

Síntesis de e-metanol a partir de CO₂ e H₂ en reactor de lecho fijo, empleando catalizadores basados en In₂O₃/ZrO₂.

Sergio Abril-Sánchez, Rodrigo González-Pizarro, Javier Lasobras, Jaime Soler, Enrique Romero-Pascual, Javier Herguido, Miguel Menéndez.

Grupo de Catálisis e Ingeniería de Reactores (CREG)
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)
Universidad de Zaragoza, c/ Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.
Tel. +34-976762707, e-mail: 819692@unizar.es

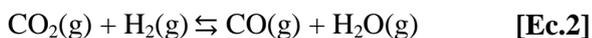
Resumen

El e-metanol (metanol verde) representa una alternativa prometedora para llevar a cabo la transición hacia energías renovables, limpias y sostenibles. En este trabajo se analiza la síntesis de e-metanol a partir de CO₂ e H₂ en un reactor de lecho fijo, empleando catalizadores basados en In₂O₃/ZrO₂ evaluados a distintas temperaturas.

Introducción

El modelo de vida instaurado en la actualidad basado en el uso intensivo de combustibles fósiles no es sostenible a lo largo del tiempo, puesto que se usan fuentes no renovables que resultan dañinas para la sociedad y el medioambiente. Como respuesta a este problema es estrictamente necesario realizar una transición energética que se fundamente en el uso de energías renovables, limpias y sostenibles.

En este contexto enfocado hacia la descarbonización, cobran una gran importancia tecnologías novedosas e innovadoras como el “Power to Liquid” (PtL). Esta tecnología consiste en la conversión de energía eléctrica renovable en líquidos portadores de energía química sintéticos con emisiones netas nulas de CO₂, como el e-metanol.



El metanol se puede sintetizar en un solo paso (Ec.1), o mediante dos etapas consecutivas (Ec.2) y (Ec.3). Además, en el proceso de síntesis tienen lugar una serie de reacciones laterales que se pretenden evitar.

Para la síntesis de e-metanol mediante un proceso catalítico se usan dos reactivos: CO₂ e H₂.

El CO₂ puede provenir de la captura directa del aire (DAC) o de procesos industriales mediante técnicas de captura como pre, post u oxi-combustión. Por otra parte, el H₂ se obtiene vía electroquímica, mediante la electrolisis del agua, haciendo uso de los excedentes de energías renovables, consiguiendo así la denominación de H₂ verde [1].

Desde 2012, la empresa *Carbon Recycling International* usa un catalizador de Cu/ZnO/Al₂O₃ para la síntesis de metanol a partir de CO₂ e H₂ a escala industrial. Este catalizador, pese a tener buenos valores de conversión y selectividad, sufre un descenso pronunciado del área de superficie activa tras un tiempo en condiciones de alta temperatura y humedad, lo que implica una pérdida de la actividad específica [2].

En esta investigación, se pretende buscar soluciones para este problema del catalizador comercial empleado industrialmente en la síntesis de metanol. Se propone el estudio de un catalizador alternativo cuya fase activa (metal) y soporte (In₂O₃/ZrO₂) son diferentes al anterior. Además, se va a evaluar la influencia de diferentes variables de operación (temperatura de reacción y efecto del dopante) sobre la conversión de CO₂ y el rendimiento a metanol.

Experimental

La planta experimental empleada consta de un reactor de lecho fijo de acero inoxidable. Además, incluye una trampa posterior criogénica a 0°C que actúa como condensador, permitiendo retener el agua y el metanol. El condensado se analiza en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas. Por otra parte, los compuestos gaseosos se analizan con un cromatógrafo de gases µGC.

Tabla 1. Variables libres de operación

Variable libre	Valores
Temperatura de operación (°C)	240-260-280
Catalizador (X/In ₂ O ₃ /ZrO ₂)	X= Cu, Ni, Pd

En los metales de transición no nobles (Cu, Ni) se usó un 6%^{peso} dando lugar junto con el indio a un 15%^{peso} de fase activa. Mientras que, en el caso del metal de transición noble, se ha usado un 1%^{peso} generando junto con el indio un 10%^{peso} de fase activa.

