



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

HIDROGENACIÓN DE CO₂ MEDIANTE RESONANCIA DE PLASMONES

Autor:

Fernández Cheliz, Diego

Tutor:

Martín Martínez, Ángel

Muñoz Palacios, Sergio

**Departamento de Ingeniería
Química y Tecnología de Medio
Ambiente**

Valladolid, Julio, 2017.

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis padres, mi hermano, amama y aitite su apoyo y comprensión siempre, porque sois vosotros los que me aguantáis en mis malos momentos, los que me aconsejáis, me apoyáis y me intentáis entender. Gracias por ayudarme a conseguir mis objetivos, por ser mi guía y motivación.

También me acuerdo de vosotros primos, de vuestras comparaciones con Sheldon, de todos esos momentos de risas que me han aportado mucho más de lo que pensáis. Y también de vosotros peques: Julen, Irati, María, Cecilia y Alejandra, a ver cuando leo yo vuestros trabajos de fin de grado.

A ti, Irene, porque creo que todo lo que no suma resta y contigo no paro de sumar, gracias por tu apoyo y por estar ahí.

Me gustaría agradecer al Departamento de Alta Presión de Ingeniería Química y Medio Ambiente, tanto profesores, doctorandos, estudiantes de máster, grado y técnicos (Isa, Alvar y Sergio) el haberme tratado como a uno más desde que llegué, por haberme transmitido no sólo conocimientos sino valores como compañerismo y trabajo en equipo.

Agradecer a María José Cocero Alonso la oportunidad de hacer este trabajo en el grupo de procesos de alta presión y por toda su atención. De igual manera a Alexander Navarrete el haberme presentado el proyecto y dármele a conocer, ojalá nos hubiera dado tiempo a hacer más cosas, que corto se me ha hecho.

Me gustaría dar las gracias a mis tutores: a Ángel Martín Martínez, por su dirección y dedicación; y de manera muy especial a Sergio Muñoz Palacios, por haber sido mi segunda madre en el proyecto, por todos los momentos tanto dentro como fuera del laboratorio, por enseñarme a pensar, por hacerme aprender disfrutando, por tu infinita paciencia y por esos `` ¿tú crees?´´, me llevo un excelente recuerdo de este año trabajando contigo.

Pero detrás de tanto trabajo, es necesario momentos de desconectar, de pasarlo bien, y de desahogarse cuando las cosas no salen como lo que cabía esperar, ahí estáis vosotros: Sánchez, Joserra, Ortega, Abril, Fer, Edu, Gonza, Moro, los Ángeles de Cheliz... y toda mi cuadrilla del pueblo: Rubén, Víctor, Dani, Eneko, Pery, Guille, Laura, Gemma, Mery, Patri y todos los que no os nombro, perdonad, no sois menos importantes.

¿Qué pasa jetita, pensabas que me olvidaba de ti? No sé cómo quedará el trabajo, pero sin duda es en el que más tiempo he invertido en mi vida y quiero dedicártelo a ti. Ojalá estuvieras aquí para leerlo tú, para ver cómo protestas y para reírme de esas cosas que sólo te pueden pasar a ti. Te echamos de menos. Un abrazo tío.

ÍNDICE

1. RESUMEN. PALABRAS CLAVE.....	3
2. INTRODUCCIÓN	4
3. FUNDAMENTO TEÓRICO. PLASMONES DE SUPERFICIE.....	9
4. ESTADO DEL ARTE Y OBJETIVO	17
5. MÉTODOS Y MATERIALES.....	21
5.1. Síntesis de nanorods de ZnO.....	21
5.2. Síntesis de nanopartículas de cobre.....	22
5.2.1. Degradación térmica.....	22
5.2.2. Reducción mediante hidracina	23
5.3. Síntesis de aerogeles de sílice como soporte del catalizador	23
5.4. Hidrogenación de CO ₂	28
5.5. Pruebas de caracterización. Equipos y condiciones de operación	30
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
6.1. Caracterización del catalizador	33
6.1.1. Espectrofotometría UV - Vis.....	33
6.1.2. Espectroscopía de Infrarrojo	36
6.1.3. Difracción de Rayos X	36
6.1.4. Área BET.....	38
6.1.5. Microscopía Electrónica de Transmisión.....	40
6.2. Hidrogenación de CO ₂	40
7. CONCLUSIONES.....	43
8. BIBLIOGRAFÍA.....	45

1. RESUMEN. PALABRAS CLAVE

En primer lugar, el objetivo principal es transformar un gas contaminante, dióxido de carbono, en metanol a partir de energía solar, mediante un proceso de hidrogenación.

Para realizar la hidrogenación solamente con luz es necesario sintetizar un catalizador empleando nanopartículas de cobre. La reacción ocurre gracias a la resonancia de plasmones, un fenómeno que únicamente aparece en nanopartículas metálicas.

Los experimentos se llevan a cabo en micro-reactores de vidrio donde ocurre la reacción. Para mantener fijo el catalizador dentro del reactor es necesario introducir el mismo en un soporte, que será un aerogel de sílice.

Se ha realizado la reacción a diferentes temperaturas y presiones. Los resultados verifican que la conversión de CO₂ no depende de la temperatura, luego el catalizador se activa gracias al efecto de la luz. Sin embargo, a mayores presiones se obtienen mayores conversiones de CO₂. Los trabajos futuros se enfocan a sintetizar catalizadores de otros materiales.

Firstly, the main target is to transform a polluting gas, carbon dioxide, into a product of high added value, methanol, by means of solar energy. To produce methanol an hydrogenation process is proposed.

In order to perform the hydrogenation only with light it is necessary to synthesize a catalyst using copper metal nanoparticles. The reaction takes place because of plasmonic resonance, a phenomenon which only appears in metallic nanoparticles.

The experiments are carried out in glass microreactors where the reaction takes place. To keep fixed the catalyst inside the reactor it is necessary to introduce the catalyst in a support, this support is silica aerogel.

The reaction was carried out at different temperatures and pressures. The results verify the CO₂ conversion does not hinge on temperature. Then, the catalyst works because of light effect. Nevertheless, the higher the pressure is the higher the CO₂ conversion will be. Future works will test the efficiency of catalysts synthesized with other materials.

Key words: carbon dioxide, methanol, plasmonic resonance, metal nanoparticles, aerogel, microreactor, light.

2. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años ha aumentado la preocupación sobre el fenómeno conocido como efecto invernadero y las consecuencias que puede tener sobre el planeta, que ya empiezan a ser visibles dando lugar al cambio climático (N. Wei et al., 2017). El aumento de la temperatura media del planeta progresivamente puede conllevar multitud de efectos negativos entre los que se incluyen el deshielo de los glaciares, el aumento del nivel de los mares y su acidificación, y cambios en los ecosistemas que afectan a todas las formas de vida que actualmente viven en el planeta. De entre todos los gases responsables de producir el efecto invernadero, uno de los más importantes es el dióxido de carbono. La concentración de este gas en la atmósfera ha ido aumentando exponencialmente desde finales del siglo XIX debido fundamentalmente a la quema de combustible en los diferentes vehículos para el transporte y los procesos industriales.

En la figura 1 se puede apreciar cómo ha sido el aumento de emisiones de dióxido de carbono en la última mitad de siglo XX y siglo XXI según el Centro de Análisis de Información sobre Dióxido de Carbono, División de Ciencias Ambientales del Laboratorio Nacional de Oak Ridge (Tennessee, Estados Unidos).

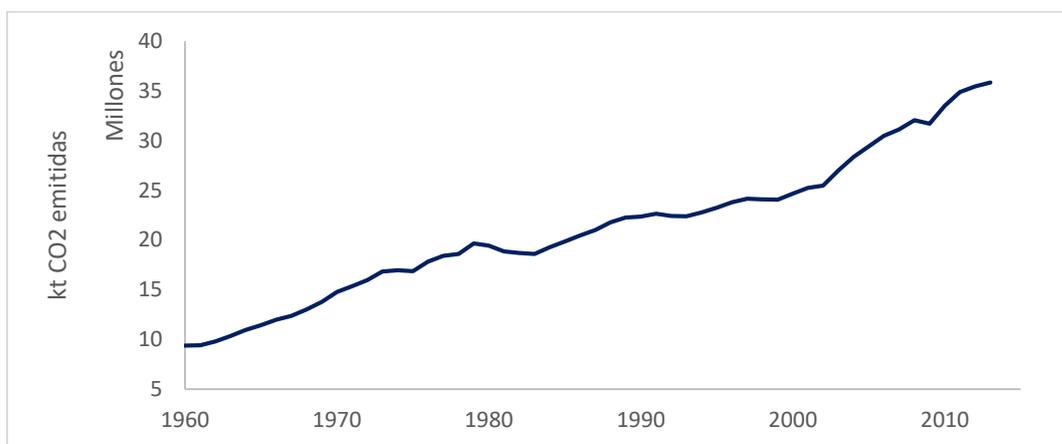


Figura 1. Incremento de las emisiones de dióxido de carbono en los últimos años.

