de la cantidad de gas adsorbida para formar una monocapa sobre la superficie del sólido.

Antes de la adsorción de N<sub>2</sub>, la muestra se ha desgasificado a 150 °C y a vacío (10<sup>-3</sup> mmHg) durante 8 horas con el fin de eliminar las posibles impurezas adsorbidas sobre la superficie de la muestra a estudiar. Posteriormente se ha iniciado la adsorción-desorción de nitrógeno en

múltiples etapas de equilibrio hasta saturar la muestra a la temperatura de criogenización del N<sub>2</sub> líquido (-196 °C), en el intervalo de presiones relativas de 0,01 a 1.

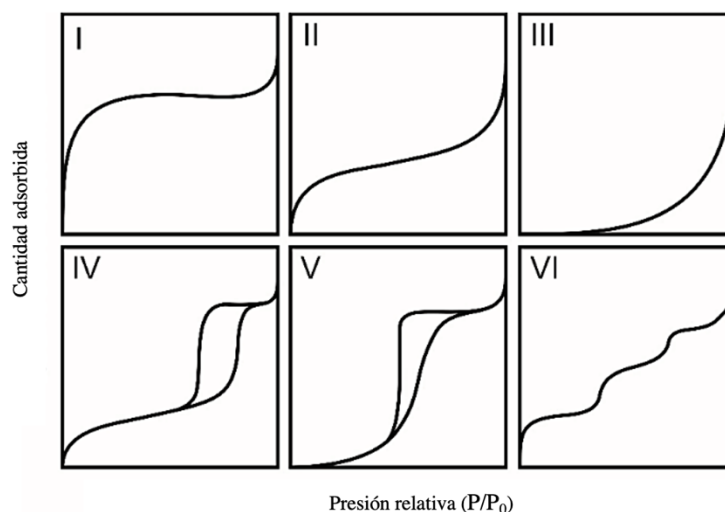
Durante el proceso, las moléculas de gas o adsorbato se acumulan en la superficie del sólido como consecuencia de las fuerzas de atracción que ejerce sobre él. De este modo, si los poros son lo suficientemente grandes, las moléculas se van adsorbiendo formando una monocapa, y ordenándose en capas sucesivas (multicapas) a medida que aumenta la cantidad adsorbida.

Las isotermas de adsorción se realizan para calcular la cantidad de gas adsorbido en la superficie de la muestra de sólido poroso formando una monocapa a una temperatura y presiones relativas determinadas.

De acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC), en función de la porosidad las isotermas de adsorción se pueden clasificar en seis tipos:

- Isoterma tipo I: Ocurre cuando la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es característica de sólidos microporosos como zeolitas.
- Isoterma tipo II: Es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón.
- Isoterma tipo III: Ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja.
- Isoterma tipo IV: Ocurre cuando se adsorbe mucha cantidad de gas a presiones relativas intermedias mediante un mecanismo de llenado en multicapas. Característica de sólidos mesoporosos (alúmina).
- Isoterma tipo V: Al igual que isoterma tipo III, ocurre cuando las interacciones adsorbato/adsorbente son débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.
- Isoterma tipo VI: Ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme y es poco frecuente.

En la Figura 12 se muestran las isotermas descritas anteriormente.



**Figura 12.** Representación de las isotermas más comunes según la IUPAC.

El área de superficie específica BET se ha calculado utilizando el método BET en el intervalo de presiones relativas comprendido entre 0,01 y 0,2. El área y el volumen de microporo se han determinado mediante el método t-plot desarrollado por de Boer y se realiza por el ajuste de los valores experimentales en el intervalo del espesor estadístico t de 3 a 6,5 Å,

seleccionando como isoterma de referencia la curva t universal. El volumen total de poros se ha calculado a partir de la cantidad de adsorbato correspondiente al punto de inflexión de la meseta de alta presión ( $P/P_0=0,98$ ). Con ello, se puede conocer el volumen de mesoporos ya que es igual a la diferencia entre el volumen total y el volumen de microporos. Finalmente, el diámetro medio de poro se ha determinado por el método de *Barrer-Joyner-Halenda* (BJH de sus siglas en inglés).

### 3.2.3. Propiedades ácidas

La acidez total de los catalizadores se ha analizado en el equipo *Micromeritics Autochem 2920* mediante la desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>). Esta técnica TPD se basa en la quimisorción de una base sobre un sólido y la posterior desorción del gas mediante un aumento progresivo de temperatura. La cantidad de especies desorbidas a cada temperatura se determinan con diferentes tipos de detectores, siendo el de conductividad térmica y el espectrómetro de masas los más utilizados.

La temperatura que corresponde al nivel más alto de la señal de desorción representa la fuerza de unión entre el adsorbato y la superficie. Con ello, la aparición de varios máximos puede explicarse por la existencia de heterogeneidad superficial, que en este caso correspondería a centros de adsorción de diferente fuerza. Esta técnica se usa para determinar la acidez de sólidos, generalmente usando amoníaco. Por lo tanto, cuantificando la cantidad de base adsorbida y la posición de los picos de desorción, se puede obtener información sobre el número total de centros ácidos, su distribución y su fuerza.

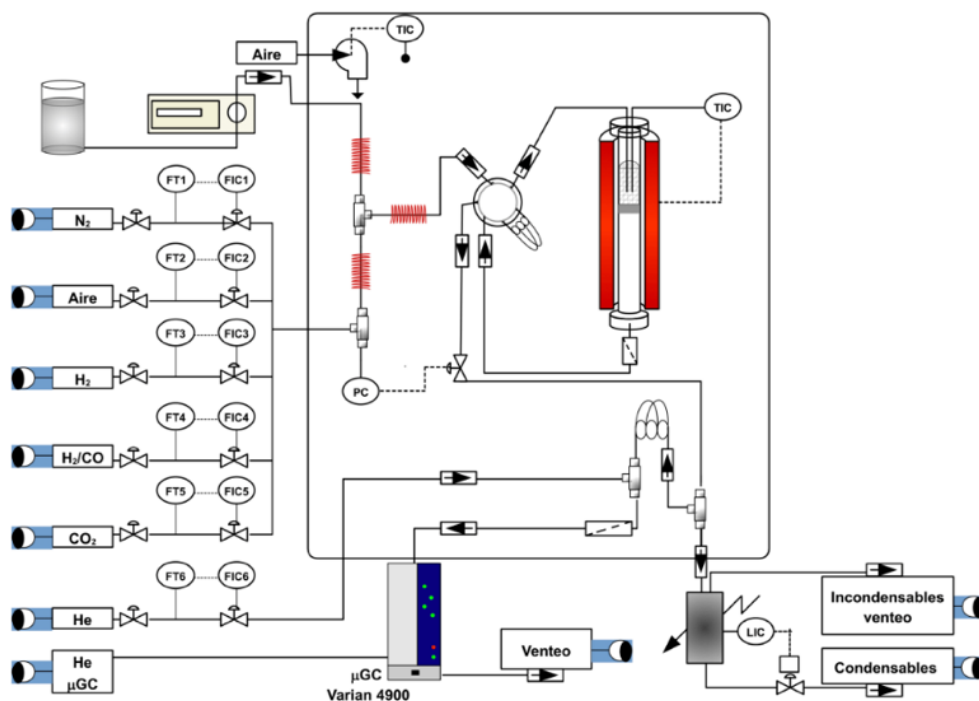
Adicionalmente, la técnica TPD se complementa con la espectroscopia infrarroja, con el fin de obtener una caracterización más exhaustiva de la acidez del material e información más precisa sobre la naturaleza y el número de los centros ácidos fuertes y débiles. En este TFG se ha realizado la técnica de quimisorción de piridina y el seguimiento por espectroscopia infrarroja *in situ* por transformada de Fourier (Py-FTIR). De acuerdo con la literatura, el espectro de piridina unida a la superficie del centro activo es diferente al del ion piridino (Parry, 1963) lo que permite la diferenciación del tipo de ácido. De este modo, la interacción de piridina con un sólido ácido presentaría señales infrarrojas correspondientes a centros ácidos fuertes de tipo Brønsted (PyH<sup>+</sup>) en 1540 cm<sup>-1</sup> y centros ácidos de Lewis (PyL) en 1446 cm<sup>-1</sup>.

### 3.3. EQUIPO DE REACCIÓN

Con el fin de estudiar la conversión catalítica del  $\text{CO}_2$  y la distribución de productos, se han realizado experimentos utilizando un equipo de reacción de lecho fijo automatizado *PID Eng. & Tech. Microactivity Reference* (Figura 13), el cual está acoplado a un micro-cromatógrafo de gases *Micro-GC Varian CP-4900* para el análisis en línea de los productos de reacción.

Es un sistema diseñado para estudios cinéticos heterogéneos que permite trabajar desde presión atmosférica a 100 bar, desde temperatura ambiente hasta  $700\text{ }^\circ\text{C}$  y que opera tanto con alimentaciones líquidas como con gaseosas. Además, consta de los siguientes elementos principales:

- 1) Sistema de alimentación, precalentamiento y homogenización de gases y líquidos.
- 2) Sistema de reacción.
- 3) Sistema de separación de productos y análisis.



**Figura 13.** Esquema del equipo de reacción *PID Eng & Tech Microactivity Reference*.

Por un lado, el sistema de alimentación consta de entradas de gases inertes ( $\text{N}_2$  y  $\text{He}$ ), gas oxidante (aire) y gases reactivos ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  o  $\text{CO}_2/\text{CO}$  y gas de síntesis), además de una corriente de helio auxiliar que se alimenta directamente al micro-cromatógrafo. Estos caudales se determinan con medidores máxicos independientes de cambio de presión y temperatura, y se complementan con una válvula de control, un sistema de lectura y un controlador de flujo máxico *Bronkshorst High-Tech B.V. Series* para medir y controlar los flujos de gas. Además, el equipo cuenta con un sistema de bombeo constituido por una bomba tipo *Gilson 307*, que permite la alimentación líquida.

Los reactivos alimentados acceden a una conexión tipo T, donde se mezclan, homogenizan y se precalientan. Posteriormente, se bombean a una válvula neumática de 6 puertos. Esta

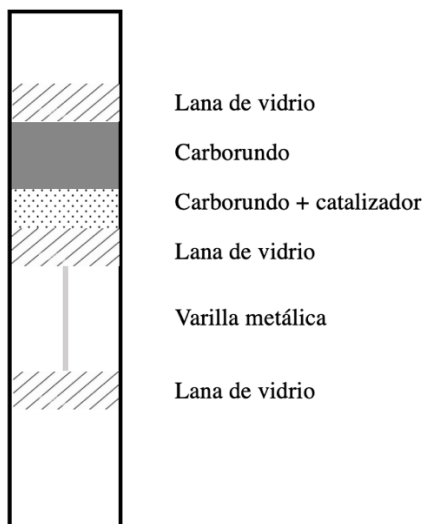
válvula permite, mediante actuación neumática dirigir la corriente de gases hacia: el reactor; o bypass, para poder mandar la alimentación a analizar en el micro-cromatógrafo.

El sistema de reacción consiste en un reactor isoterma de lecho fijo, fabricado en acero inoxidable 316 y con un revestimiento cerámico para evitar el contacto de los reactivos con el acero y así, cualquier posible reacción secundaria. El diámetro interno del reactor es de 9 mm y tiene una longitud efectiva de 10 cm. Está situado en el interior de una cámara cilíndrica de acero inoxidable calentada mediante una resistencia eléctrica para garantizar la temperatura de reacción. El reactor se introduce dentro de la camisa y se fija mediante la conexión de los conductos inferior y superior a sus entradas, utilizando para ello unas llaves fijas. La temperatura de reacción se controla y monitoriza mediante un controlador digital *TOHO TTM-005 Series* y se mide con un termopar tipo K situado en el interior del lecho. La presión del reactor se monitoriza ininterrumpidamente, situando el medidor a la salida del reactor y antes de la dilución con He de la muestra enviada al *Micro-GC*. El medidor de presión es de *Sensor-Technik-Wiedemann* y mide sobrepresiones entre 100 mbar y 4 bar. Por otro lado, el controlador de presión es de la serie P-600 y actúa sobre una válvula de aguja en función del flujo de gas a través del reactor.

Tanto las variables de operación como las etapas de reacción se establecen mediante el software de control de procesos *Process@*, instalado en un ordenador central conectado al equipo de reacción. Esta aplicación permite crear y configurar sesiones para ejecutarlas secuencialmente, así como la adquisición de datos a tiempo real. Las sesiones utilizadas en las reacciones son:

- Sesión 1: Arranque del proceso.
- Sesión 2: Estabilización de todas las variables de reacción (temperatura de la caja caliente y del reactor, presión y caudal de inerte). Encendido de la línea calorifugada al cromatógrafo y la célula de Peltier.
- Sesión 3: Cambio de la configuración de “modo reactor” a “modo bypass” actuando sobre la válvula neumática de 6 puertos. Se comienza a introducir el gas reactivo adecuando el caudal de inerte en caso de dilución de la alimentación. La adecuación y estabilización de la composición de la alimentación se comprueba mediante análisis en micro-GC y se estabiliza aproximadamente al cabo de 90-120 min.
- Sesión 4: Reacción en las condiciones de operación. Cambio de la configuración de “modo bypass” a “modo reactor” actuando sobre la válvula neumática de 6 puertos.
- Sesión 5: Barrido. Alimentar N<sub>2</sub> para eliminar los restos que puedan quedar en la línea. Enfriamiento de la temperatura del reactor, de la caja del reactor y de la línea calorifugada al cromatógrafo.
- Sesión 6: Apagado total del reactor. Se cierran los flujos y las válvulas de actuación.