Tabla 2. Variables fijas de operación

Variables fijas	Valores
Presión (atm)	20
Time on stream (TOS) (min)	110
Volumen de lecho (cm ³)	26
Relación H ₂ :CO ₂	3:1
Veloc. espacial WHSV (mL·h ⁻¹ ·g _{cat} ⁻¹)	6000
Masa catalizador (g)	1
Tamaño partícula catalizador (μm)	250-400
Tamaño partícula inerte (SiO ₂) (μm)	75-150

Resultados

En los resultados de reducción a temperatura programada (TPR) de la Figura 1, se observa que el In₂O₃/ZrO₂, sin dopar, presenta una baja capacidad para captar H₂, reflejando así la importancia de incorporar una fase metálica activa. Los catalizadores que mejor resultado ofrecieron son Cu/In₂O₃/ZrO₂ y Pd/In₂O₃/ZrO₂, siendo el pico de este último más estrecho y produciéndose a temperaturas más bajas, lo cual sugiere una reducción más eficiente y homogénea, así como una mayor facilidad para la activación del hidrógeno. Además también se puede concluir que ambos sistemas tienen un elevado potencial en la activación del H₂ para la síntesis de metanol.

A partir de estos resultados, se llevó a cabo el estudio de la conversión de CO₂ y rendimiento a

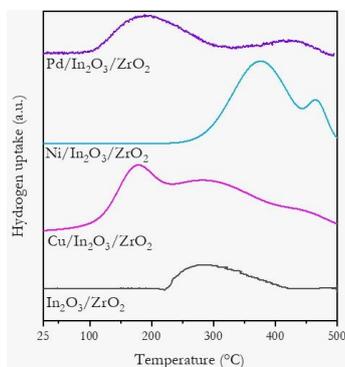


Figura 1. Perfiles H₂-TPR de los diferentes catalizadores de In₂O₃/ZrO₂

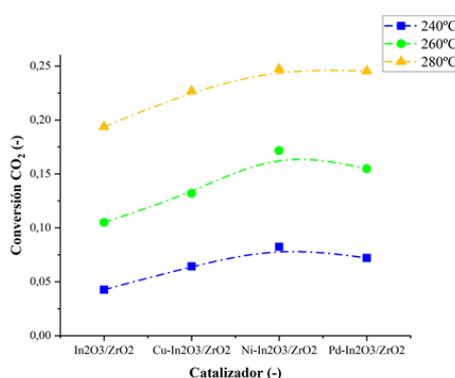


Figura 2: Conversión de CO₂ en función del catalizador. T= 240, 260, 280°C. WHSV=6000 mL·h⁻¹·g_{cat}⁻¹

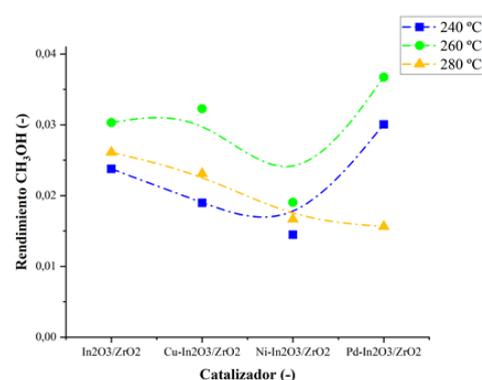


Figura 3: Rendimiento a metanol en función del catalizador. T= 240, 260, 280°C. WHSV=6000 mL·h⁻¹·g_{cat}⁻¹

metanol para los catalizadores propuestos, Figuras 2 y 3 respectivamente. Se ha podido concluir que la temperatura óptima de operación es 260°C y que, entre los catalizadores propuestos, el mejor es el Pd/In₂O₃/ZrO₂, ya que ofrece una elevada conversión de CO₂ y un alto rendimiento a metanol incluso con una menor carga de fase activa. Esto confirma la eficiencia del Pd no solo en la activación de H₂, sino también en la mejora de la actividad catalítica global del sistema.

Como alternativa más económica, el catalizador más competitivo es Cu/In₂O₃/ZrO₂. Este catalizador presenta una conversión menor que la de Pd/In₂O₃/ZrO₂ y Ni/In₂O₃/ZrO₂, pero se obtienen mejores rendimientos a metanol que con el catalizador dopado con Ni.

Conclusiones

Como resultado de los ensayos, se ha conseguido mejorar la baja actividad catalítica del catalizador In₂O₃/ZrO₂ a bajas temperaturas mediante el dopado de éste. Además, los catalizadores propuestos con In₂O₃/ZrO₂ no han mostrado desactivación en los experimentos realizados.

Referencias

- [1]. Dahiru, A.R., Vuokila, A. y Huuhtanen, M., 2022. Recent development in Power-to-X: Part I - A review on techno-economic analysis. *Journal of Energy Storage*, 56, 105861. DOI: 10.1016/j.est.2022.105861
- [2]. LIANG, B.; MA, J.; SU, X.; YANG, C.; DUAN, H.; ZHOU, H.; DENG, S.; LI, L.; HUANG, Y. Investigation on deactivation of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, vol. 58, n.º 20, pp. 9030–9037. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b01546