En los últimos años se venían tomando medidas para evitar que continúen aumentando las emisiones de dióxido de carbono pero se ha demostrado que son insuficientes. Por ello recientemente se produjo el acuerdo conocido como COP21 logrado en París (Cozier et al., 2015), y que supone un gran avance en la lucha contra el cambio climático. Este acuerdo lleva asociado una serie de medidas a tomar entre las que se incluyen límites en el uso de los combustibles fósiles y favorecer el desarrollo de las energías renovables.

Las energías limpias o renovables han sido consideradas como una alternativa a los combustibles fósiles durante mucho tiempo, pero nunca han conseguido llegar a reemplazarlos. Esto es debido a que presentan una serie de inconvenientes relacionados con su baja eficiencia o con la intermitencia en la producción de energía. En la figura 2 se representa la demanda de energía en la Península Ibérica los días 4 y 5 de abril de 2017 frente a la generación de energía solar de ese mismo día, con datos obtenidos de la Red Eléctrica de España. En él se puede apreciar que los picos donde la demanda es mayor, a horas de la noche y del mediodía, se corresponden con los momentos en los que la producción de energía solar es menor. Se puede demostrar así que en el caso de la energía solar, solamente se puede producir energía en el momento en el que brilla el sol, y es necesario poder almacenar esa energía para poder utilizarla en cualquier momento que se necesite. Por ello es necesario el desarrollo de tecnologías eficientes de almacenamiento de esa energía que aprovechen el potencial existente. Es conocido que la energía que llega a la superficie terrestre en una hora es mayor que la energía consumida durante todo un año, pero actualmente solo se puede utilizar un mínimo porcentaje de esa energía.

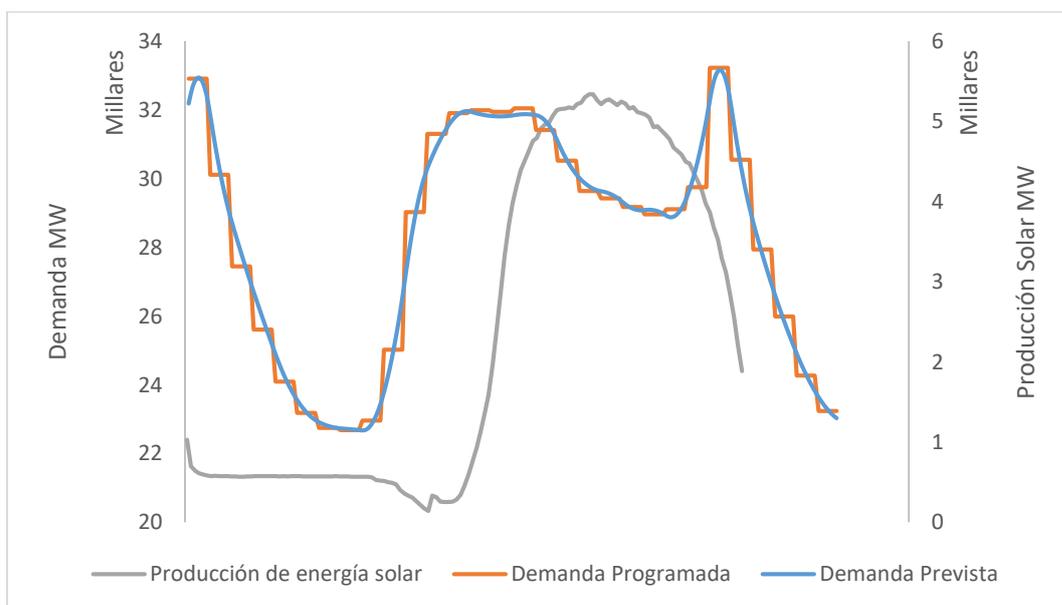
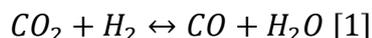


Figura 2: Relación ente demanda de energía eléctrica frente a energía eléctrica producida a partir de energía solar

Además del uso de energías renovables para disminuir las emisiones de dióxido de carbono, otra de las herramientas en las que se está actualmente trabajando es la transformación del dióxido de carbono en otros compuestos que sean menos contaminantes (Z. Wei et al., 2017). El problema en este tipo de procesos es que la molécula de dióxido de carbono es muy estable y por ello

se requieren grandes cantidades de energía para su transformación. En la industria se produce actualmente metanol a partir del dióxido de carbono, pero la energía necesaria para llevar a cabo la reacción proviene de quemar combustibles fósiles, dando lugar a la generación de más dióxido de carbono. Esto se puede verificar mediante un breve estudio termodinámico de las reacciones que ocurren en el proceso, las cuales son:



Los calores de formación de los compuestos que aparecen en las reacciones anteriores son:

	ΔH_f° [KJ/mol]
CO ₂	-393,5
CO	-110,52
H ₂	0
CH ₃ OH	-202,2
H ₂ O	-241,83

El calor de reacción en condiciones estándar viene dado por:

$$\Delta H_r^\circ = \sum_{\text{productos}} \alpha_i \cdot \Delta H_{f,i}^\circ - \sum_{\text{reactivos}} \alpha_j \cdot \Delta H_{f,j}^\circ$$

Para la reacción [1] se obtiene:

$$\Delta H_{r,1}^\circ = (-110.52 - 241.83) - (-393.5) = 41.15 \frac{KJ}{mol}$$

Para la reacción [2]:

$$\Delta H_{r,2}^\circ = (-202.2) - (-110.52) = -91.68 \frac{KJ}{mol}$$

Donde la reacción global del proceso es:



El calor de reacción en [3]:

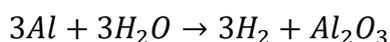
$$\Delta H_r^\circ = 41.15 - 91.68 = -50.53 \frac{KJ}{mol}$$

La reacción global del proceso es exotérmica, termodinámicamente se verifica ya que $\Delta H^\circ < 0$. Sin embargo, la primera etapa de la reacción es endotérmica debido a que es necesario aportar energía para romper la molécula de dióxido de carbono. Por tanto, con este estudio se pretende ilustrar

que aunque la reacción global sea exotérmica, es necesario aportar energía al sistema para producir la reacción ya que la primera etapa es endotérmica como consecuencia de que la molécula de dióxido de carbono es muy estable.

Desde un punto de vista más riguroso, se debería tener en cuenta la energía necesaria para producir el hidrógeno en el estudio, ya que a priori puede entenderse que al ser la reacción exotérmica, se puede extraer energía del dióxido de carbono. El objetivo principal del proyecto no es obtener energía del dióxido de carbono ya que no es posible, sino transformar energía solar en otro tipo de energía, un combustible, que se pueda almacenar.

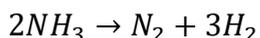
La manera de verificar que no se puede extraer energía del dióxido de carbono en este proceso es demostrando que la energía necesaria para producir el hidrógeno es mayor que la energía desprendida en la hidrogenación del dióxido de carbono. La producción de hidrógeno es otra línea de investigación ajena a este proyecto. Sin embargo, para ilustrar esta idea se recurre a dos vías de obtención de hidrógeno: la primera vía consiste en obtener hidrógeno a partir de agua empleando un catalizador de aluminio metálico (E. Elsarrag et al, 2017) siguiendo la siguiente reacción:



Donde los calores de formación se muestran a continuación:

	ΔH°_f [KJ/mol]
Al_2O_3	-393,5
Al	-110,52
H_2	0
H_2O	-241,83

Si se calcula el calor de reacción se obtiene $\Delta H^{\circ} = 2397.49$ KJ/mol. Finalmente comparando con el calor de reacción de la hidrogenación de dióxido de carbono, el proceso global, tal y como se ha predicho resultaría endotérmico. Si se recurre a la segunda vía de producción de hidrógeno (A. Srifa et al., 2017) consistente en la descomposición de amoníaco a partir de catalizadores de cobalto se llega a la misma conclusión. La reacción de la segunda vía es:



Donde el calor de formación del amoníaco es $\Delta H^{\circ}_f = -46.19$ KJ/mol, por tanto el calor de reacción es $\Delta H^{\circ} = 92.38$ KJ/mol. Esta contribución sigue siendo mayor que el calor de reacción de la hidrogenación de dióxido de carbono. Por tanto, se demuestra así que al tener en cuenta la producción de hidrógeno la reacción nunca será exotérmica determinando así que no es posible extraer energía del dióxido de carbono en la hidrogenación. Sin

embargo, si se puede transformar el dióxido de carbono en un combustible que permita almacenar la energía contenida en la radiación electromagnética que proviene del sol. Retomando la idea anterior, el objetivo de este proceso no es obtener energía sino transformar la energía solar en un combustible para poder almacenarla fácilmente empleando dióxido de carbono.

En la actualidad se está trabajando en realizar esta transformación del dióxido de carbono pero utilizando únicamente energías renovables en el proceso. En el ámbito de la energía solar existen los llamados “solar commodities” que son productos que representan una gran oportunidad para la transformación del dióxido de carbono y el almacenamiento de la energía solar simultáneamente. Dentro de estos productos se encuentra el metanol, que es considerado como un combustible limpio, y cuya producción actual podría almacenar más de 60 millones de toneladas de dióxido de carbono al año.