El lecho catalítico está constituido por los siguientes elementos principales los cuales se van a explicar en sentido ascendente: en primer lugar, introducen dos niveles de lana de vidrio separados entre sí por una varilla metálica. El objetivo de esta configuración es sujetar el lecho catalítico y, mantenerlo a una altura correcta dentro del reactor para garantizar la correcta medición de temperatura mediante el termopar. Posteriormente, se introducen la masa del catalizador previamente pesada y diluida en un sólido inerte (carborundo, SiC, con diámetro medio de partícula menor que 63 µm), con el fin de asegurar la isotermicidad del lecho, evitar caminos preferenciales de flujo y lograr una altura suficiente del lecho cuando se opera con bajos tiempos espaciales. Finalmente, se introduce una pequeña cantidad de lana de vidrio adicional para asegurar las fases descritas anteriormente. El esquema del lecho catalítico se muestra en la Figura 14:



**Figura 14.** Esquema del lecho catalítico.

La corriente de productos de reacción, sale del reactor por la parte inferior y accede a una conexión tipo T donde una parte significativa se separa para su posterior análisis. Para ello, se diluye en una corriente de helio y, posteriormente, se envía al micro-cromatógrafo de gases a través de una línea termostatzada a 180 °C evitando así la condensación de los productos de alto peso molecular.

El muestreo automático se realiza cada 10 minutos en el cromatógrafo de gases *Micro-GC Varian CP-4900*, equipado con los siguientes 3 módulos analíticos, que incluyen inyector fijo, detector y las siguientes columnas para la separación de los productos:

- Módulo A: Tamiz molecular (MS-5, 10 m x 12  $\mu\text{m}$ ) para la cuantificación de  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}$ .
- Módulo B: Columna capilar *Porapak* (PPQ, 10 m x 20  $\mu\text{m}$ ) para la cuantificación de los productos ligeros ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , metanol y DME).
- Módulo C: Columna 5 CB (CPSiL, 8 m x 2  $\mu\text{m}$ ) para la cuantificación de hidrocarburos  $\text{C}_{5+}$ .

Para el correcto funcionamiento del *Micro-GC Varian CP-4900* es imprescindible la alimentación continua de He, tal y como muestra el esquema del sistema. Además, una vez obtenido el cromatograma, el ordenador debe integrar los diferentes picos del espectro calculando sus áreas, con el fin de conocer las concentraciones de cada compuesto. Para ello, se realizan calibraciones del equipo de análisis periódicamente con patrones de concentración conocida.

Por otro lado, la validez del cálculo de los rendimientos y composición de productos se ha comprobado mediante balances de materia totales en el reactor y mediante comprobación sistemática de la relación molar C/H.

El resto de los productos de reacción llegan a un Peltier a 0 °C, donde la cantidad de líquido condensado se controla mediante un controlador de nivel y el caudal de gas no condensable se envía a venteo.



### 3.4. CONDICIONES DE OPERACIÓN

Las reacciones se han realizado a 50 bar y 420 °C ya que se ha demostrado en estudios previos que son las condiciones óptimas para maximizar la conversión de reactivos (Parra et al., 2023).

Por otro lado, la duración de las reacciones ha sido de 16 horas con un tiempo espacial  $10 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}^{-1}$ . Este tiempo espacial se ha establecido para trabajar en régimen cinético, con el fin de analizar la actividad catalítica sin limitaciones termodinámicas, y la posible desactivación, es decir, la vida útil del catalizador.

En cuanto a la masa de los catalizadores, se ha establecido una relación de ZnO-ZrO<sub>2</sub>/zeolita de 1/1 como se ha comentado anteriormente. Además, la composición molar de los gases de entrada en el sistema de alimentación ha sido CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub>=0,5 y H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub>=3 donde CO<sub>x</sub> hace referencia a la mezcla de CO y CO<sub>2</sub>.

Previo a la reacción, se ha realizado una reducción del catalizador *in situ* con una corriente de H<sub>2</sub> diluido en un gas inerte, N<sub>2</sub>. El objetivo de este pretratamiento es obtener Zn<sup>0</sup> metálico, activo en la conversión de CO<sub>2</sub> y las condiciones de operación han sido las siguientes: 320 °C, 2 bar y caudales de N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> de 30 ml min<sup>-1</sup>.

### 3.5. ÍNDICES DE REACCIÓN

Se han definido los siguientes índices de reacción para realizar el análisis de los resultados: conversión o secuestro de CO<sub>2</sub> y conversión de la mezcla CO<sub>x</sub> ( $X_{\text{CO}_2}$  y  $X_{\text{CO}_x}$ , respectivamente), rendimiento ( $R_i$ ) y selectividad ( $S_i$ ) de productos. El rendimiento de los productos carbonosos se ha calculado a partir de la relación entre los átomos de carbono en cada molécula y el caudal molar del componente a la salida del reactor.

La conversión de CO<sub>x</sub> se define mediante la siguiente expresión:

$$X_{\text{CO}_x} = \frac{F_{\text{CO}_x}^0 - F_{\text{CO}_x}}{F_{\text{CO}_x}^0} \cdot 100 \quad (11)$$

donde  $F_{\text{CO}_x}^0$  y  $F_{\text{CO}_x}$  son los caudales molares de CO<sub>x</sub> en la entrada y en la salida del reactor, respectivamente.

Del mismo modo, la conversión o secuestro del CO<sub>2</sub> se define como:

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{F_{\text{CO}_2}^0 - F_{\text{CO}_2}}{F_{\text{CO}_2}^0} \cdot 100 \quad (12)$$

siendo  $F_{\text{CO}_2}^0$  y  $F_{\text{CO}_2}$  los caudales molares de CO<sub>2</sub> en la entrada y en la salida del reactor, respectivamente.

El rendimiento y selectividad de cada agrupación  $i$  de productos carbonatados, exceptuando CO y CO<sub>2</sub>, son:

$$R_i = \frac{n_i \cdot F_i}{F_{CO_x}^0} \cdot 100 \quad (13)$$

$$S_i = \frac{n_i \cdot F_i}{\sum_i n_i \cdot F_i} \cdot 100 \quad (14)$$

donde  $n_i$  hace referencia al número de átomos de carbono en cada molécula del compuesto  $i$  y  $F_i$  al caudal molar del componente  $i$  a la salida del reactor.

Los productos obtenidos se han clasificado de la siguiente manera, teniendo en cuenta que el objetivo de este TFG es maximizar los hidrocarburos del rango de la gasolina  $C_5$ - $C_{11}$ , y en especial, las isoparafinas.

- Metano
- Parafinas  $C_2$ - $C_4$ : Etano, propano y butano (i-butano y n-butano).
- Olefinas  $C_2$ - $C_4$ : Etileno, propileno y butenos.
- Oxigenados: Agua, metanol y DME
- n-parafinas  $C_{5+}$ : Hidrocarburos alifáticos saturados lineales de más de cinco átomos de carbono.
- i-parafinas  $C_{5+}$ : Hidrocarburos alifáticos saturados ramificados de más de cinco átomos de carbono.
- Naftenos: Hidrocarburos cíclicos saturados.
- Aromáticos: Benceno, tolueno y xilenos (BTX).

## 4. RESULTADOS

### 4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

#### 4.1.1. Adsorción-desorción N<sub>2</sub>

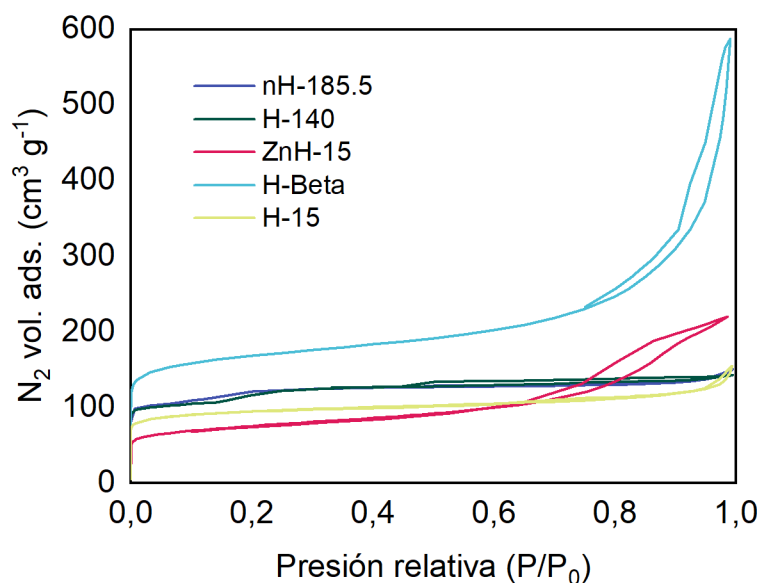
En la Figura 15 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para las zeolitas empleadas. Por otro lado, en la Tabla 1 se han relacionado los resultados de la caracterización de las zeolitas. Se muestran los valores de superficie específica BET ( $S_{BET}$ ), superficie de microporos ( $S_{Microporos}$ ), volumen total de poros ( $V_{Poros}$ ), el volumen de microporos ( $V_{Microporo}$ ) y el diámetro de poro ( $D_{Poro}$ ).

Todos los catalizadores utilizados, excepto H-Beta y ZnH-15, muestran una isoterma típica para materiales microporosos, es decir, la isoterma tipo I según la clasificación de la IUPAC (Figura 12), donde el nitrógeno se adsorbe en la región de bajas presiones relativas ( $P/P_0 < 0,01$ ).

En el caso de ZnH-15, la isoterma también corresponde a un material microporoso. No obstante, el N<sub>2</sub> se adsorbe a mayor presión relativa debido a la aglomeración con la matriz mesoporosa (formada por  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), lo que le confiere una estructura porosa jerárquica, es decir, los cristales de la zeolita contienen además de los microporos, mesoporos interconectados. Con ello, la incorporación del metal reduce tanto la superficie BET de 391 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> a 253 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> como el volumen del microporo de 0,126 m<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> a 0,050 m<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Este resultado concuerda con los obtenidos por Fattahi et al. (2016), Su et al. (2020), Abdelsayed et al. (2015) y Jin et al. (2023) que lo atribuyen a la difusión del metal en los poros de la zeolita, reduciendo así la accesibilidad de los microporos.

Por el contrario, se obtiene un mayor volumen de mesoporo (la diferencia entre el volumen total y el volumen de microporos) después de la incorporación del metal, resultado que concuerda con los obtenidos por Su et al. (2020) y que lo justifican con la formación de mesoporos intergranulares por la aglomeración del zinc. Es decir, aparecen mesoporos como resultado de la presencia del material no zeolítico además de los microporos de la zeolita. Estos mesoporos favorecen la formación de moléculas más grandes que los microporos, al mismo tiempo que facilitan la difusión de compuestos para evitar la deposición de coque en los centros activos.

En cuanto a la H-Beta, aunque se adsorbe una gran cantidad de N<sub>2</sub> a baja presión relativa, a presiones relativas superiores a 0,6 aparece un ciclo de histéresis más acusado acompañado de una mayor adsorción de nitrógeno a presiones relativas cercanas a la unidad. Este comportamiento evidencia la presencia de mesoporos en su estructura, y por tanto tiene la forma característica de una isoterma tipo IV (Figura 12) según la clasificación de la IUPAC. Debido a su estructura, también presenta un diámetro de poro superior al de las zeolitas HZSM-5, acorde con los resultados obtenidos por Mirshafie et al. (2022) y Van Der Mynsbrugge et al. (2012).



**Figura 15.** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de las zeolitas empleadas.

En cuanto a las propiedades texturales, el aumento de la relación Si/Al de las zeolitas HZSM-5 disminuye la microporosidad, tanto del área superficial ( $S_{\text{Microporo}}$ ) como del volumen de los microporos ( $V_{\text{Microporo}}$ ), como puede verse en las zeolitas H-15 y H-140.

Por otro lado, las zeolitas de baja acidez (H-140 y nH-185,5) exhiben propiedades texturales muy similares, excepto por las dimensiones de los microporos. Esto puede deberse a los tamaños de cristal más pequeños de la zeolita nH-185,5, cuyo empaquetamiento genera la aparición de una porosidad intercrystalina adicional mostrando una superficie BET y un volumen de microporos ligeramente más altos. El aumento en la superficie específica BET de la nH-185,5 debería ofrecer una mayor accesibilidad, con el correspondiente impacto en el rendimiento catalítico.

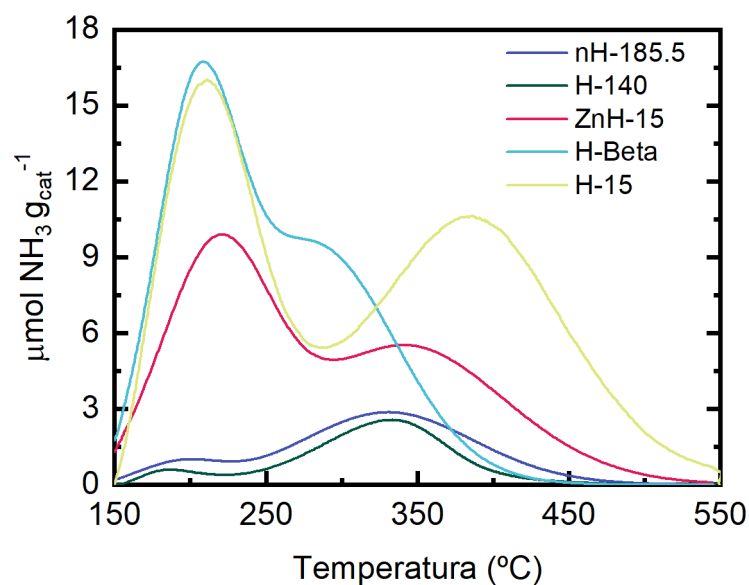
**Tabla 1.** Propiedades físicas de las zeolitas.