En la figura 3 se muestra como se supone que debería ser la producción de combustibles solares en un futuro próximo. La idea es poder separar el agua en oxígeno e hidrógeno utilizando únicamente la energía solar, y utilizar este hidrógeno producido para hacerlo reaccionar con el dióxido de carbono nuevamente con energía del sol. Utilizando este tipo de procesos se podría dar lugar a numerosos productos que pueden ser utilizados directamente como biocombustibles como es el caso del metanol, o que pueden ser usados como materias primas de diferentes industrias, conllevando siempre un valor añadido a la transformación del dióxido de carbono.

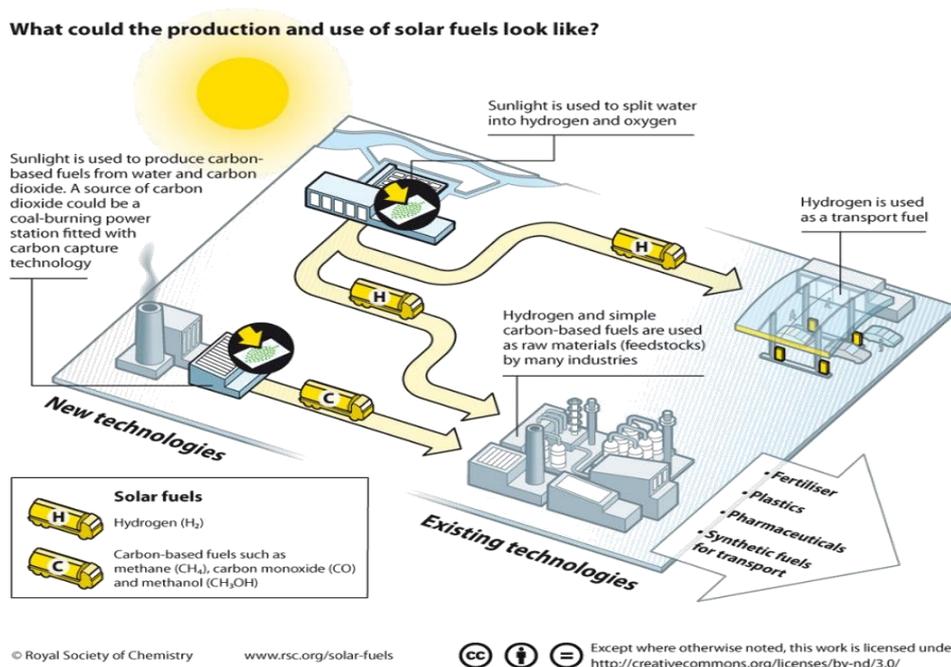


Figura 3. Producción de combustibles solares

3. FUNDAMENTO TEÓRICO. PLASMONES DE SUPERFICIE

La resonancia de los plasmones de superficie, es una propiedad óptica que se presenta en las nanopartículas metálicas y que consiste en una oscilación colectiva de los electrones en el seno de un material al ser excitados con luz (Stefan A. Maier, 2007). La resonancia de plasmones en nanopartículas metálicas produce una banda de absorción en el espectro, y esa absorción se produce entre el infrarrojo y el ultravioleta (José de la Venta G., 2009). La absorción depende de un gran número de factores como el propio material, el tamaño de las nanopartículas, la forma o el índice de refracción del medio.

Por tanto para explicar el concepto de plasmón de superficie se va a tratar de hacer a partir de un modelo sencillo de una nanopartícula metálica. Una nanopartícula metálica se puede modelar como una red de núcleos atómicos (iones) que poseen una estructura cristalina, más los electrones de conducción que se mueven libremente dentro de la partícula pero están confinados dentro de ella (Aída S., 2014).

La nanopartícula al ser iluminada con luz (recuérdese que la luz posee un campo eléctrico y este campo actúa sobre las cargas; concretamente sobre los electrones de conducción) ve afectados a sus electrones, que al tener carga negativa, se desplazan en dirección contraria al campo eléctrico, pero al estar confinados en la partícula aparece una zona con una densidad de carga positiva (ausencia de electrones) y una con densidad de carga negativa (exceso de electrones). La nueva distribución de carga en la nanopartícula provoca que aparezca un campo eléctrico restaurador (E_{rest}) que tendería a llevar los electrones nuevamente a su posición de equilibrio, tal y como se muestra en la figura 4.

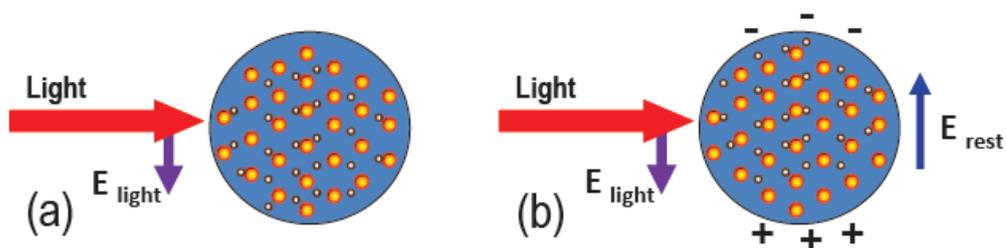


Figura 4: Movimiento de electrones en una nanopartícula metálica

Cuanto más se desplazan los electrones, mayor es la diferencia de carga y mayor será esa fuerza restauradora. Por tanto, lo que se observa es un sistema que cuánto más se aleja del equilibrio aparece una fuerza cada vez más intensa

que intenta restaurar el mismo, recordando a un ejemplo típico como el oscilador lineal. En la figura 5 se aprecia un ejemplo de cómo modelar el oscilador lineal. Se trata de un muelle de constante K unido a un peso de masa m . Es intuitivo pensar que si se ejerce una fuerza que desplaza el muelle de su posición de equilibrio y esa fuerza cesa, entonces aparecerá una fuerza restauradora de ese muelle que hará que se vuelva a contraer, superando la posición de equilibrio e intentando llegar a él nuevamente de tal manera que si se tratase de un oscilador lineal perfecto (sin amortiguamiento) la oscilación sería infinita (Tipler 6ª ed, 2012).

Si se plantea qué ha producido que el muelle comience a oscilar, la causa ha sido aplicar una fuerza que cesó. Esto mismo ocurriría con la nanopartícula si el campo eléctrico de la luz cesase en algún momento. Si se recuerda el ejemplo de la nanopartícula excitada aparecía una fuerza recuperadora, exactamente igual que en el ejemplo del muelle. Si el campo de la luz cesase, esa fuerza recuperadora seguiría existiendo y sería la responsable de que los electrones comenzasen a oscilar, al igual que en el caso del oscilador lineal (R. A. Serway 7ª ed, 2008).

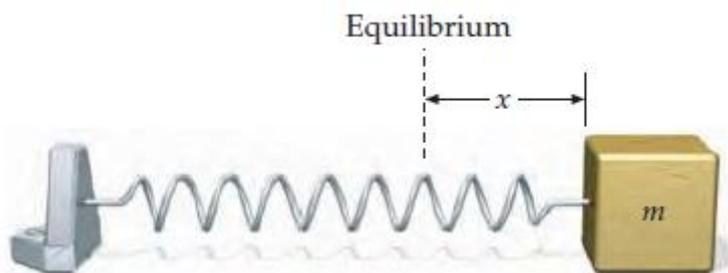


Figura 5: Modelado de un oscilador lineal

Para el ejemplo del oscilador se sabe que el muelle oscila con una frecuencia determinada, denominada frecuencia natural del sistema, que depende de la constante k del muelle y de la masa del peso unido a este:

$$\omega_n = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Ecuación 1: Frecuencia natural de un muelle

La frecuencia de resonancia o frecuencia natural de un sistema se define como: un sólido alterado de su posición de descanso tiende a vibrar a ciertas frecuencias denominadas naturales o resonantes cuando éste está excitado

(se le modifica de su posición de equilibrio). De la misma manera los electrones oscilan con una frecuencia característica que se llama frecuencia de plasma que depende fundamentalmente de la densidad de electrones de la partícula, ω_p (Ángela S et al., 2012).

Siguiendo con el mismo símil, si en lugar de tener un oscilador lineal se tuviera un oscilador forzado (entendiendo por oscilador forzado a un oscilador sometido a una fuerza externa oscilante) que se caracteriza porque adquiere un movimiento oscilatorio de amplitud constante y de frecuencia igual a la de la fuerza aplicada (Tipler 6ª ed, 2012), tal y como se aprecia en la figura 6,a. Si se va modificando la frecuencia de la fuerza aplicada y se mide la amplitud de dicho movimiento para cada frecuencia se obtendría algo similar a lo que aparece en la figura 6,b.

Se puede apreciar que se obtiene un máximo para la frecuencia natural (frecuencia de resonancia) del propio muelle. Con el movimiento de electrones en partículas metálicas ocurre exactamente lo mismo. Si se modifica la frecuencia de la luz incidente sobre la partícula y se mide su espectro de absorción se obtiene el resultado que se muestra en la figura 7,a donde se muestra la banda de absorción para nanopartículas de plata de 40 nanómetros de diámetro. La curva pierde la simetría por interacciones inter-banda, que son interacciones que ocurren al excitar electrones que pueden pasar a bandas de conducción, fenómeno habitual en metales y semimetales (Aída S., 2014).



Figura 6,a: Modelado del oscilador forzado

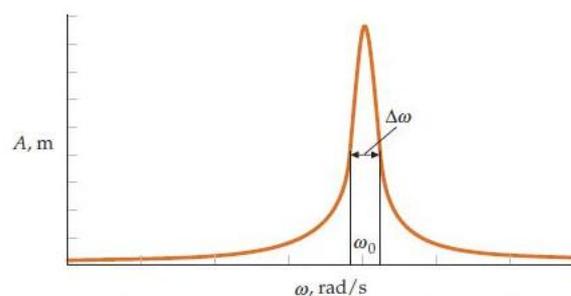


Figura 6,b: Amplitud frente frecuencia en un oscilador forzado

El máximo de la imagen anterior hace referencia a la banda producida por los plasmones de superficie, la longitud de onda a la que se produce determina la frecuencia de plasma de ese metal. Es decir, si se vuelve al ejemplo del muelle y se somete a una fuerza externa con una frecuencia coincidente con la frecuencia natural del propio muelle, la amplitud del movimiento resultante será máxima (Stefan A. Maier, 2007).

Extrapolando a la nanopartícula metálica, la amplitud del movimiento de los electrones será máxima si la frecuencia de las ondas electromagnéticas que llegan a la misma coinciden con la frecuencia de plasma que se ha definido anteriormente y el movimiento de los electrones será mucho mayor (máximo). No se debe olvidar que cuando se habla de frecuencia, la frecuencia de una onda electromagnética está asociada a la longitud de onda en cuestión, por lo que para la frecuencia de plasma tendremos una longitud de onda determinada.

Este gráfico se denomina banda de absorción y aporta información sobre la energía que absorbe la muestra de la luz para cada longitud de onda (para cada frecuencia) y esa energía es la que se invierte en poner a oscilar a los electrones de la nanopartícula. De tal manera que cuando la longitud de onda de la luz sea tal que su frecuencia coincida con la frecuencia de plasma de las nanopartículas, la absorción de energía (de luz) será máxima. Si se estudian las frecuencias de plasma de los metales, se puede observar que las longitudes de onda asociadas a las mismas se ubican en la zona ultravioleta y visible del espectro tal y como se muestra en la tabla de la figura 7,b.

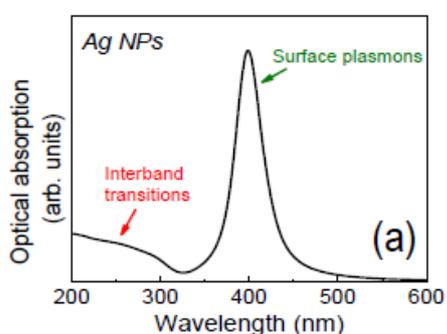


Figura 7,a: Espectro de absorción para NP's Ag de 40 nm de diámetro

ELEMENTO	λ (nm) $\rightarrow \omega_p$
Li	450
Na	480
K	590
Rb	650
Eu	380
Mg	250
Ca	510
Au	490
Ag	410
Cu	550
Pt	215
Pd	210
Y	410

Figura 7,b: Frecuencia de resonancia para diferentes metales

Según lo que se ha desarrollado, los plasmones no tienen ninguna característica especial. Simplemente se tiene un material al que se le hace incidir radiación luminosa, la absorbe, y pasa de estar de un estado fundamental a un estado excitado. Estos efectos se pueden apreciar en un semiconductor, en vidrios dopados con tierras raras, en moléculas orgánicas que polarizan la luz en un determinado sentido. Sin embargo, las propiedades ópticas de los metales cambian enormemente cuando el tamaño de la partícula es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación

incidente. Lo que hace especial a los plasmones y diferentes de estos ejemplos son los valores numéricos, por lo que a continuación se trata de estudiar la intensidad de los plasmones de superficie.

Si se hiciese un experimento de absorción con partículas de oro del tamaño de micras (tamaño conocido), y se midiera la energía absorbida y a partir de ella se calculase el diámetro medio de las partículas, lo cual se puede conseguir mediante técnicas de simulación como la de Monte Carlo junto a ecuaciones de balances de población (D. Jing et al., 2017), se obtendría el tamaño con el que fueron sintetizadas. Sin embargo, si se repite el experimento con nanopartículas de oro y se calcula el diámetro medio, el valor calculado sería extraordinariamente mayor. De tal manera que si a partir de ese diámetro se calcula la superficie de las partículas el resultado sería entre 10 y 100 veces la sección geométrica con que fueron sintetizadas las partículas. La interpretación de estos resultados es que las nanopartículas son capaces de absorber haces de radiación electromagnética que no tocan la partícula tal y como se muestra en la figura 8,a.

La región de puntos, simboliza la región de absorción de la partícula, que es superior a la geométrica que sería la circunferencia de relleno azul. A esta región de absorción se la denomina sección de extinción, y matemáticamente se calcula teniendo en cuenta las contribuciones de absorción y de scattering (fenómeno que consiste en que algunos haces de luz intercambian momento con la partícula y salen de ella con un ángulo diferente al incidente).

La razón por la cual se produce este fenómeno se ilustra en la figura 8,b. Al desplazar a los electrones de la nanopartícula formando un dipolo, la propia partícula genera un campo eléctrico, mucho más intenso que el de la luz, y debido a este campo haces de radiación que a priori no deberían llegar a la partícula llegan porque se quedan atrapados en el campo (José de la Venta G., 2009).

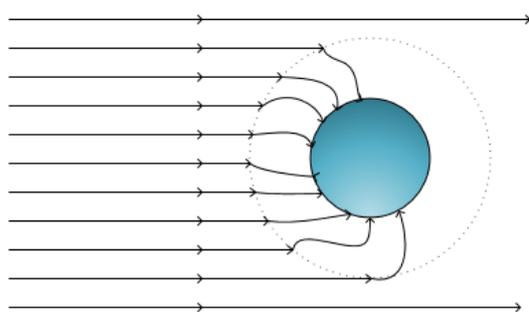


Figura 8,a: Zona de extinción en nanopartículas metálicas

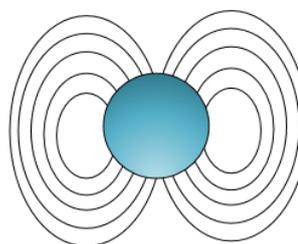


Figura 8,b: Campo eléctrico en una nanopartícula metálica

Si se estudia la sección de extinción para los distintos metales los resultados serían similares a la figura 9, donde se tiene que la plata es la que mayor sección de extinción seguida de elementos como el magnesio, el litio y el oro. El magnesio y el litio tienen el problema de que en contacto con el aire se oxidan perdiendo su carácter metálico y por tanto dejándose de producir el efecto de resonancia de plasmones. Por otro lado, la plata y el oro son metales nobles. Mientras que el oro es enormemente estable, la plata no lo es tanto ya que en contacto con algunos elementos como el azufre reacciona perdiendo también estas propiedades metálicas. Sin embargo casi todos los estudios de plasmones se realizan sobre oro y plata (Aída S., 2014).

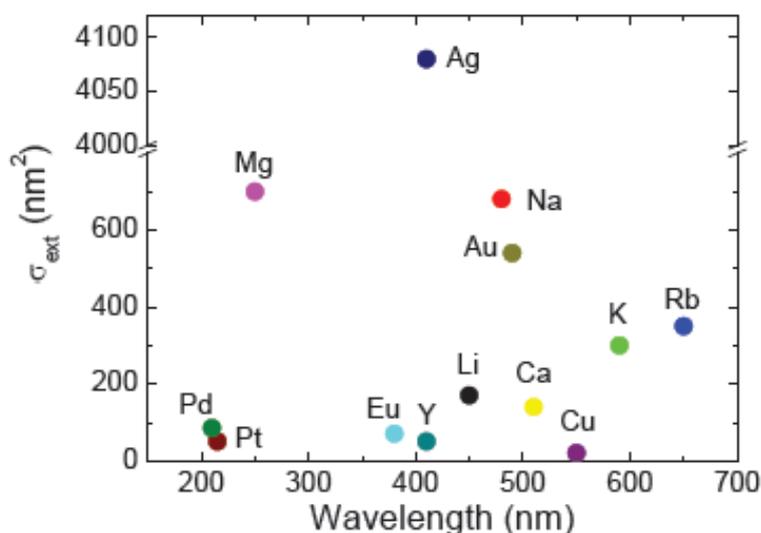


Figura 9: Sección de extinción para diferentes nanopartículas

La resonancia de plasmones depende de diversos factores, los más significativos son la superficie del metal (como cambios en la función dieléctrica del medio), del propio material, del tamaño de las partículas, del índice de refracción del medio y de la forma de las partículas.

Según lo estudiado hasta el momento, cada metal tiene una frecuencia de resonancia. Es decir, cada metal tiene una longitud de onda que hace que la absorbancia sea máxima (José de la Venta G., 2009).

Sin embargo, un mismo metal puede ver modificada la longitud de onda que hace que su absorbancia sea máxima en función del medio donde se encuentren las nanopartículas. En la figura 10,a se muestra un estudio para nanopartículas de oro, donde la banda se desplaza hacia menores energías (es decir, a mayores longitudes de onda) a medida que aumenta el índice de refracción del medio.