Catalizador	Área superficial ( $m^2 g^{-1}$ )		Volumen de poro ( $m^3 g^{-1}$ )		Diametro de poro (nm)
	$S_{\text{BET}}$	$S_{\text{Microporo}}$	$V_{\text{Poro}}$	$V_{\text{Microporo}}$	$D_{\text{Poro}}$
nH-185,5	423	283	0,219	0,120	6,4
H-140	414	232	0,218	0,096	3,2
ZnH-15	253	107	0,260	0,050	8,6
H-Beta	599	407	0,707	0,176	16,5
H-15	391	292	0,218	0,126	5,9

#### 4.1.2. Acidez total y distribución fuerza ácida

Como se ha indicado en el Apartado 3.2.3 la acidez total de los catalizadores se ha determinado por  $NH_3$ -TPD y la distribución de la fuerza ácida, es decir el tipo de centros ácidos (BAS o LAS) se ha obtenido por Py-FTIR. Los perfiles de TPD- $NH_3$  se muestran en la

Figura 16. En la Tabla 2 se resumen los resultados correspondientes a las temperaturas de desorción del  $\text{NH}_3$  y la relación BAS/LAS para las zeolitas.



**Figura 16.** Perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> para las zeolitas empleadas.

En todos los perfiles de NH<sub>3</sub>-TPD, se observan dos picos diferenciados, que ayudan a clasificar la acidez de acuerdo con la literatura (Woolery et al., 1997). Uno a baja temperatura, en el rango 150-250 °C, relacionado con la desorción de los centros ácidos débiles; y, otro pico a alta temperatura entre 250-360 °C, correspondiente a la desorción de los centros ácidos fuertes, ya que requieren una mayor temperatura para liberar las moléculas de amoníaco adsorbidas (Woolery et al., 1997). H-Beta muestra un pico de temperatura de acidez moderada a 281 °C. Como era de esperar, a medida que aumenta la relación Si/Al, se observa un desplazamiento a menor temperatura de desorción y menor intensidad de los picos, lo que indica que la fuerza ácida disminuye al aumentar la relación Si/Al, es decir, que los centros ácidos son proporcionales al contenido de Al. Por otro lado, después de la introducción de Zn, se observa una importante disminución (del 50,4%) de la acidez total de 759,8 μmol<sub>NH<sub>3</sub></sub> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> a 376,5 μmol<sub>NH<sub>3</sub></sub> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.

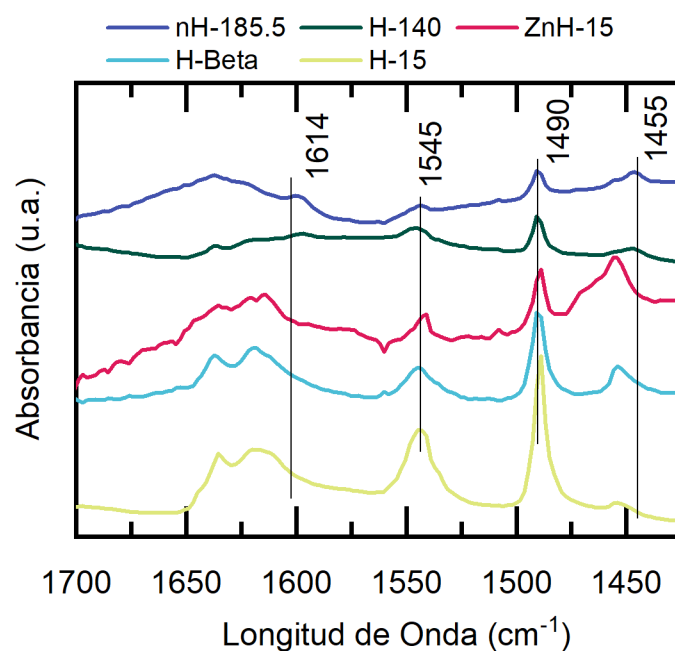
**Tabla 2.** Acidez total de las zeolitas, temperatura de los picos y el ratio BAS/LAS.

Catalizador	Acidez total (μmol <sub>NH<sub>3</sub></sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )	T <sub>Pico.1</sub> (°C)	T <sub>Pico.2</sub> (°C)	Ratio BAS/LAS
nH-185,5	56,1	192	331	1,08
H-140	62,8	191	320	2,31
ZnH-15	376,5	217	352	1,10
H-Beta	496	204	281	2,03
H-15	759,8	216	320	31,20

Los centros ácidos Brønsted y Lewis se han cuantificado usando las bandas IR que se encuentran a 1545 cm<sup>-1</sup> (PyH<sup>+</sup>) y 1455 cm<sup>-1</sup> (PyL) después de la adsorción de piridina. La Figura 17 muestra los espectros Py-FTIR obtenidos para todos los catalizadores.

En la región de  $1455\text{ cm}^{-1}$ , para todos los catalizadores excepto para ZnH-15, la banda correspondiente al enlace coordinado de la piridina es débil y corresponde los centros ácidos débiles. Por otro lado, en la región de  $1545\text{ cm}^{-1}$ , relacionada con el ion piridinio ( $\text{PyH}^+$ ) formado por adsorción en BAS, la zeolita H-15 muestra el pico más alto, lo que resulta en una alta relación BAS/LAS como se muestra en la Tabla 2. Además, como era de esperar, este pico se reduce a medida que aumenta la relación Si/Al.

En cuanto a la ZnH-15, el pico correspondiente a los centros ácidos fuertes se atenúa debido a la aglomeración, pero, por el contrario, el de los centros ácidos débiles aumenta significativamente en comparación con el catalizador original (H-15). Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Fattahi et al. (2016), Su et al. (2020), Vosmerikova et al. (2022) y Matieva et al. (2019) donde observaron que a medida que aumentaba la carga de Zn aumentaba la acidez tipo Lewis mientras que disminuían los centros ácidos Brønsted. Este resultado lo atribuyeron por un lado a la presencia de diferentes especies de Zn que provocaron un aumento de LAS y, por otro lado, a la sustitución de protones por la introducción de  $\text{Zn}^{2+}$  en los centros ácidos Brønsted, generando  $[\text{ZnOH}]^+$  y disminuyendo la acidez fuerte. Todo ello, conlleva a una disminución en el ratio BAS/LAS.



**Figura 17.** Espectros Py-FTIR para las zeolitas empleadas.

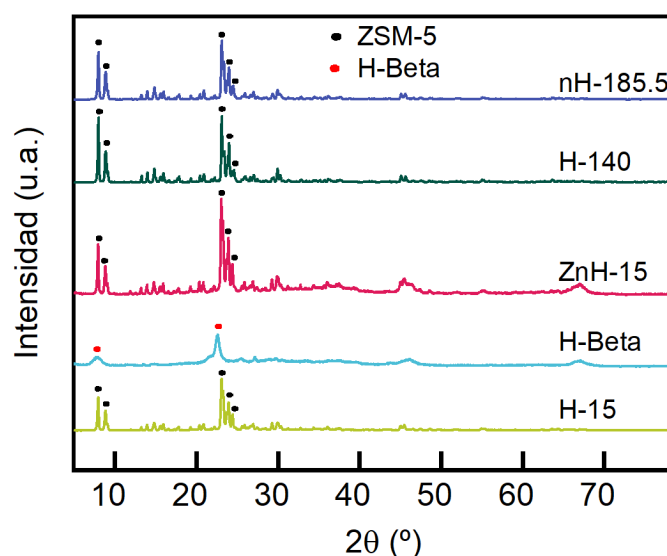
#### 4.1.3. Difracción de Rayos X

La Figura 18 recoge los patrones XRD normalizados de los catalizadores. El patrón de las zeolitas HZSM-5 es casi idéntico y muestran dos picos intensos a  $2\theta \sim 7,9^\circ$  y  $2\theta \sim 8,8^\circ$ , y otros tres picos a  $2\theta \sim 23,1^\circ$ ;  $2\theta \sim 23,3^\circ$  y  $2\theta \sim 23,7^\circ$ , difractogramas que corresponden a la ZSM-5 (topología MFI) de acuerdo con el Centro Internacional de Datos de Difracción (*International Center for Diffraction Data, ICDD*) #79-1638.

La ZnH-15, muestra el mismo patrón de difracción que la ZSM-5, pero además se observa un pico a  $2\theta \sim 36,3^\circ$ , que corresponde a ZnO (de acuerdo con ICDD #36-1451). Este resultado sugiere que las especies de Zn ( $\text{Zn}^{2+}$ ) no solo se han insertado en la superficie o dentro de los poros como  $[\text{Zn}(\text{OH})^+]$ , sino que una porción considerable también está presente en la

superficie externa de la HZSM-5 como partículas de óxido metálico (ZnO). Según Abdelsayed et al. (2015) a medida que se aumenta la carga de zinc la relación entre el Zn presente como partículas de ZnO en comparación con el incorporado en los grupos ácidos de Al, ( $ZnO/[Zn(OH)^+]$ ), aumenta obteniendo una mayor intensidad del pico.

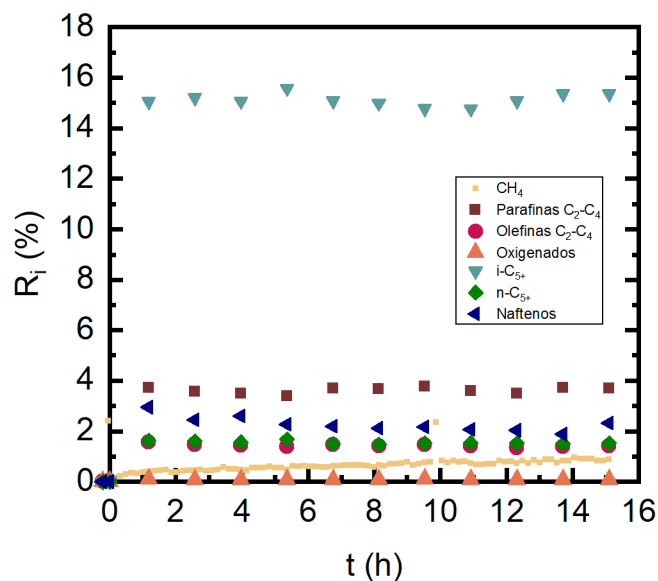
Con respecto a H-Beta, el patrón XRD exhibe picos intensos en  $2\theta \sim 7,8^\circ$  y  $2\theta \sim 22,8^\circ$  (de acuerdo con ICDD #48-38) (topología BEA).



**Figura 18.** Difractograma de rayos X para las zeolitas empleadas.

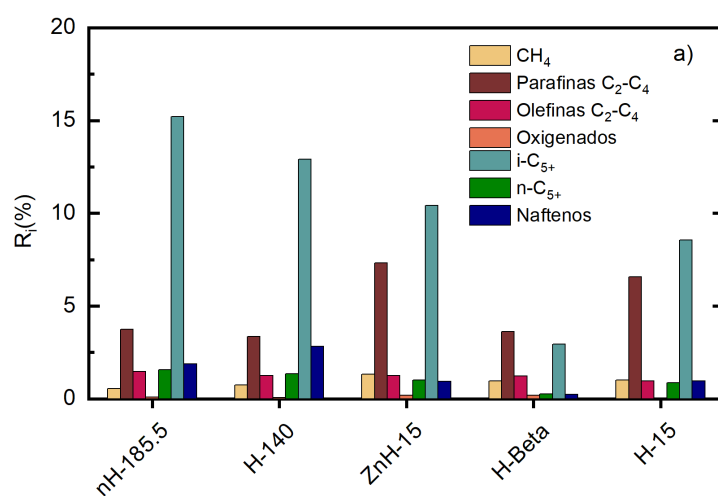
## 4.2. EVALUACIÓN CATALÍTICA

Para evaluar la actividad catalítica y la selectividad de los catalizadores preparados, se han realizado reacciones de 16 horas de duración. En la Figura 19 se muestra a modo de ejemplo la evolución en el tiempo de la distribución de productos con en el catalizador  $ZnO-ZrO_2/nH-185,5$ . Debido a que el objetivo es analizar el efecto de distintos catalizadores ácidos sobre la distribución de productos obtenidos en base a los criterios de rendimiento, conversión y selectividad de distintos compuestos, a lo largo de esta sección se van a mostrar los valores de los parámetros mencionados después de cinco horas de reacción, donde los resultados se consideran estables y representativos de las condiciones de operación y catalizador empleados. Es decir, a partir de este tiempo y durante las 16 horas de reacción los parámetros obtenidos se han mantenido estables y no se ha observado desactivación relevante del catalizador, dejando por tanto este fenómeno fuera del alcance de este trabajo.