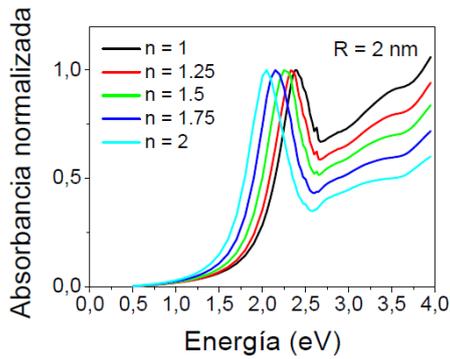


Figura 10,a: Influencia del medio en la banda de absorción

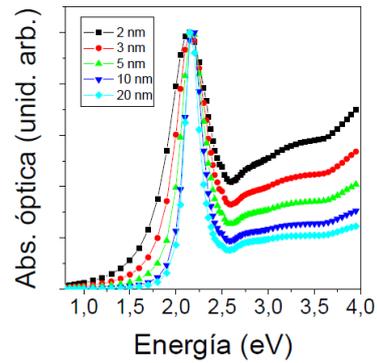


Figura 10,b: Influencia del tamaño de partícula en la banda de absorción

El tamaño de las nanopartículas también modifica la manera en que absorben esta luz. Si se realizan experimentos de absorción para nanopartículas del mismo metal a diferentes tamaños se obtiene algo similar a la figura 10,b. Como se puede apreciar, a medida que aumenta el diámetro de la partícula la banda de absorción se estrecha (José de la Venta G., 2009). Este efecto se puede explicar mediante el amortiguamiento que sufren los electrones al oscilar dentro de la nanopartícula. El amortiguamiento de los electrones es debido a dos factores:

- La interacción entre los electrones y los núcleos atómicos. Sin embargo, los núcleos atómicos en metales son grandes y están bien apantallados, y por tanto no suponen un efecto importante en el amortiguamiento.
- La interacción con la superficie donde se rompe la simetría del potencial, esta interacción viene dada por la siguiente expresión:

$$\gamma = \gamma_0 + A \cdot \frac{v_F}{R}$$

Ecuación 2: Amortiguamiento en nanopartículas

Donde: γ : Amortiguamiento. A : Constante de dispersión y scattering.

v_F : Velocidad de Fermi. R : Radio de la partícula.

Como se puede apreciar, a medida que la partícula es más pequeña la interacción de los electrones con la superficie se hace más relevante y aumenta el amortiguamiento. Este amortiguamiento lo que hace es generar bandas de absorción más anchas.

Por último, la forma de las nanopartículas condiciona en gran medida su absorción. Experimentalmente se ha determinado que las nanopartículas poseen espectros de absorción muy diferente dependiendo de su forma. El único inconveniente consiste en que es extraordinariamente difícil predecir cómo afectará un cambio de la forma en el espectro de absorción (A. L. González et al., 2007). A continuación se muestra un ejemplo en la figura 11 donde se representan los espectros de absorción para diferentes geometrías.

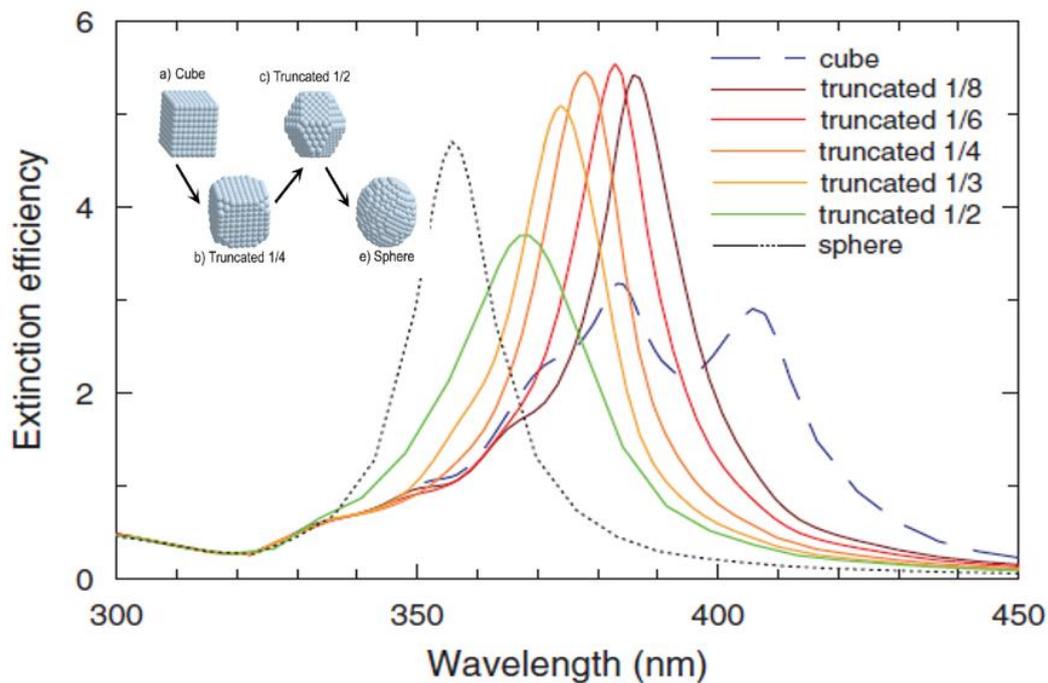


Figura 11: Influencia de la forma de las nanopartículas en el espectro de absorción

4. ESTADO DEL ARTE Y OBJETIVO

El metanol ha sido producido tradicionalmente en la industria mediante catalizadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ a partir de gas de síntesis (CO). Actualmente, el objetivo es poder sintetizar el metanol a partir de dióxido de carbono. Sin embargo, cuando se emplea dióxido de carbono como reactivo, la producción de metanol viene acompañada con monóxido de carbono en proporciones similares, y la selectividad de la reacción es bastante baja.

Se ha determinado experimentalmente que catalizadores de cobre y de óxido de zinc tienen bajas selectividades para formar metanol. Sin embargo, la síntesis de catalizadores formados por ambos simultáneamente Cu-ZnO supone un aumento de la selectividad en varios órdenes de magnitud. A este efecto se le conoce como sinergia Cu-ZnO (A. Le Valant et al., 2015). Las hipótesis que describen este efecto son:

- La morfología superficial del catalizador.
- La formación de huecos activos gracias a la aleación Cu/Zn o a las vacantes de átomos de oxígeno que forman el cobre con el óxido de zinc.
- Reservas de átomos de hidrógeno ubicadas en partículas de óxido de zinc.

Para una actividad catalítica satisfactoria las nanopartículas de cobre deben estar depositadas de manera aislada y no sufrir cambios morfológicos significativos durante la reacción. Un soporte adecuado para depositar las nanopartículas de cobre de manera discreta con tamaños y morfologías ajustables son los nanorods de óxido de zinc. El aumento de selectividad para la obtención de metanol a partir del dióxido de carbono a partir de catalizadores de Cu/ZnO, su amplia utilización en la industria y su bajo coste, son las razones fundamentales por las que se ha elegido este catalizador para realizar este proyecto. Asimismo, uno de los objetivos fundamentales de este proyecto será la optimización del catalizador. En la actualidad, se está trabajando en activar este tipo de catalizadores mediante energías renovables como la energía solar. Sin embargo, uno de los problemas asociados a la energía solar es que posee una eficiencia muy baja. Una de las causas es que de toda la radiación solar que llega a la tierra un 43% es luz visible y un 49% es luz infrarroja según la Agencia Estatal de Meteorología. Por tanto la síntesis de materiales que absorban en estas franjas resulta muy adecuada a la hora de sintetizar catalizadores con efectos fotocatalíticos. Sin embargo, los catalizadores metálicos habitualmente utilizados en la industria absorben en el visible o en el ultravioleta, por tanto la franja infrarroja es energía que no se puede aprovechar. La solución a este problema se encuentra en emplear nanopartículas metálicas que absorban en el visible, ya que cuando se poseen

partículas metálicas de tamaños del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación incidente aparece el fenómeno de resonancia de plasmones. Este fenómeno permite absorber una cantidad de energía mucho mayor debido a que poseen secciones de extinción de entre 10 y 100 veces su sección geométrica. Es decir, una nanopartícula metálica puede absorber la misma energía que una partícula de ese mismo metal que sea 100 veces más grande. Por tanto, catalizadores sintetizados a partir de nanopartículas metálicas permiten extraer del sol más energía que otros materiales convencionales. Otra solución es trabajar con nanopartículas de diferentes tamaños y formas para poder obtener varias bandas de absorción y así cubrir una región más amplia del espectro.

Una vez se hayan sintetizado los catalizadores, se buscará un soporte que permita su uso en la reacción en fase gaseosa, y se utilizarán microreactores tubulares ya que presentan ventajas frente a otro tipo de reactores. Los microreactores son reactores que poseen una dimensión menor o igual a 1mm. Algunas de las ventajas que presentan los micro-reactores frente a reactores de escala convencional son: grandes eficiencias energéticas, mejores rendimientos, son más óptimos a la hora de estudiar cinéticas, mayor seguridad, fiabilidad, facilidad en el escalado para procesos industriales y mejor control del proceso.

Como se ha señalado, una de las características que presentan los microreactores es que son fácilmente escalables. Para hacer un escalado industrial es necesario tener garantías de que el proceso será rentable económicamente. Una comprobación sencilla para determinar si la reacción es rentable económicamente es calculando el potencial económico de la reacción. Si el potencial económico es negativo con certeza el proceso no será rentable. Si en caso contrario, el potencial económico es positivo muy posiblemente el proceso será rentable.

El potencial económico (PE) de una reacción viene dado por la siguiente expresión:

$$PE = (\text{valor de los productos}) - (\text{coste de los reactivos})$$

Para las especies que aparecen en la reacción principal, los costes son:

	MW [g/mol]	€/Kg
CO ₂	44	
H ₂	2	1,7
CH ₃ OH	32	4,7
H ₂ O	18	

Donde el dióxido de carbono se considera un reactivo que viene como efluente de otra fábrica y por tanto no se paga por él, es más, su coste podría llegar a considerarse negativo porque si no se reutiliza es necesario destinar recursos para su tratamiento para poder verterlo a la atmósfera, en cualquier caso se va a considerar coste nulo. El agua es un producto que no posee valor añadido, no se obtiene ningún beneficio por él. Si se calcula el potencial económico:

$$PE = 32 \cdot 4.7 - 3 \cdot 2 \cdot 1.7 = 140.2 \frac{\text{€}}{\text{Kmol}}$$

Como el potencial económico es positivo, se puede considerar a priori que se trata de una fuente de energía rentable.

5. MÉTODOS Y MATERIALES

5.1. Síntesis de nanorods de ZnO

Los acetatos metálicos pueden reaccionar fácilmente con aminas proporcionando el óxido metálico deseado. Este método es de bajo coste, fácilmente manipulable y puede extrapolarse para producirse a escala industrial. En este caso, la síntesis de los nanorods de óxido de zinc se realizó con 1,3 mL oleilamina (OLA) y 3 mmol de acetato de zinc. El fin de las aminas en este tipo de reacciones es el de reducir al metal, aunque además tienen otros efectos beneficiosos ya que evitan que los nanorods se aglomeren entre sí. El mecanismo de la reacción se muestra en la figura 12 (Z. Zhang et al., 2007):

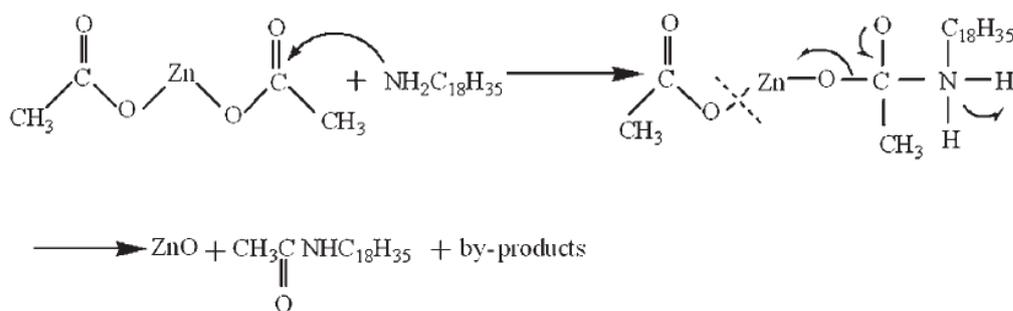


Figura 12: Mecanismo de reacción entre oleilamina y acetato de zinc

La OLA se comercializa con una pureza del 70%, donde se tienen solutos volátiles que no se desean tener en la etapa de reacción, por lo que es necesaria una etapa previa que consiste en un proceso de desgasificación donde poder eliminar todos estos solutos. Esta etapa se realiza calentando a una temperatura de 80°C y en condiciones de vacío durante un tiempo de 45 minutos.

Tras ello se puede iniciar el proceso de reacción, en el que las condiciones de reacción (temperatura, tiempo de reacción) y el tipo de amina y proporción amina - zinc, afectan tanto al tamaño como a la morfología de las partículas de óxido de zinc que se formarán. Para la formación de nanorods de tamaño óptimo las condiciones de reacción son de 220 °C (la formación de óxido de zinc requiere temperaturas mínimas de 180 °C) durante 15 minutos. La reacción se realiza en una atmósfera inerte, para lo que se emplea nitrógeno.

Tras la etapa de reacción es necesario lavar el óxido de zinc para eliminar los productos no deseados de la reacción y los posibles restos de reactivos que

no hayan reaccionado. Este lavado se realiza 3 veces utilizando 6 mL de etanol y centrifugando la muestra entre cada lavado (Z. Tan et al., 2013).

5.2. Síntesis de nanopartículas de cobre

En el trabajo se estudian dos métodos para depositar nanopartículas de cobre sobre la estructura de óxido de zinc sintetizada anteriormente. En ambos métodos se produce una reducción del Cu^{+2} a Cu metálico que se deposita sobre las nanorods.

5.2.1. Degradación térmica

Para este método se sigue el método desarrollado por Tan et Al. (2013). Para ello se emplea un sistema de dos fases, donde los disolventes de ambas fases son glicoles: un glicol de cadena larga como TEG o DEG (trietilenglicol, dietilenglicol) para dispersar los nanorods sintetizados y otro de cadena corta como el EG (etilenglicol) para reducir los iones de Cu^{+2} a Cu metálico. Emplear EG para la reducción permite que esta ocurra a temperaturas bajas. Sin embargo, si solo se emplease EG y no un sistema de dos fases no se produciría la deposición discreta deseada de nanopartículas de cobre sobre el óxido de zinc. El mecanismo de la reacción se muestra en la figura 13 (Z. Tan et al., 2013).

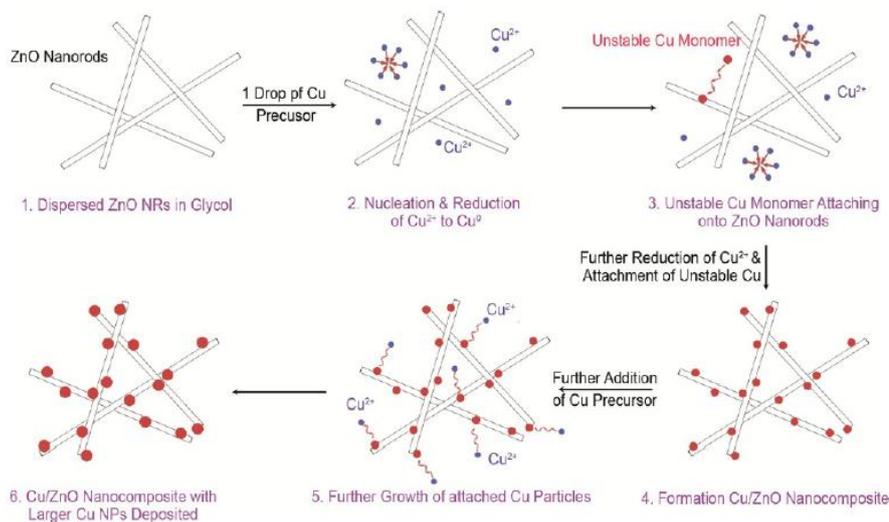


Figura 13: Mecanismo de reacción de la reducción de cobre mediante degradación térmica

Los nanorods de óxido de zinc sintetizados en el apartado anterior se redispersan en 20 mL de DEG o TEG mediante ultrasonidos durante 2 horas. Posteriormente, se mantiene la disolución en agitación durante 24 horas para evitar la aglomeración de las partículas. Después se añaden 2 mL de EG para

generar el sistema de dos fases y se somete la mezcla a otra etapa de desgaseado a vacío durante 5 minutos.

Por otro lado se prepara una disolución de acetato de cobre monohidratado en 1 mL de EG (se pueden modificar las cantidades de EG a 1, 2, 4 mL de tal manera que la concentración de cobre en la disolución se ve modificada y la deposición de cobre es diferente). Se trabaja en proporciones molares ZnO: Cu de 2:1, por lo que la cantidad de acetato de cobre se calcula a partir del óxido de zinc sintetizado. La disolución resultante se somete a ultrasonidos para dispersar las partículas en la misma.

Para añadir el cobre, se utiliza un sistema de goteo en una atmósfera inerte, en este caso de nitrógeno, a 190°C durante 10 minutos aproximadamente. Una vez finalizado se mantiene la disolución a 190°C durante 5 minutos más para garantizar que se reduce todo el cobre. Posteriormente se lava la muestra con isopropanol (IPA) 3 veces para asegurarse retirar los restos de precursor que puedan quedar en la muestra (Z. Tan et al., 2013).

5.2.2. Reducción mediante hidracina

Para este método se eligió reducir el precursor de cobre con hidracina que es un potente agente reductor. Para ello, primero se preparó una disolución del óxido de zinc sintetizado en el primer punto, diluido en 4 ml de EG con la ayuda de ultrasonidos durante una hora. En otro recipiente se preparó otra disolución de cloruro de cobre en otros 4 ml de EG, para posteriormente mezclar ambas disoluciones bajo agitación. Tras ello, se adicionó hidracina para reducir el precursor de cobre y dar lugar a las nanopartículas de cobre metálico. La solución resultante permanece en agitación durante una hora para asegurar la completa reducción del precursor de cobre. Posteriormente la muestra es lavada con etanol para remover los restos de precursor y de hidracina que puedan permanecer (G. Xu et al., 2017).