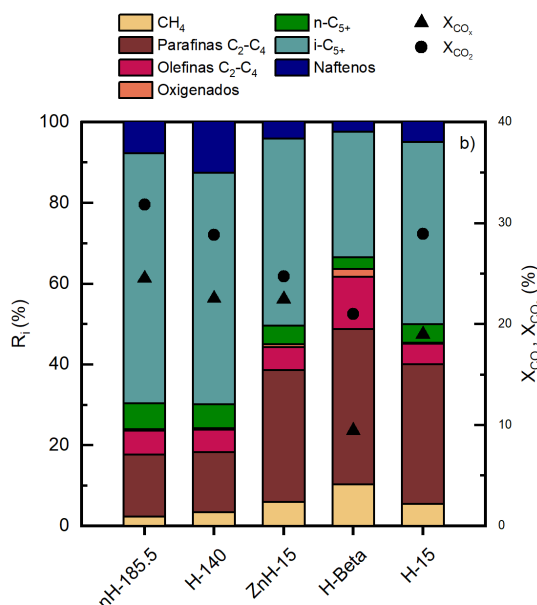


**Figura 19.** Evolución con el tiempo de los rendimientos de agrupaciones de productos con el catalizador ZnO-ZrO<sub>2</sub>/nH-185,5 (420 °C; 50 bar; H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub>=3; CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub>=0,5; 10 g<sub>cat</sub> h mol<sup>-1</sup>).

En la Figura 20 se muestra la distribución de productos en términos de rendimientos obtenida con los diferentes catalizadores ordenados de menor a mayor acidez (Figura 20a), y selectividad de las agrupaciones (Figura 20b), después de cinco horas de reacción.







**Figura 20.** Rendimientos (a), conversiones y selectividades (b) de las agrupaciones de productos, con distintos catalizadores en combinación con ZnO-ZrO<sub>2</sub> tras 5 horas de reacción (420 °C; 50 bar; H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub>=3; CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub>=0,5; 10 g<sub>cat</sub> h mol<sup>-1</sup>).

Comparando los resultados, se observan diferencias significativas en los rendimientos obtenidos, lo que sugiere que la distribución de productos está directamente influenciada por el tipo (morfología) de zeolita y sobre todo por la acidez. En primer lugar, los mayores rendimientos de hidrocarburos isoparafínicos del rango de la gasolina se obtienen en el orden de nH-185,5>H-140>ZnH-15>H-15>H-Beta, que coincide con el orden ascendente de acidez excepto con la H-Beta. Concretamente, en la nH-185,5 se obtienen isoparafinas C<sub>5+</sub> adecuadas para la producción de gasolina de alto octanaje como productos principales, especialmente 2-metilbutano y 2-metilpentano, con un rendimiento del 15,2%, mientras que en la H-Beta no supera el 3%.

En un estudio de Van der Mynsbrugge et al. (2012) justifican que la estructura de la H-Beta no favorece la formación de gasolina tanto como la HZSM-5, ya que la estructura de poros grandes permite la alimentación directa de especies aún más grandes que en la HZSM-5, dando como resultado una corriente de producto que consta predominantemente de componentes demasiado pesados para la producción de gasolina, para lo cual se debe limitar el contenido de C<sub>10</sub>. No obstante, en este caso los productos son mayoritariamente hidrocarburos ligeros como parafinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, lo cual puede atribuirse al craqueo de los hidrocarburos más pesados en las condiciones de reacción utilizadas.

Por tanto, si bien en la investigación realizada por Mirshafie et al. (2022) obtuvieron mayores rendimientos de gasolina y compuestos aromáticos alquilados con la combinación de ZSM-5/Beta, atendiendo a los resultados obtenidos en este TFG (Figura 20) la zeolita mesoporosa H-Beta por sí sola no es capaz de convertir el metanol a gasolina, dando como resultado el mayor rendimiento de oxigenados (0,18%). De hecho, el rendimiento de compuestos oxigenados, metanol y dimetil éter, está directamente relacionado con la actividad catalítica de la zeolita, ya que como se ha explicado anteriormente, en la síntesis directa dichos compuestos intermedios se transforman a hidrocarburos mediante reacciones catalizadas por catalizador ácido. Por tanto, un menor rendimiento de oxigenados se traduce a una mayor conversión de metanol/DME a hidrocarburos. No obstante, esto no implica que los productos

formados sean de interés para la formación de gasolina, como es el caso de la H-15, con la cual se consigue el menor rendimiento de oxigenados (0,05%) pero un rendimiento de parafinas ligeras C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> superior al resto.

Cabe destacar que en ningún caso se ha obtenido presencia de aromáticos como bencenos, toluenos y xilenos (BTX). Este resultado puede explicarse atendiendo a las condiciones de operación, ya que al emplear una alimentación con un ratio molar de H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub>=3, los dobles enlaces de los hidrocarburos cíclicos poliinsaturados se hidrogenan dando cicloalcanos, y por otro lado se dificultan las reacciones de dehidrociclación de las parafinas lineales mientras se favorecen las reacciones de hidroisomerización.

Las olefinas formadas sufren reacciones de oligomerización y ciclación para producir compuestos nafténicos que posteriormente, se pueden transformar en hidrocarburos aromáticos mediante reacciones de transferencia de hidrogeno entre las especies nafténicas y olefinicas (Viswanadham et al., 2022). Por tanto, un mayor rendimiento de isoparafinas que de aromáticos es debido a que en las condiciones de operación empleadas, la hidroisomerización de las olefinas de cadena larga para producir isoparafinas está más favorecida que la deshidrociclación para formar compuestos aromáticos como se puede observar en los resultados resumidos en la Figura 11.

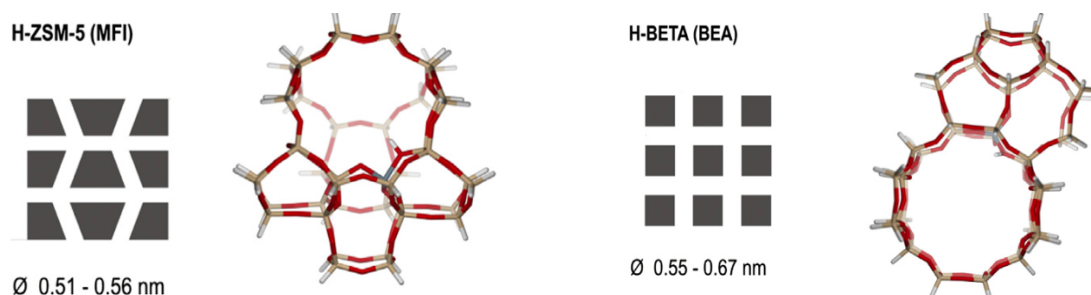
Asimismo, si la reacción se detiene a nivel de ciclación, los productos son naftenos formados por la aromatización incompleta de parafinas lineales (Viswanadham et al., 2022) lo que se puede ver reflejado en: para la nH-185,5, un menor rendimiento de parafinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (3,75%) conlleva a un mayor rendimiento de Naftenos (1,89%) y, por el contrario, para la H-15, un mayor rendimiento de parafinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (6,57%) implica una menor formación de Naftenos (0,95%). Atendiendo a los resultados obtenidos, el mayor rendimiento se obtiene con la H-140 (2,82%) mientras que en la nH-185,5 se obtiene el 1,89%. Esto se atribuye principalmente, a que la H-140 presenta un ratio BAS/LAS superior a la nH-185 (Tabla 2), y debido a que los centros ácidos Brønsted son los responsables de las reacciones de oligomerización, ciclación y aromatización, se favorece más la formación de hidrocarburos nafténicos. Además, el tamaño de cristal de la nH-185,5 podría no ser beneficioso para la formación de naftenos.

Tampoco ha sido destacable la presencia de olefinas como propeno, buteno y eteno, lo que se puede justificar en base a que: i) se hidrogenan a parafinas debido a la alta presión parcial de H<sub>2</sub>; y ii) la topología de la zeolita HZSM-5 no favorece la formación de estas.

Por un lado, una menor relación H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> favorece la formación de hidrocarburos insaturados, por lo que una posible estrategia para la producción de olefinas sería mejorar la activación de CO<sub>2</sub> y la adsorción de CO, mientras se debilita la adsorción de H<sub>2</sub>, ajustando el ratio de este en la alimentación.

Por otro lado, una zeolita de poro medio, como la ZSM-5 (topología MFI), permite la difusión de moléculas más grandes que zeolitas para procesos MTO como el SAPO-34 (Portillo et al., 2022; Sharma et al., 2021) y, por tanto, puede producir tanto olefinas ligeras como alcanos ramificados del rango de la gasolina. Su red de microporos configurada con unos canales rectos y otros en zig-zag como se observa en la Figura 21, proporciona una alta selectividad a los hidrocarburos del rango de la gasolina (Fu et al., 2016) y además favorece la oligomerización de los intermedios de olefina más que las reacciones de craqueo (Tuo et al., 2023). En cuanto a las zeolitas 12 MR (topología BEA) como la H-Beta, están formadas por

canales rectos que se cruzan y pueden dar una gama de productos desde  $C_2$  alcanos/alquenos hasta alquilaromáticos, lo que implica una baja selectividad de forma para la transformación de metanol/DME a hidrocarburos (Sharma et al., 2021).



**Figura 21.** Topologías MFI y BEA (Van Der Mynsbrugge et al., 2012).

Por tanto, analizando el efecto de la topología de la zeolita, se puede concluir que las zeolitas ZSM-5 con canales de poro medio ( $\sim 5,5$  Å), favorecen la oligomerización de olefinas, así como la producción de hidrocarburos  $C_5$ - $C_{11}$ , lo que supone un avance significativo en la síntesis de gasolina mediante el proceso MTG (Viswanadham et al., 2022).

De este modo, la presencia de parafinas ligeras como etano y butano, se puede explicar bien por la hidrogenación de las olefinas ligeras formadas a partir de la conversión de oxigenados o bien por el craqueo de los hidrocarburos más pesados provocado por una excesiva acidez. Debido a esto, los mayores rendimientos de parafinas ligeras  $C_2$ - $C_4$  se obtienen con las zeolitas más ácidas, ZnH-15 y H-15 con un 7,33% y 6,57% respectivamente, ambas con la misma relación molar Si/Al.

Por otro lado, en cuanto a la indeseada formación de metano mediante las reacciones descritas en las Ecuaciones 5 y 6, el menor rendimiento le corresponde a la nH-185,5 (0,55%), lo que se traduce en una alta sinergia entre los dos catalizadores (ZnO-ZrO<sub>2</sub>/nH-185,5) haciendo que esta zeolita resulte muy interesante para la producción de combustibles sostenibles. Además, al igual que las parafinas ligeras, el metano se forma a partir del craqueo de los hidrocarburos presentes en el medio de reacción por lo que una mayor la acidez también va a favorecer la formación de CH<sub>4</sub> como se puede observar en la Figura 20. Esto puede verse reflejado en un rendimiento de metano de 0,75% para la H-140 y de 1,02% para la zeolita más ácida H-15.

Por tanto, la diferencia más notable está en la formación de isoparafinas  $C_{5+}$ . La acidez más fuerte de H-15 podría causar el craqueo excesivo de hidrocarburos pesados a hidrocarburos más ligeros del rango  $C_2$ - $C_4$ , mientras que una zeolita demasiado baja en acidez no sería beneficiosa para la producción de hidrocarburos, ya que por un lado el metanol solo llegaría deshidratarse a dimetil éter (Portillo et al., 2022) y, por otro lado, no habría suficiente acidez para las reacciones de oligomerización/isomerización/aromatización de los productos primarios. Por tanto, ambos casos desfavorecen la producción selectiva de hidrocarburos  $C_5$ - $C_{11}$  y se requiere determinar una acidez óptima para maximizar la producción de gasolina coincidiendo con la hipótesis de Wei et al. (2017).

Como se muestra en la Figura 20b, las conversiones de CO<sub>x</sub> y CO<sub>2</sub> no están tan influenciadas por el tipo de zeolita, sino que están predominantemente condicionadas por el componente metálico del catalizador tandem. Aun así, la mayor conversión de CO<sub>x</sub> se obtiene con la nH-185,5 (24,5%) y disminuye ligeramente a medida que aumenta la acidez total, excepto con la H-Beta, con la cual se obtiene la peor conversión de CO<sub>x</sub> (61% menor que con la nH-185,5).

En la síntesis directa, ocurre el desplazamiento del equilibrio en la etapa de síntesis de metanol reacciones descritas en las Ecuaciones 7 y 8, a causa de la conversión inmediata de este último a hidrocarburos. Por tanto, la baja conversión obtenida con la H-Beta es debido a que no se favorece la transformación de metanol a hidrocarburos, no se desplaza el equilibrio en la primera etapa y consecuentemente no reacciona tanto  $\text{CO}_x$ . Por el contrario, una mayor conversión de  $\text{CO}_x$  con la nH-185,5 se traduce en una alta sinergia entre el catalizador metálico  $\text{ZnO-ZrO}_2$  y nH-185,5, consiguiendo desplazar el equilibrio en la primera etapa debido a una mayor conversión de metanol a hidrocarburos (segunda etapa).

Es importante señalar que la conversión de  $\text{CO}_x$  tiene en cuenta la transformación de CO y  $\text{CO}_2$  a metanol, metano e hidrocarburos, mientras que la conversión de  $\text{CO}_2$  hace referencia a la transformación de este a cualquier producto (incluido el CO mediante la rWGS). Esto indica que una mayor conversión de  $\text{CO}_2$  solo implica una mayor producción de CO, ya que la producción de CO corresponde a la diferencia entre la conversión de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}_x$ .

Al analizar el efecto de la modificación con zinc, se observa que se obtiene mayor conversión de  $\text{CO}_x$  pero menor conversión de  $\text{CO}_2$  comparando con la H-15. Este resultado sugiere que el Zn inhibe la reacción rWGS, evitando que el  $\text{CO}_2$  se reduzca a CO y, por tanto, favoreciendo la formación de metanol, ya que ambos deben competir por los mismos reactivos ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ ) coincidiendo con lo reportado por Sharma et al. (2021).

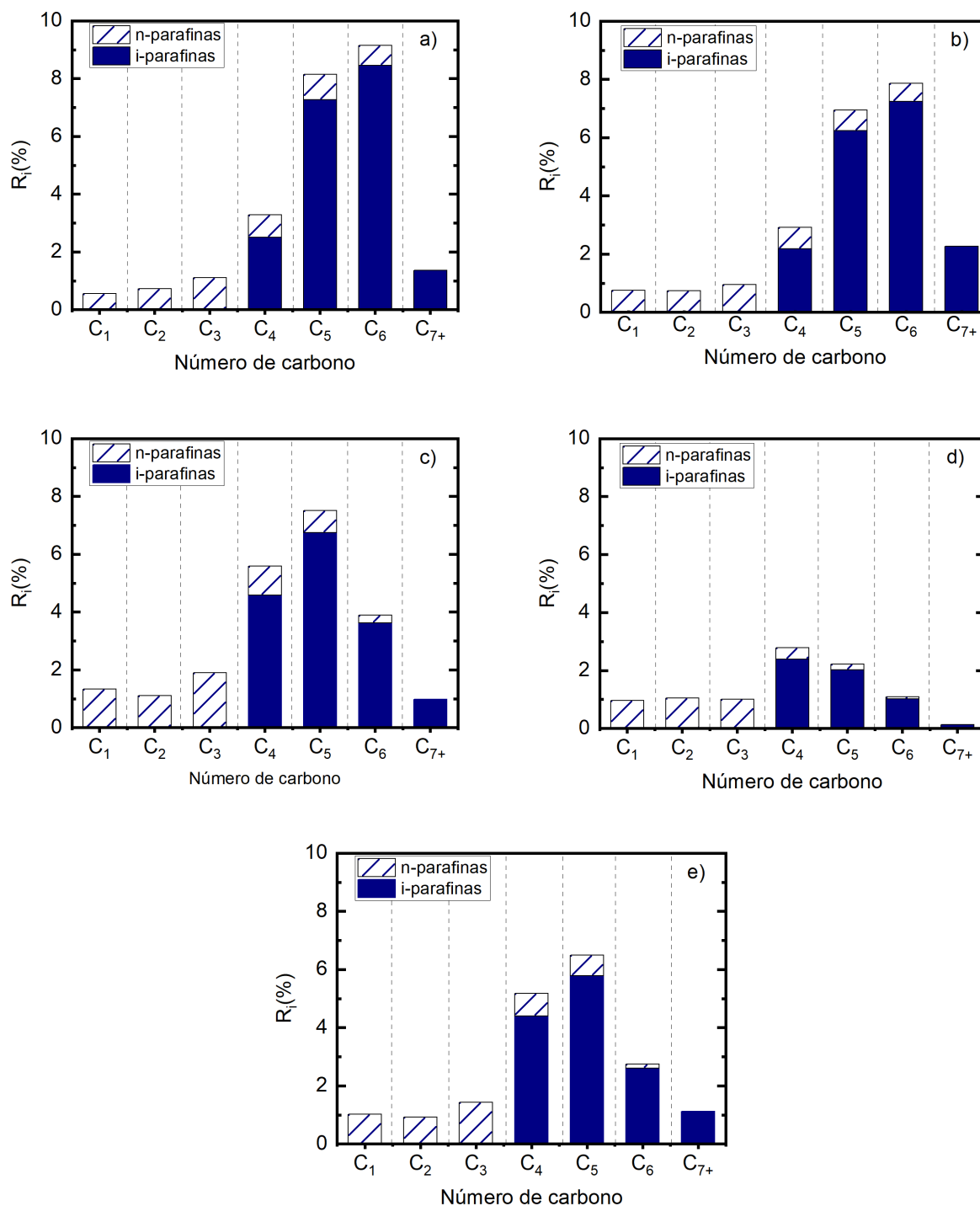
Por otro lado, en la Figura 20b se aprecia cómo al disminuir la acidez de la zeolita aumenta la selectividad de i- $\text{C}_{5+}$  y de n- $\text{C}_{5+}$  mientras que la selectividad para productos más ligeros como metano y parafinas  $\text{C}_2\text{-C}_4$  desciende puesto que se reducen las reacciones de craqueo causadas por la acidez. Sin embargo, la zeolita H-Beta no sigue esta tendencia puesto que obtiene las menores selectividades de i-parafinas (31,13%) y n-parafinas (2,87%)  $\text{C}_{5+}$  mientras que las selectividades a metano y oxigenados son superiores con un 10,22% y un 1,89% respectivamente.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, la zeolita H-Beta para la producción de gasolina tiene un menor interés desde la perspectiva de su uso en la conversión directa de mezclas de  $\text{CO}_2/\text{CO}$  a hidrocarburos, ya que además de obtener la menor conversión de  $\text{CO}_x$ , los productos obtenidos son mayoritariamente parafinas ligeras y presenta altas selectividades a metano y oxigenados a causa de su estructura como se ha comentado anteriormente.

Por el contrario, el mejor comportamiento le corresponde a la nH-185,5, con unas selectividades a los hidrocarburos isoparafínicos  $\text{C}_{5+}$  y naftenos de 61,02% y 12,55% respectivamente, además de baja selectividad a metano y compuestos oxigenados. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Zhang et al. (2018) donde se demostró que un tamaño de cristal más pequeño aumentaba la selectividad de hidrocarburos más pesados. Además, como se ha comentado en el Apartado 4.1.1., unos cristales de tamaño nanométrico le proporciona una mayor superficie externa y un mayor volumen de mesoporo, lo que promueve la difusión de moléculas grandes y la accesibilidad a los centros ácidos, dando como resultado, un mejor rendimiento hacia hidrocarburos líquidos y una mayor selectividad a las isoparafinas (Fu et al., 2016). Todo ello, junto con una mayor conversión de  $\text{CO}_x$ , hace que la nano HZSM-5 sea una zeolita potencial para aplicaciones industriales, puesto que se consigue una alta sinergia entre el catalizador metálico y la zeolita.

En la Figura 22 se representa la distribución de carbonos en la corriente de productos con los catalizadores nH-185 (Figura 22a), H-140 (Figura 22b), ZnH-15 (Figura 22c), H-Beta (Figura

22d) y H-15 (Figura 22e) ordenados de menor a mayor acidez. Estos resultados permiten comparar el desempeño de los catalizadores desde la perspectiva del producto de interés.



**Figura 22.** Rendimientos de n-parafinas e isoparafinas, clasificadas por número de carbono para los catalizadores nH-185 (a), H-140 (b), ZnH-15 (c), H-Beta (d) y H-15 (e) tras 5 horas de reacción.

Se puede observar que los hidrocarburos producidos con los distintos catalizadores son sobre todo C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>. Los mayores rendimientos de C<sub>6</sub>, C<sub>5</sub> y C<sub>4</sub> se han obtenido con la zeolita nH-185,5: 9,15%, 8,14% y 3,28%, respectivamente.

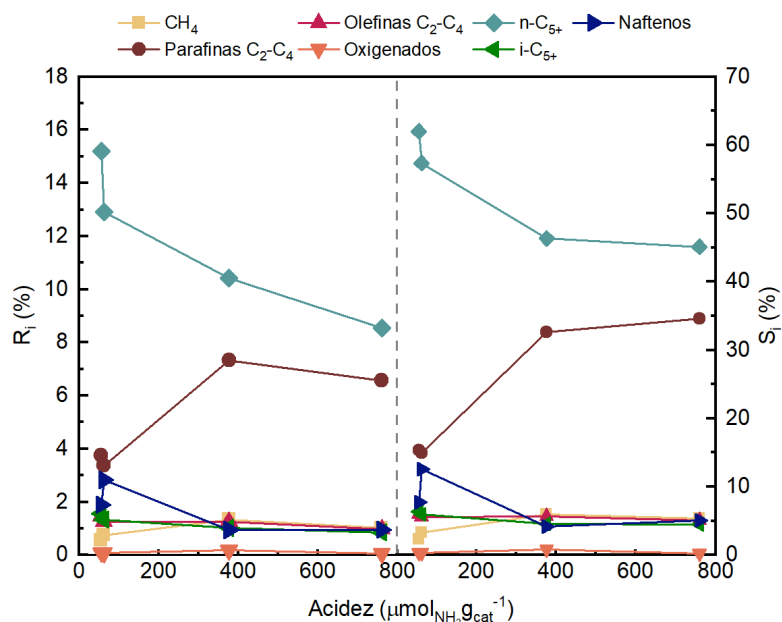
Al comparar inicialmente los resultados, es destacable que la fracción de gasolina  $C_{5+}$ , es mayoritariamente isoparafínica con todos los catalizadores empleados, siendo 2-metilbutano, 2-metilpentano, 3-metilpentano y 2,2-dimetilbutano los hidrocarburos más frecuentes. Este contenido elevado de isoparafinas está de acuerdo con la actividad establecida de los catalizadores basados en zeolita HZSM-5 para la isomerización de las parafinas lineales correspondientes (Parra et al., 2023).

Los rendimientos totales de isoparafinas  $C_5$  y  $C_6$  con las zeolitas nH-185,5 y H-140 han alcanzado el 15,7% y 13,4% respectivamente, sin apenas producción de parafinas lineales, obteniendo ratios  $C_i/C_n$  de 4,1 y 3,9. Por el contrario, los compuestos de más de 7 átomos de carbono han sido poco significativos, consecuencia de las propiedades del óxido metálico y de la zeolita utilizados en el catalizador tándem. Además, la alta temperatura y el elevado contenido de hidrógeno dificultan las reacciones de deshidrociclización, aromatización y oligomerización de olefinas ligeras, resultando en un bajo rendimiento de cicloalcanos y aromáticos (Parra et al., 2023).

Cabe destacar que la formación de isoparafinas y aromáticos son procesos competitivos, ya que las olefinas de cadena larga se pueden convertir en compuestos aromáticos mediante ciclación y transferencia de hidrógeno en los centros ácidos Brønsted, mientras que al mismo tiempo pueden formar isoparafinas mediante la hidrogenación/hidroisomerización (Su et al., 2020; Viswanadham et al., 2022).

#### 4.2.1. Efecto de la acidez

Con el objetivo de analizar la influencia de la acidez total, en la Figura 23 se ha representado el efecto de la acidez en los rendimientos (a izquierda de la gráfica) y selectividades (a la derecha) de las agrupaciones o *lumps* después de cinco horas de reacción.



**Figura 23.** Evolución de los rendimientos (izquierda) y selectividades (derecha) de las agrupaciones de productos con la acidez tras 5 horas de reacción.

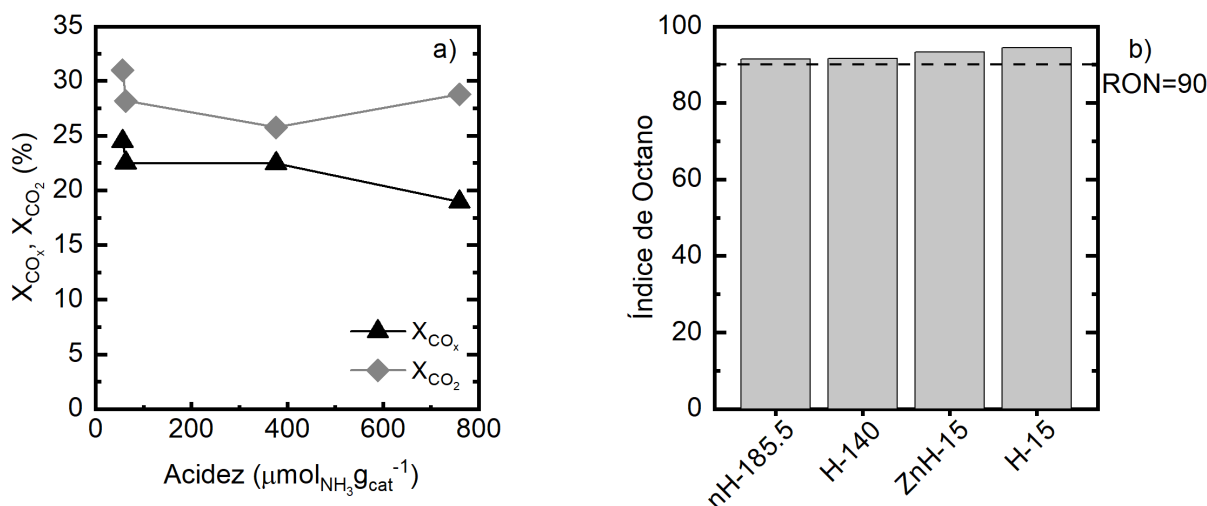
En primer lugar, se observa que al aumentar la acidez, disminuye notablemente el rendimiento de isoparafinas  $C_{5+}$ , mientras que aumenta el rendimiento de parafinas ligeras.