Para comprobar la validez de este método, se estudiará la influencia de la relación ZnO:Cu a utilizar y como afecta a la deposición de las nanopartículas de cobre sobre los nanorods de óxido de zinc, y la cantidad a utilizar de hidracina para lograr una completa reducción del cobre.

5.3. Síntesis de aerogeles de sílice como soporte del catalizador

Para poder utilizar el catalizador sintetizado en una reacción en fase gaseosa, es necesario un soporte que permita que los reactivos difundan hasta el catalizador para reaccionar pero sin arrastrarlo, operando como si se tratase

de un lecho fijo. Esto hace necesario seleccionar el soporte adecuado en el que introducir el catalizador.

A la hora de realizar las experiencias de las reacciones se desea operar con un reactor de lecho fijo. Esto no puede conseguirse introduciendo las nanopartículas de cobre directamente dentro del reactor sino que es necesario un soporte. Debido a las condiciones en las que se van a realizar los experimentos ese soporte ha de tener unas determinadas características. En primer lugar, debe ser un material poroso ya que los reactivos deben difundir hasta el catalizador para poder reaccionar. Asimismo es deseable que sea un material con un área superficial elevada, ya que los procesos catalíticos heterogéneos se ven beneficiados con elevadas áreas superficiales debido a que se mejora la transferencia de materia. Además, ha de ser un material transparente para garantizar que la luz incide sobre el catalizador. También resulta interesante la búsqueda de un material cuya síntesis permita incluir las nanopartículas que forman el catalizador en la propia estructura del soporte siendo necesario que al gelificar el resultado sea una dispersión coloidal dentro de la estructura. La necesidad de tener una dispersión coloidal estriba en que la radiación es capaz de llegar a todos los puntos de dentro del material. La necesidad de tener una dispersión coloidal se puede explicar mediante el efecto Tyndall. Muy brevemente el efecto Tyndall consiste en que dentro de una disolución homogénea la luz se transmite mejor o peor en función del tamaño de partículas que se encuentren en suspensión dentro de la disolución, si las partículas tienen un tamaño inferior a 500 nm se puede afirmar que las partículas no van a precipitar y siempre estarán en suspensión, a eso es a lo que se denomina coloide. Estas partículas van dispersando la luz a lo largo de la disolución y a eso se le conoce como efecto Tyndall (M. Jeong et al., 2016), este efecto se muestra en la figura 14.

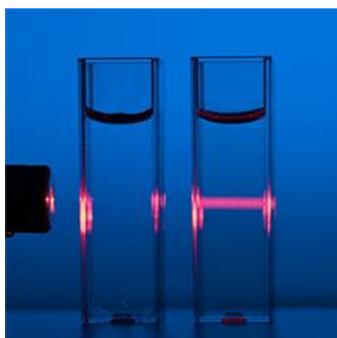
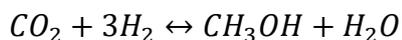


Figura 14: Efecto Tyndall

Finalmente, otra propiedad que podría resultar interesante es que el material fuera hidrofílico (tiene afinidad por las moléculas de agua) y por consecuencia sea un material higroscópico (absorbe humedad del aire). La

razón de que sea beneficioso que el soporte del catalizador sea higroscópico es aumentar la producción de metanol. Esto se puede explicar gracias al principio de Le Châtelier aplicado a la reacción global:



Al tratarse de una reacción reversible, si se desea desplazar el equilibrio hacia la derecha para obtener más metanol sin modificar condiciones de presión ni de temperatura existen dos opciones:

- Aumentar la concentración de los reactivos.
- Disminuir la concentración de uno de los productos (evidentemente que no sea el metanol)

Como la concentración de reactivos está fijada en proporciones estequiométricas para no favorecer otra de las reacciones que se puedan producir y así aumentar la selectividad del metanol, la única posibilidad restante sería la de disminuir la concentración de agua. Es interesante disminuir la concentración de agua de la fase global ya que al hacerlo se desplaza el equilibrio hacia la derecha y por tanto se obtendrá una mayor cantidad de metanol.

Un material que cumple las características anteriores es el aerogel. El aerogel es un material que se empezó a desarrollar por la NASA porque era un excelente aislante, ya que en su mayor parte es aire, extraordinariamente ligero (es el material más ligero que ha sido sintetizado, es tan solo tres veces más pesado que el aire) y además es barato. Sin embargo, es un material que ofrece tantas alternativas que ha sido utilizado en muchos y diversos campos, como soporte, para almacenar compuestos, aislantes térmicos y sonoros... Por supuesto, posee otras propiedades que hacen que sea un material muy adecuado para procesos catalíticos, ya que es un material mesoporoso de elevadísimas áreas superficiales (en torno a 950 m²/g), lo cual hace que sean materiales muy adecuados para procesos catalíticos heterogéneos (A. Slosarczyk, 2016).

La síntesis del aerogel se basa en el proceso sol-gel y se muestra en la figura 15, que consiste en la preparación de disoluciones cuya mezcla proporciona una suspensión coloidal, y las partículas que forman dicha suspensión se entrelazan entre sí dando lugar al gel final. La estructura del gel consiste en partículas sólidas nanométricas que se encuentran entrelazadas en el seno de una fase líquida, a esta fase se le denomina sol. Posteriormente se produce un secado donde se elimina el líquido que se encuentra dentro de la estructura y a eso se le denomina gel (A. Bárbara Toledo, 2014).

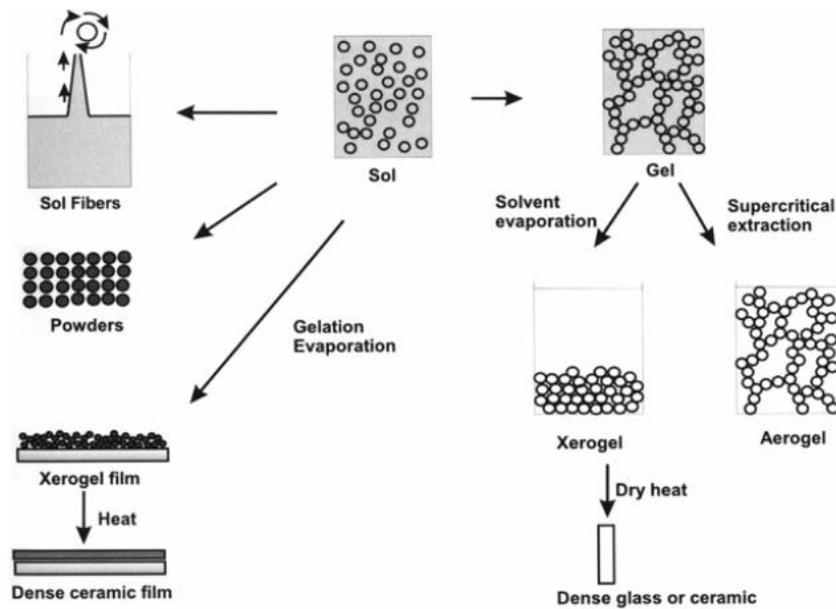


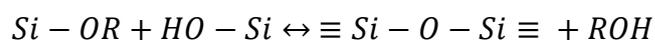
Figura 15: Método sol gel para la síntesis de hidrogel

A la hora de la síntesis, los precursores utilizados consisten en un elemento metálico o metaloide rodeado de varios ligandos. Particularizando para los óxidos de sílice, se pueden sintetizar mediante la hidrólisis de tetraalcóxidos de silicio, empleando un catalizador que puede ser un ácido mineral como el ácido clorhídrico o una base como amoníaco. Las reacciones que se producen son las siguientes (Y. Acosta Silva, 2013):

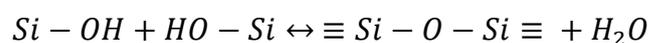
- **Hidrólisis:** los grupos alcóxidos son reemplazados por grupos OH:



- **Condensación del alcohol:** se producen uniones siloxano más alcohol:



- **Condensación del agua:** se producen uniones siloxano más agua:



El proceso de reacción sol-gel es un proceso exotérmico, donde es importante el control del pH ya que el pH afecta tanto a la cinética de reacción como a la estructura del producto. Cualitativamente, cuanto más básico sea el pH más rápida es la reacción. Por otro lado, en cuanto a propiedades mecánicas, la polimerización en medio básico forma estructuras frágiles y más opacas. En cambio, en medio ácido el proceso de polimerización forma estructuras elásticas (si están húmedas) y rígidas (si están secas) generando sólidos translúcidos.

En cuanto a los precursores, como tetraalcóxido se emplea el tetra-metil-ortosilicato (TMOS), como alcohol se emplea metanol, y como catalizador se emplea amoníaco y se diluye previamente con agua antes del proceso de gelificación. Se preparan por separado las disoluciones de TMOS y metanol, y amoníaco diluido, se agitan unos segundos para que ambas disoluciones sean homogéneas, y posteriormente se mezclan. Unos segundos después de mezclar ambas disoluciones se produce la gelificación y el material que se obtiene es sólido.