Esto es debido a que se favorecen las reacciones de craqueo de olefinas y parafinas de cadena larga, de tal forma que la relación  $i\text{-C}_{5+}/\text{Parafinas}, \text{C}_2\text{-C}_4$  disminuye de 4 a 1,3 para los valores de  $56,1 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  y  $759,8 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  respectivamente. Del mismo modo, a medida que incrementa la acidez total, disminuye el rendimiento de compuestos olefínicos y aumenta el del metano, debido a que se favorece la actividad de craqueo, que es proporcional a la acidez.

En cuanto a los compuestos nafténicos, se aprecia cómo a medida que aumenta la acidez total disminuye el rendimiento, excepto con los valores  $56,1 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  y  $62,8 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  los cuales pertenecen a las zeolitas nH-185,5 y H-140 respectivamente (Tabla 2). Por tanto, un mayor rendimiento de naftenos con la zeolita H-140 se atribuye principalmente a un mayor tamaño de cristal. Por otro lado, la selectividad a compuestos nafténicos muestra la misma tendencia, aunque comparando las zeolitas ZnH-15 y H-15, la incorporación del zinc provoca una menor selectividad pese a tener una menor acidez total.

Por tanto, debido a que el objetivo principal es la formación de isoparafinas del rango de la gasolina con un bajo contenido en parafinas lineales y olefinas, son preferibles catalizadores con una acidez moderada, de forma en que se favorecen las reacciones de oligomerización/isomerización/aromatización pero sin provocar el craqueo de los hidrocarburos más pesados para dar alcanos y metano de acuerdo con lo concluido por Viswanadham et al. (2022) para el proceso de transformación de parafinas lineales a moléculas de alto octanaje.

En la Figura 24 se muestra la evolución de las conversiones de CO y CO<sub>2</sub>, ( $X_{\text{CO}_2}$  y  $X_{\text{CO}_x}$ ) y del octanaje de la mezcla de hidrocarburos, determinado según el método propuesto por Anderson, Sharkey y Walsh (Anderson et al., 1972).



**Figura 24.** Evolución de las conversiones con la acidez (a) y los octanajes obtenidos con los distintos catalizadores (b) tras 5 horas de reacción.

En primer lugar, se observa cómo a medida que aumenta la acidez disminuye la conversión de CO<sub>x</sub>, aunque debido a que las zeolitas H-140 y ZnH-15 presentan una conversión similar, la tendencia es ligeramente descendente en ese rango de acidez. Este resultado sugiere que, pese a que las conversiones están principalmente condicionadas por el catalizador metálico, una mayor acidez de la zeolita no favorece la transformación de metanol/DME a hidrocarburos, por tanto, no se desplaza el equilibrio de la primera etapa y consecuentemente no reacciona tanto CO/CO<sub>2</sub> para dar metanol/DME. Por el contrario, la tendencia de X<sub>CO<sub>2</sub></sub>, muestra un

mínimo, lo que sugiere que a medida que aumenta la acidez disminuye la transformación de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CO}$  mediante la rWGS (al igual que  $X_{\text{CO}_x}$ ). A partir de un valor determinado de acidez ( $376,5 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) con un aumento de esta, aumenta la conversión de  $\text{CO}_2$ , lo cual sólo implica una mayor producción de  $\text{CO}$  y no de metanol/DME, puesto que la  $X_{\text{CO}_x}$  sigue disminuyendo.

En cuanto al RON, se observa un aumento mínimo con el aumento de acidez (de 91,5 a 94,4), lo que indica una alta fracción de gasolina de calidad en todos los casos, debido al alto contenido de isoparafinas y la baja presencia de parafinas lineales. Además, cabe señalar que la composición característica obtenida con todos los catalizadores, sin presencia de compuestos aromáticos (debe ser inferior al 35% en volumen), es de gran interés para su incorporación al *pool* de gasolinas de refinería, debido a las restricciones sobre el carcinogénico benceno ( $< 1\text{vol}\%$ ) en las gasolinas comerciales según la normativa Euro VI (Lathia et al., 2019; Sarathy et al., 2018). No obstante, para comercializar el combustible directamente como gasolina, sería necesario un ajuste en el número RON con el fin de alcanzar un octanaje superior al 95 (UNE-EN 228:2013 A1:2017) y así cumplir con las especificaciones Europeas de combustible exigidas. Para ello, se podrían emplear aditivos oxigenados como alcoholes o preferiblemente éteres (Sobarsah et al., 2021).

De acuerdo con los mecanismos informados por Gao et al. (2017) y Tuo et al. (2023) la mezcla de  $\text{CO}_2/\text{CO}$  se hidrogena a metanol/DME en la superficie del catalizador metálico, y, posteriormente se produce el acoplamiento C-C dentro de los poros de la zeolita para producir hidrocarburos. El ciclo catalítico propuesto es el siguiente; el  $\text{CO}_2$  primero se quimisorbe en las vacantes de oxígeno, y las especies de  $\text{CO}_2^*$  quimisorbidas se hidrogenan para dar formiato ( $\text{bi-HCO}_2^*$ ), dioximetileno ( $\text{bi-H}_2\text{CO}_2^*$ ), metoxi ( $\text{mono-H}_3\text{CO}^*$ ) y finalmente metanol/DME. Los intermedios de metanol/DME formados sobre la superficie del catalizador metálico, pasan a través de la HZSM-5, donde se transforman en varios hidrocarburos en los centros ácidos Brønsted de la zeolita a través del mecanismo de *pool* de hidrocarburos (*Hydrocarbon pool*, HCP). Por tanto, la cantidad y el tipo de los centros ácidos regulan la distribución de productos. Los centros ácidos débiles no pueden transformar los intermedios, mientras que los centros ácidos Brønsted juegan un papel esencial en la formación de hidrocarburos, aunque un exceso de ellos pueda llegar a producir excesivas reacciones de craqueo/hidrogenación no deseadas para la producción de productos de interés como se ha comentado anteriormente, coincidiendo con Gao et al. (2017) y Tuo et al. (2023).

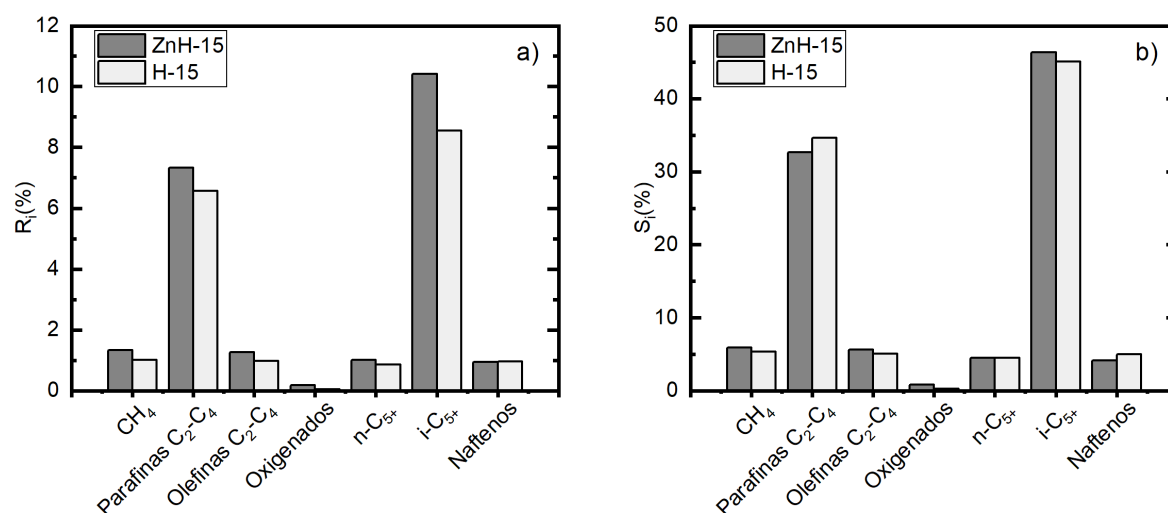
Debido a que no se han obtenido compuestos aromáticos, no se puede apreciar la naturaleza competitiva de los aromáticos y las olefinas. Aun así, el rendimiento de olefinas disminuye de 1,46% a 0,97% a medida que incrementa la relación BAS/LAS, resultado que concuerda con los obtenidos en diferentes estudios (Gao et al., 2016; Tuo et al., 2023; Yarulina et al., 2018). Se ha comprobado que los aromáticos se generan principalmente por reacciones de transferencia de hidrógeno entre los compuestos nafténicos y olefínicos catalizadas por los BAS, por tanto, una disminución de la densidad de los centros ácidos Brønsted, reduce las reacciones de transferencia de hidrógeno, ciclación y oligomerización, dando como resultado una baja cantidad de aromáticos, mientras se favorece la formación de olefinas (Figura 11) (Gao et al., 2016; Tuo et al., 2023; Yang et al., 2017; Yarulina et al., 2018).



#### 4.2.2. Efecto de la incorporación de zinc

El efecto de la modificación de la superficie de la zeolita mediante la incorporación de zinc se ha estudiado únicamente sobre la zeolita de menor relación Si/Al (H-15), la cual ha presentado el mayor valor de acidez.

En la Figura 25 se muestran los rendimientos y selectividades de las agrupaciones o *lumps* obtenidos con los catalizadores H-15 y ZnH-15. Nuevamente, el objetivo es analizar y comparar la distribución de productos, por lo que los resultados mostrados pertenecen al tiempo de reacción de cinco horas.



**Figura 25.** Rendimientos (a) y selectividades (b) de agrupaciones de productos con los catalizadores H-15 y ZnH-15 tras 5 horas de reacción.

La incorporación del elemento metálico tiene una influencia significativamente favorable en la distribución de productos, ya que todos los rendimientos, excepto el de los naftenos, aumentan (Figura 25). Este cambio en el comportamiento del catalizador se puede justificar bien por la modificación de las propiedades texturales o bien por el cambio de acidez de la zeolita original (H-15).

Como se ha explicado en el Apartado 4.1.1., la incorporación de Zn ha disminuido significativamente el área superficial BET debido a que el óxido de zinc se encuentra dentro de los poros del catalizador y, por otro lado, ha aumentado el volumen del mesoporo, los cuales favorecen la formación de moléculas más grandes, al mismo tiempo que facilitan la difusión. Además, la acidez total ha disminuido y con ello la relación BAS/LAS, principalmente los centros ácidos Brønsted.

Al comparar inicialmente los resultados obtenidos, se observa que para el catalizador ZnH-15, la producción de isoparafinas C<sub>5+</sub> aumenta un 21,8% lo que conlleva una mayor calidad del combustible. Dicho aumento se atribuye a que al incorporar zinc en la H-15, disminuye la acidez y la cantidad de centros ácidos Brønsted, por lo que se reducen las reacciones de craqueo de intermediarios olefinicos de cadena larga (Su et al., 2020). Además, al disminuir los BAS, se reducen las reacciones de transferencia de hidrógeno y deshidrociclización de olefinas para formar compuestos aromáticos, mientras se favorecen las reacciones de hidrogenación/hidroisomerización de las olefinas produciendo isoparafinas. (Fattahi et al., 2016; Su et al., 2020; Viswanadham et al., 2022; Vosmerikova et al., 2022). Teniendo en

cuenta los resultados obtenidos, se puede asumir que el mecanismo de la Figura 11 propuesto por Vosmerikova et al. (2022) se adapta a las reacciones MTG del proceso realizado.

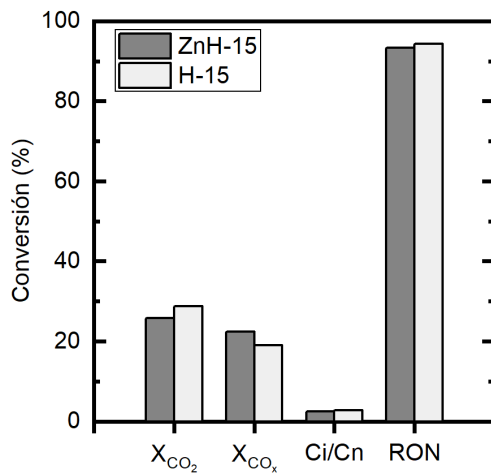
Del mismo modo, las selectividades a la fracción de isoparafinas  $i-C_{5+}$  ha aumentado en comparación con la H-15, de 49,5% a 50,9% respectivamente. Según Fattahi et al. (2016) el buen desempeño catalítico del catalizador promovido por zinc sobre el proceso MTG puede ser una consecuencia del efecto sinérgico entre las especies de zinc y los centros ácidos. No obstante, estos resultados son principalmente debidos a la elevada actividad de hidrogenación/hidroisomerización del Zn en condiciones de alta presión y con presencia de  $H_2$ , favoreciendo así, la formación de isoparafinas mientras disminuye la formación de aromáticos (Parra et al., 2023; Vosmerikova et al., 2022). Cabe señalar que el comportamiento del Zn es diferente al que se presenta sin la presencia de  $H_2$  en la alimentación, donde en este caso, su capacidad deshidrogenante favorece las reacciones de aromatización y ciclación obteniendo compuestos aromáticos (Jin et al., 2023).

La producción de parafinas y olefinas aumenta un 11,6% y un 27,8% respectivamente, lo que se puede justificar por una mayor producción de olefinas ligeras formadas a partir de la conversión de oxigenados y por una mayor hidrogenación de estas a parafinas.

Por otro lado, tanto el rendimiento como la selectividad a metano aumentan en un 30,0% y 10,4% lo que se podría atribuir a la actividad del zinc en la metanización. Por tanto, con el fin de maximizar la producción de gasolina mediante la incorporación de este metal, sería necesario inhibir la indeseada metanación mediante la incorporación de otros elementos o ajustando las condiciones de reacción, ya que consume los reactivos necesarios para la hidrogenación del CO y del  $CO_2$ .

También se observa que al introducir Zn en la muestra de HZSM-5, aumenta ligeramente el contenido de oxigenados, resultado que concuerda con una mayor conversión de  $CO_x$  (22,47%) y con una menor conversión de  $CO_2$  (25,77%) como se puede apreciar en la Figura 26. En otras palabras, el  $CO_2$  de la alimentación se transforma en otros productos distintos al CO, como metanol y DME, lo que hace que aumente la conversión de  $CO_x$ , pero disminuya la de  $CO_2$ . Por tanto, se puede concluir que mediante la incorporación de zinc se inhibe la indeseada rWGS, favoreciendo la formación de compuestos oxigenados que posteriormente se transforman en hidrocarburos. Este resultado concuerda con los obtenidos por Fattahi et al. (2016) que lo justifican con el efecto sinérgico entre el zinc y los centros ácidos.

Finalmente, debido al alto contenido de isoparafinas, en ambas zeolitas se observa un alto índice de octano lo cual es de vital importancia para conseguir una buena combustión con la gasolina producida mientras se evita la indeseada autoignición.



**Figura 26.** Comparación de conversiones  $CO_2$ ,  $CO_x$ , ratio Ci/Cn y RON de los catalizadores H-15 y ZnH-15 tras 5 horas de reacción.

## 5. CONCLUSIONES

En función de los resultados se han establecido las siguientes conclusiones:

### **Sobre la caracterización de los catalizadores**

Atendiendo a las propiedades estructurales, en primer lugar se puede concluir que, un aumento de la relación Si/Al altera la microporosidad de la zeolita, disminuyendo tanto el área superficial como el volumen de los microporos.

Por otro lado, la incorporación de zinc produce una disminución en el área superficial y en el volumen de microporo a causa de la difusión del metal en los poros de la zeolita como  $[\text{Zn}(\text{OH})^+]$ . En lo que se refiere al estudio XRD, la incorporación del metal no produce una variación apreciable en la estructura cristalina de la HZSM-5, no obstante, cabe remarcar un pico correspondiente al ZnO, lo que sugiere que el zinc también se ha depositado en la superficie externa del catalizador.

La zeolita con tamaño de cristal nanométrico presenta una superficie de microporos ligeramente mayor que la H-140 pese a tener una relación Si/Al mayor, lo que indica que el empaquetamiento de cristales más pequeños genera una porosidad adicional.

Asimismo, se ha comprobado que la H-Beta presenta las propiedades características de un sólido mesoporoso con un diámetro de poro significativamente superior al resto de las zeolitas.

Una herramienta adecuada para controlar la acidez es la relación Si/Al, ya que al aumentar esta relación disminuye la acidez total y la densidad de los centros ácidos fuertes. En este caso, la modificación mediante la incorporación de zinc junto con la aglomeración con la matriz formada por bentonita y alúmina, disminuye notablemente la acidez y el ratio BAS/LAS del catalizador original debido a las interacciones entre el  $\text{Zn}^{2+}$  y los centros ácidos Brønsted.

### **Sobre el comportamiento catalítico de los catalizadores.**

Se ha comprobado que la relación Si/Al afecta significativamente en la distribución de productos, especialmente en las isoparafinas  $\text{C}_{5+}$  y las parafinas ligeras, concluyendo que una excesiva acidez incrementa las reacciones de craqueo de los hidrocarburos del rango de la gasolina dando como resultado altos rendimientos de parafinas  $\text{C}_2\text{-C}_4$  y metano. Además, una mayor acidez no favorece la transformación de metanol/DME a hidrocarburos mediante el catalizador ácido, dificultando el desplazamiento del equilibrio en la primera etapa y consecuentemente no reaccionando tanto  $\text{CO}_2/\text{CO}$  para dar compuestos intermedios.

Analizando la distribución de carbonos se ha podido comprobar la actividad establecida de las zeolitas HZSM-5 para la isomerización, obteniendo mayoritariamente isoparafinas en todas las fracciones, de tal forma que las corrientes de producto presentan un alto índice de octano ( $>90$  en todos los casos). Además, no se han obtenido hidrocarburos aromáticos, lo cual en gran medida, es debido a las condiciones de reacción, ya que al emplear altas presiones parciales de  $\text{H}_2$  se dificultan las reacciones de deshidrociclación, aromatización y oligomerización así como la formación de dobles enlaces para dar hidrocarburos poliinsaturados.

Por otro lado, la zeolita mesoporosa H-Beta da como resultado altos rendimientos de oxigenados y parafinas ligeras mientras que la selectividad a los hidrocarburos isoparafínicos  $C_{5+}$  es demasiado baja, descartando así en estudios posteriores el uso de esta zeolita para la producción de gasolina en este proceso integrado.

Por su parte, la zeolita nH-185,5 utilizada en tándem junto con el  $ZnO-ZrO_2$  obtiene el mejor comportamiento catalítico (mayor rendimiento y selectividad de  $i-C_{5+}$ ) en la síntesis directa de hidrocarburos a partir de  $CO_x$ , exponiendo la sinergia efectiva entre la formación del metanol y su conversión a hidrocarburos en las condiciones de reacción empleadas. Con ello, se ha comprobado que, si bien la acidez total y la relación BAS/LAS es el factor determinante, unos cristales de tamaño nanométrico influyen positivamente sobre la distribución de productos aumentando el rendimiento de hidrocarburos isoparafínicos del rango de la gasolina dado que promueve la difusión y la accesibilidad a los centros ácidos.

Respecto a la modificación de la superficie de la zeolita, el rendimiento y la selectividad de  $i-C_{5+}$  son sustancialmente superiores para la zeolita dopada con zinc que para la zeolita original. Esto es debido a que la alta actividad del metal en las reacciones de hidroisomerización es adecuada para la producción de hidrocarburos ramificados en las condiciones de operación empleadas. Además, la incorporación del metal provoca un aumento del 18,57% en la conversión  $X_{CO_x}$  traduciéndose en una mayor formación de compuestos oxigenados que posteriormente se transforman en hidrocarburos, es decir, en un mayor desplazamiento del equilibrio en la primera etapa.

Por lo tanto, los buenos resultados obtenidos con el catalizador  $ZnO-ZrO_2/nH-185,5$  así como el buen comportamiento del zinc para la formación de hidrocarburos isoparafínicos permiten valorar positivamente esta vía para la producción de gasolina que ha recibido menos atención en la literatura, y que es complementaria a otros procesos de valorización catalítica de  $CO_2$ , tales como la producción de olefinas ligeras o aromáticos.

Quedan fuera del alcance de este trabajo el estudio de otros aspectos que podrían abordarse en un futuro, tal y como se recoge a continuación:

- Estudio del comportamiento de una zeolita nano HZSM-5 modificada con la incorporación de zinc u otros metales de interés (Pt, Pd).
- Análisis del efecto de la composición de la alimentación sobre el rendimiento y la composición de la gasolina obtenida, utilizando distintas relaciones  $CO_2/CO_x$ , con el fin de comprobar la versatilidad operacional del catalizador.
- Estudio del comportamiento cinético de los catalizadores en el proceso de transformación de  $CO_2$  a hidrocarburos enfocado a la estabilidad y la desactivación por coque.

## 6. NOMENCLATURA

$CO_x$	$CO + CO_2$
$D_{Poroso}$	Diámetro medio de poro calculada mediante el método BJH, nm.
$F_{CO_2}^0, F_{CO_2}$	Caudal molar de $CO_2$ a la entrada y salida del reactor, respectivamente, mol $h^{-1}$ .
$F_{CO_x}^0, F_{CO_x}$	Caudal molar de $CO_x$ a la entrada y salida del reactor, respectivamente, mol $h^{-1}$ .
$F_i$	Caudal molar del componente $i$ en la salida del reactor, mol $h^{-1}$ .
$n_i$	Número de átomos de carbono en cada molécula del componente $i$ .
$P$	Presión, bar.
$P/P_0$	Presión relativa.
$S_i$	Selectividad del producto o agrupación de productos $i$ (Ecuación 14).
$S_{BET}$	Superficie específica calculada mediante el método BET, $m^2 g^{-1}$ .
$S_{Microporoso}$	Superficie de microporos, $m^2 g^{-1}$ .
$T$	Temperatura, $^{\circ}C$ .
$V_{Poroso}$	Volumen de poros, $m^3 g^{-1}$ .
$V_{Microporoso}$	Volumen de microporos, $m^3 g^{-1}$ .
$X_{CO_2}$	Conversión de $CO_2$ (Ecuación 13).
$X_{CO_x}$	Conversión de $CO_x$ (Ecuación 12).
$R_i$	Rendimiento del producto o agrupación de productos $i$ (Ecuación 13).

### Abreviaciones

APS	Escenario de Compromisos Anunciados ( <i>Announced Pledges Scenario</i> ).
ASF	Anderson-Schulz-Flory.
BAS	Centros ácidos Brønsted ( <i>Brønsted Acid Sites</i> ).

BTX	Aromáticos (Benceno, Tolueno y Xileno).
CCS	Captura y almacenamiento de carbono ( <i>Carbon Capture and Storage</i> ).
CCU	Captura y utilización de carbono ( <i>Carbon Capture and Utilization</i> ).
DAC	Captura directa de aire ( <i>Direct Air Capture</i> ).
DME	Dimetil éter.
DTG	Proceso de transformación de dimetil éter a gasolina.
EOR	Recuperación mejorada de petróleo ( <i>Enhanced Oil Recovery</i> ).
FT	Fischer Tropsch.
HC	Hidrocarburo.
ICDD	Centro Internacional de Datos de Difracción ( <i>International Center for Diffraction Data</i> ).
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada ( <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> ).
MTG	Proceso de transformación de metanol a gasolina.
MTH	Proceso de transformación de metanol a hidrocarburos.
MTO	Proceso de transformación de metanol a olefinas.
NZE	Escenario de Cero Emisiones Netas ( <i>Net Zero Emissions</i> ).
LAS	Centros ácidos Lewis ( <i>Lewis Acid Sites</i> ).
RON	Octanaje ( <i>Research Octane Number</i> ).
rWGS	Reverse Water Gas Shift.
SDS	Escenario de Desarrollo Sostenible ( <i>Sustainable Development Scenario</i> ).
STEPS	Escenario de Políticas Declaradas ( <i>Stated Policies Scenario</i> ).
TPD	Desorción a temperatura programada.
VA	Valor añadido.

WGS Water Gas Shift.

XRD Difracción de Rayos X.

### **Símbolos griegos**

$\lambda$  Longitud de onda de la radiación utilizada en DRX, nm.

$\alpha$  Parametro de la distribución ASF.

$\theta$  Ángulo de incidencia de la radiación, ° .



## 7. BIBLIOGRAFÍA

Abdelsayed, V., Smith, M. W., Shekhawat, D., 2015. Investigation of the stability of Zn-based HZSM-5 catalysts for methane dehydroaromatization. *Applied Catalysis A: General* 505, 365-374.

Alava, J. J., Singh, G. G., 2022. Changing air pollution and CO<sub>2</sub> emissions during the COVID-19 pandemic: Lesson learned and future equity concerns of post-COVID recovery. *Environmental Science and Policy* 130, 1-8.

Ateka, A., Portillo, A., Ereña, J., Bilbao, J., 2021. CO<sub>2</sub>-aren balorizazio zuzena hidrokarburoak ekoizteko. *EKAIA Euskal Herriko Unibertsitateko Zientzia Eta Teknologia Aldizkaria* 41, 171-190.

Ateka, A., Portillo, A., Sierra, I., Ereña, J., 2020. CO<sub>2</sub>-aren erabilera, berotegi-efektua murrizteko estrategia. *EKAIA Euskal Herriko Unibertsitateko Zientzia Eta Teknologia Aldizkaria* 37, 257-270.

Benito, P. L., Gayubo, A. G., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., 1996. Effect of Si/Al ratio and of acidity of H-ZSM5 zeolites on the primary products of methanol to gasoline conversion. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 66(2), 183-191.

CRI. 2022. World's largest CO<sub>2</sub>-to-methanol plant starts production. URL: [https://www.carbonrecycling.is/news-media/worlds-largest-CO<sub>2</sub>-to-methanol-plant-starts-production](https://www.carbonrecycling.is/news-media/worlds-largest-CO2-to-methanol-plant-starts-production). Último acceso 15/06/2023.

Daneshvar, E., Wicker, R. J., Show, P. L., Bhatnagar, A., 2022. Biologically-mediated carbon capture and utilization by microalgae towards sustainable CO<sub>2</sub> biofixation and biomass valorization - A review. *Chemical Engineering Journal* 427, 130884.

Fankhauser, S., Smith, S. M., Allen, M., Axelsson, K., Hale, T., Hepburn, C., et al., 2021. The meaning of net zero and how to get it right. *Nature Climate Change* 2022 12(1), 15-21.

Fattahi, M., Behbahani, R. M., Hamoule, T., 2016. Synthesis promotion and product distribution for HZSM-5 and modified Zn/HZSM-5 catalysts for MTG process. *Fuel* 181, 248-258.

Folger, P., 2013. CRS Report for Congress Carbon Capture: A Technology Assessment Peter Folger, Coordinator Specialist in Energy and Natural Resources Policy.

Fu, T., Zhou, H., Li, Z., 2016. Effect of Particle Morphology for ZSM-5 Zeolite on the Catalytic Conversion of Methanol to Gasoline-Range Hydrocarbons. *Catalysis Letters* 146(10), 1973-1983.

Gambhir, A., Tavoni, M., 2019. Direct Air Carbon Capture and Sequestration: How It Works and How It Could Contribute to Climate-Change Mitigation. *One Earth* 1(4), 405-409.

Gao, P., Li, S., Bu, X., Dang, S., Liu, Z., Wang, H., Zhong, L., Qiu, M., Yang, C., Cai, J., Wei, W., Sun, Y., 2017. Direct conversion of CO<sub>2</sub> into liquid fuels with high selectivity over a bifunctional catalyst. *Nature Chemistry* 9(10), 1019-1024.

Gao, Y., Zheng, B., Wu, G., Ma, F., Liu, C., 2016. Effect of the Si/Al ratio on the performance of hierarchical ZSM-5 zeolites for methanol aromatization. *RSC Advances* 6(87), 83581-83588.

Global CCS Institute, 2022. The global status of CCS: 2022. URL: <https://status22.globalccsinstitute.com/wp-content/uploads/2022/10/Global-Status-of-CCS-2022-Report-Final-compressed.pdf>. Último acceso 17/06/2023.

Gregory, R. P., 2021. Climate disasters, carbon dioxide, and financial fundamentals. *The Quarterly Review of Economics and Finance* 79, 45-58.

IEA, 2021. World Energy Outlook 2021. URL: [www.iea.org/weo](http://www.iea.org/weo). Último acceso 16/06/2023.

IEA, 2022a. Distribution of generation in China, 2000-2020, and projections up to 2040 in the Sustainable Development Scenario. URL: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/distribution-of-generation-in-china-2000-2020-and-projections-up-to-2040-in-the-sustainable-development-scenario>. Último acceso 16/06/2023.

IEA, 2022b. Industry. URL: <https://www.iea.org/reports/industry>. Último acceso 16/06/2023.

IEA, 2022c. Transport. URL: <https://www.iea.org/reports/transport>. Último acceso 16/06/2023.

IPCC, 2005. Carbon Dioxide Capture and Storage. Cambridge University Press, UK.

IPCC, 2015. Cambio Climático 2014. Mitigación del cambio climático. URL: [https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/WGIIIAR5\\_SPM\\_TS\\_Volume\\_es-1.pdf](https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/WGIIIAR5_SPM_TS_Volume_es-1.pdf). Último acceso 16/06/2023.

Jin, R., Ma, K., Chen, Z., Tang, Z., Hu, H., Wang, J., Zhang, Z., Dai, C., Ma, X., 2023. Effect of CO<sub>2</sub> on the catalytic performance of Zn/ZSM-5 towards the conversion of methanol to aromatics. *Fuel* 332, 126247.

Jones, G. A., Warner, K. J., 2016. The 21st century population-energy-climate nexus. *Energy Policy* 93, 206–212.

Kaiser, P., Unde, R. B., Kern, C., Jess, A., 2013. Production of Liquid Hydrocarbons with CO<sub>2</sub> as Carbon Source based on Reverse Water-Gas Shift and Fischer-Tropsch Synthesis. *Chemie Ingenieur Technik* 85(4), 489-499.

Kamkeng, A. D. N., Wang, M., Hu, J., Du, W., Qian, F., 2021. Transformation technologies for CO<sub>2</sub> utilisation: Current status, challenges and future prospects. *Chemical Engineering Journal* 409, 128138.

Kazemifar, F., 2021. A review of technologies for carbon capture, sequestration, and utilization: Cost, capacity, and technology readiness. *Greenhouse Gases: Science and Technology* 12(1), 200-230.

- Kianfar, E., Hajimirzaee, S., mousavian, S., Mehr, A. S., 2020. Zeolite-based catalysts for methanol to gasoline process: A review. *Microchemical Journal* 156, 104822.
- Lathia, R., Dadhaniya, S., 2019. Policy norms and proposed ways to achieve goals of Indian vehicle emission program. *Journal of Cleaner Production* 208, 13391346.
- Li, Z., Qu, Y., Wang, J., Liu, H., Li, M., Miao, S., Li, C., 2019. Highly Selective Conversion of Carbon Dioxide to Aromatics over Tandem Catalysts. *Joule* 3(2), 570-583.
- Lin, T., An, Y., Yu, F., Gong, K., Yu, H., Wang, C., Sun, Y., Zhong, L., 2022. Advances in Selectivity Control for Fischer-Tropsch Synthesis to Fuels and Chemicals with High Carbon Efficiency. *ACS Catalysis* 12, 12092-12112.
- Matieva, Z. M., Kolesnichenko, N. V., Snatenkova, Y. M., Khadzhiev, S. N., 2019. Features of Zinc Modification of a Zeolite Catalyst for Dimethyl Ether Conversion to Synthetic Liquid Hydrocarbons. *Petroleum Chemistry* 59(7), 745-750.
- Mirshafiee, F., Khoshbin, R., Karimzadeh, R., 2022. A green approach for template free synthesis of Beta zeolite incorporated in ZSM-5 zeolite to enhance catalytic activity in MTG reaction: Effect of seed nature and temperature. *Journal of Cleaner Production* 361, 132159.
- Naims, H., 2016. Economics of carbon dioxide capture and utilization—a supply and demand perspective. *Environmental Science and Pollution Research* 23(22), 22226-22241.
- NOAA., 2022. Carbon dioxide now more than 50% higher than pre-industrial levels. URL: <https://www.noaa.gov/news-release/carbon-dioxide-now-more-than-50-higher-than-pre-industrial-levels>. Último acceso 01/06/2023.
- Oshima, K., Shinagawa, T., Nogami, Y., Manabe, R., Ogo, S., Sekine, Y., 2014. Low temperature catalytic reverse water gas shift reaction assisted by an electric field. *Catalysis Today* 232, 27-32.
- Parra, O., Portillo, A., Ereña, J., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Ateka, A., 2023. Boosting the activity in the direct conversion of CO<sub>2</sub>/CO mixtures into gasoline using ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalyst in tandem with HZSM-5 zeolite. *Fuel Processing Technology* 245, 107745.
- Parry, E. P., 1963. An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *Journal of Catalysis* 2(5), 371-379.
- Pastor-Pérez, L., Baibars, F., Le Sache, E., Arellano-García, H., Gu, S., Reina, T. R., 2017. CO<sub>2</sub> valorisation via Reverse Water-Gas Shift reaction using advanced Cs doped Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 21, 423-428.
- Pawelec, B., Mariscal, R., Navarro, R. M., Campos-Martin, J. M., Fierro, J. L. G., 2004. Simultaneous 1-pentene hydroisomerisation and thiophene hydrodesulphurisation over sulphided Ni/FAU and Ni/ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis A: General* 262(2), 155-166.
- Pérez-Uriarte, P., Gamero, M., Ateka, A., Díaz, M., Aguayo, A.T., Bilbao, J., 2016. Effect of the Acidity of HZSM-5 Zeolite and the Binder in the DME Transformation to Olefins. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 55(6), 1513-1521.

Perrin, N., Paufigue, C., Leclerc, M., 2014. Latest Performances and Improvement Perspective of Oxycombustion for Carbon Capture on Coal Power Plants. *Energy Procedia* 63, 524-531.

Portillo, A., Ateka, A., Ereña, J., Bilbao, J., Aguayo, A.T., 2022. Alternative acid catalysts for the stable and selective direct conversion of CO<sub>2</sub>/CO mixtures into light olefins. *Fuel Processing Technology* 238, 107513.

Rahman, F. A., Aziz, M. M. A., Saidur, R., Bakar, W. A. W. A., Hainin, M. R., Putrajaya, R., Hassan, N. A., 2017. Pollution to solution: Capture and sequestration of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and its utilization as a renewable energy source for a sustainable future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 71, 112-126.

Regufe, M. J., Pereira, A., Ferreira, A.F.P., Ribeiro, A.M., Rodrigues, A.E., 2021. Current developments of carbon capture storage and/or utilization—Looking for Net-Zero Emissions Defined in the Paris Agreement. *Energies* 2021 14, 2406.

Ritchie, H., Roser, M., Rosado, P., 2022a. CO<sub>2</sub> and Greenhouse Gas Emissions. Our World in Data. URL: <https://ourworldindata.org/co2-and-greenhouse-gas-emissions>. Último acceso 15/06/2023.

Ritchie, H., Roser, M., Rosado, P., 2022b. Energy. Our World in Data. URL: <https://ourworldindata.org/energy>. Último acceso 16/06/2023.

Sánchez-Contador, M., Ateka, A., Rodríguez-Vega, P., Bilbao, J., Aguayo, A.T., 2018. Optimization of the Zr Content in the CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> /SAPO-11 Catalyst for the Selective Hydrogenation of CO+CO<sub>2</sub> Mixtures in the Direct Synthesis of Dimethyl Ether. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2018 57, 1169-1178.

Sarathy, S. M., Farooq, A., Kalghatgi, G.T., 2018. Recent progress in gasoline surrogate fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 65, 67-108.

Sekera, J., Lichtenberger, A., 2020. Assessing Carbon Capture: Public Policy, Science, and Societal Need. *Biophysical Economics and Sustainability* 5, 1-28.

Sharma, P., Sebastian, J., Ghosh, S., Creaser, D., Olsson, L., 2021. Recent advances in hydrogenation of CO<sub>2</sub> into hydrocarbons via methanol intermediate over heterogeneous catalysts. *Catalysis Science & Technology* 11, 1665-1697.

Sobarsah, G. A., Nuryoto, N., Jayanudin, J., 2021. Article review: Comparison of octane booster additive for gasoline. *Teknika: Jurnal Sains Dan Teknologi* 17(2), 150-157.

Su, X., Zhang, K., Snatenkova, Y., Matieva, Z., Bai, X., Kolesnichenko, N., Wu, W., 2020. High-efficiency nano [Zn,Al]ZSM-5 bifunctional catalysts for dimethyl ether conversion to isoparaffin-rich gasoline. *Fuel Processing Technology* 198, 106242.

Tuo, J., Li, S. Q., Xu, H., Guan, Y. J., Wu, P., 2023. Research progress of structure design and acidity tuning of zeolites for the catalytic conversion of syngas. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 51, 1-18.

Valecillos, J., Epelde, E., Albo, J., Aguayo, A. T., Bilbao, J., Castaño, P., 2020. Slowing down the deactivation of H-ZSM-5 zeolite catalyst in the methanol-to-olefin (MTO) reaction by P or Zn modifications. *Catalysis Today* 348, 243-256.

Van Der Mynsbrugge, J., Visur, M., Olsbye, U., Beato, P., Bjorgen, M., et al., 2012. Methylation of benzene by methanol: Single-site kinetics over H-ZSM-5 and H-beta zeolite catalysts. *Journal of Catalysis* 292, 201-212.

Viswanadham, N., Saxena, S. K., Panwar, R., Ray, A., 2022. A single step catalytic process for the production of high-octane molecules from normal paraffins using zeolite supported bi-functional catalysts. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification* 177, 108900.

Vosmerikova, L.N., Matieva, Z.M., Snatenkova, Y.M., Kolesnichenko, N.V., Zaikovskii, V.I., Vosmerikov, A.V., 2022. Conversion of dimethyl ether to liquid hydrocarbons over Zn-isomorphously substituted HZSM-5. *Fuel* 320, 123959.

Wang, J., Li, G., Li, Z., Tang, C., Feng, Z., An, H., Liu, H., Liu, T., Li, C., 2017. A highly selective and stable ZnO-ZrO<sub>2</sub> solid solution catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Science Advances* 3, 1701290.

Wei, J., Ge, Q., Yao, R., Wen, Z., Fang, C., Guo, L., Xu, H., Sun, J., 2017. Directly converting CO<sub>2</sub> into a gasoline fuel. *Nature Communications* 8, 15174.

Wen, Z., Wang, C., Wei, J., Sun, J., Guo, L., Ge, Q., Xu, H., 2016. Isoparaffin-rich gasoline synthesis from DME over Ni-modified HZSM-5. *Catalysis Science and Technology* 6(22), 8089-8097.

Woolery, G.L., Kuehl, G.H., Timken, H.C., Chester, A.W., Bransted, J.C.V., 1997. On the nature of framework Lewis acid sites in ZSM-5. *Zeolites* 19, 288-296.

Wu, X. F., Chen, G. Q., 2017. Global primary energy use associated with production, consumption and international trade. *Energy Policy* 111, 85-94.

Yang, J., Pan, X., Jiao, F., Li, J., Bao, X., 2017. Direct conversion of syngas to aromatics. *Chemical Communications* 53(81), 11146-11149.

Yarulina, I., De Wispelaere, K., Bailleul, S., Goetze, J., Radersma, M., et al., 2018. Structure-performance descriptors and the role of Lewis acidity in the methanol-to-propylene process. *Nature Chemistry* 10(8), 804-812.

Zhang, Y., Qu, Y., Wang, J., 2018. Effect of crystal size on the catalytic performance of HZSM-5 Zeolite in the methanol to aromatics reaction. *Petroleum Science and Technology* 36(12), 898-903.