Tras obtener el hidrogel el siguiente paso es dejar el material en metanol, para que se produzca el reemplazo del agua de la estructura por grupos OH-, asegurando que finalmente no queda nada de agua en el material. Se obtiene de esta manera el alcogel, que debe ser secado posteriormente con dióxido de carbono supercrítico para dar lugar al aerogel.

A continuación se muestra algunas propiedades de interés para el dióxido de carbono. El secado de los aerogeles se realiza con dióxido de carbono supercrítico, donde el punto crítico del dióxido de carbono se encuentra a una presión de 72,8 atm y una temperatura de 31,1°C. No obstante, las condiciones de operación del experimento serán a una presión de 120 atm y 45°C para garantizar las condiciones supercríticas.

T_c [°C]	P_c [atm]	μ [debye]	T_{pt} [°C]
31,005	72,849	0	-56,59

Para llevar a cabo el secado con dióxido de carbono supercrítico se dispone de una instalación experimental que se muestra en la figura 16. Esta instalación consiste de un horno en el que se calienta el recipiente donde se va a llevar a cabo el secado por encima de la temperatura crítica, y de un sistema en el que una bomba de desplazamiento positivo de tipo pistón que comprime el dióxido de carbono por encima de la presión crítica. Los experimentos de secado se realizan a temperaturas de unos 45 °C y presiones de 120 bar aproximadamente (Luis M. S. et al., 2014).

Se deben realizar varios ciclos de carga de dióxido de carbono para secar completamente el metanol del interior del alcogel. La solubilidad del metanol en dióxido de carbono no es muy alta, y esa es la razón por la que es necesario renovar el dióxido de carbono para poder extraer el metanol completamente de la estructura. Entre cada ciclo de dióxido de carbono se purga el metanol que se ha extraído y se realizan ciclos de cambio de dióxido de carbono hasta que deje de obtenerse líquido en la purga. En ese momento se puede considerar que se ha extraído todo el metanol de la estructura del alcogel).

Para asegurar que el dióxido de carbono difunde a través de toda la estructura del alcogel, cada ciclo debe ser de al menos 45 minutos. Entre ciclo

y ciclo es muy importante mantener las condiciones de la cámara de secado siempre en supercrítico, ya que un cambio brusco de presión supone un daño irreparable en la estructura del material que se trata de secar. Por tanto es importante aislar el sistema (cerrar las válvulas que sellan el tubo donde se guarda el material) mientras se está removiendo el dióxido de carbono, para añadirlo limpio al nuevo ciclo.

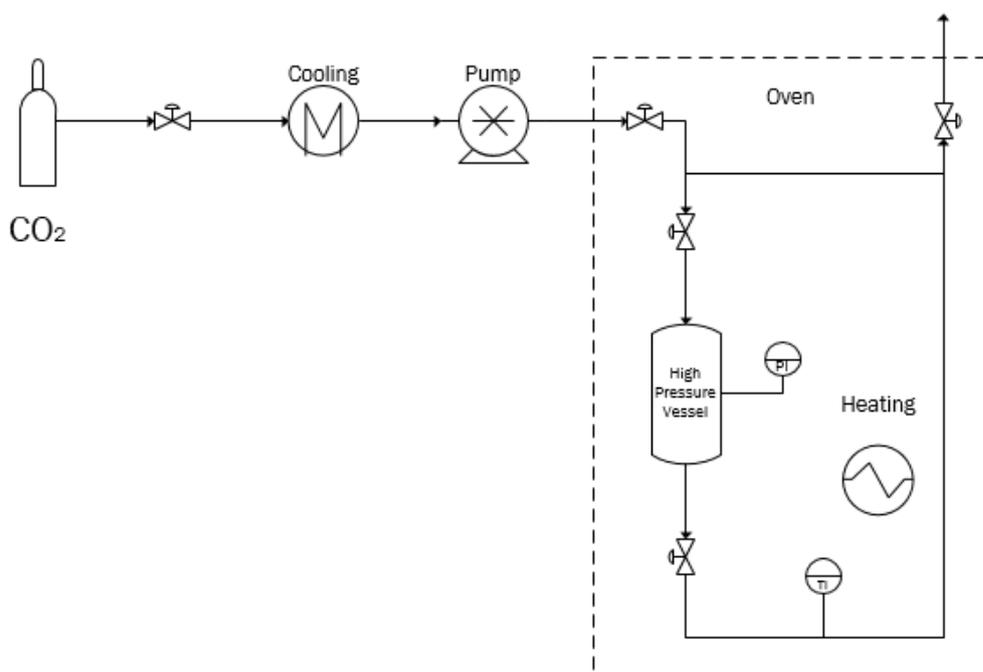


Figura 16: Planta de secado con CO2 supercrítico

5.4. Hidrogenación de CO₂

Una vez que se ha optimizado la síntesis del catalizador, y se ha depositado en los aerogeles de sílice, antes de poder realizar la hidrogenación del dióxido hace falta realizar la impregnación del catalizador en los microreactores de vidrio donde se va a producir la reacción. En este trabajo se van a usar microreactores de 0,5 mm de diámetro interno, 5 mm de diámetro externo y 15 cm de longitud (Schott Duran, USA). Para realizar la impregnación se aprovecha el hecho de que en la síntesis de los aerogeles, durante unos segundos el material es líquido antes de que se produzca la gelificación. Por ello, con la simple ayuda de una jeringa, se puede llenar los microcanales de los microreactores de una forma fácil y asegurando el completo llenado de todo el volumen disponible. Posteriormente se produce la gelificación directamente en el interior del microcanal consiguiendo una distribución homogénea del catalizador en el interior del microreactor. Y el secado supercrítico se realiza a los geles ya impregnados en los microreactores.

Para realizar la hidrogenación del dióxido de carbono se dispone de una instalación experimental cuyo esquema se muestra en la figura 17. En la instalación se pueden distinguir 3 partes fundamentales:

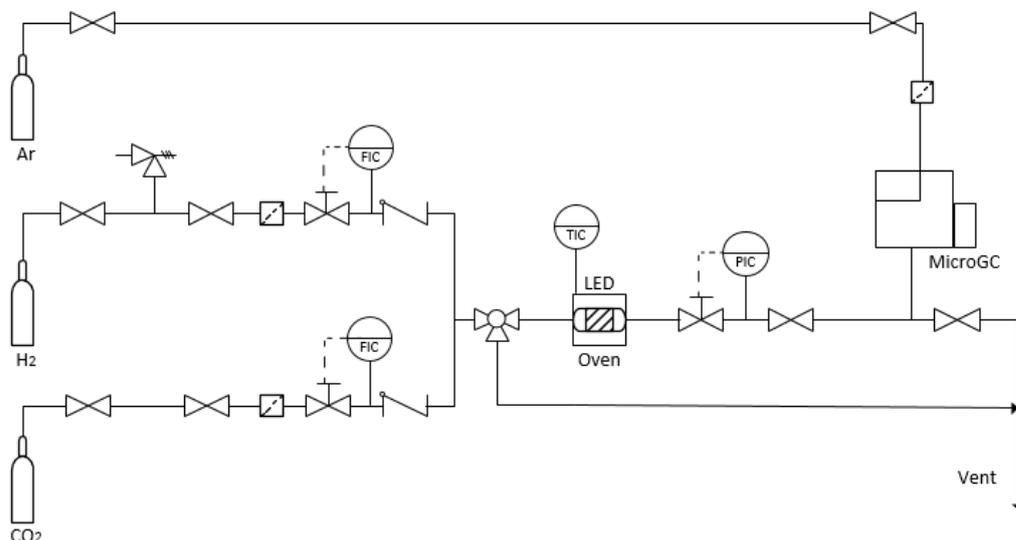
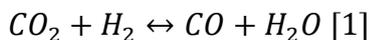


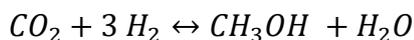
Figura 17: Planta de reacción equipada con LED's y cromatógrafo de gases

La primera parte es la que se encarga del control de flujo de los gases. Para ello se dispone de dos controladores de caudal para dióxido de carbono e hidrógeno (EL-Flow F-200, Bronkhorst) que están diseñados para controlar caudales de hasta 1mL/min. Estos controladores de caudal operan midiendo cuánto se calienta el fluido por una cantidad de energía conocida, y a partir de ese incremento de temperatura calculan el caudal que está pasando.

Para definir el caudal óptimo de los gases con el que se debe trabajar, hay que tener en cuenta que el reactor en el que se opera es un reactor tubular de lecho fijo, por tanto interesa que las concentraciones de los reactivos sean altas. La reacción se produce en dos etapas:



En la etapa [1] la relación molar es $CO_2:H_2$ es 1:1, sin embargo en la etapa [2] se sigue necesitando hidrógeno para completar la reacción, por tanto se necesita más hidrógeno que dióxido de carbono, y el flujo de hidrógeno en la alimentación deberá ser el mayor. Si se recurre a la reacción global:



Se puede apreciar que la relación estequiométrica $CO_2:H_2$ es 1:3. Se trabajará en esa relación porque si se aumenta la relación respecto del dióxido de carbono implicaría disminuir la concentración de hidrógeno y viceversa. Sin embargo se necesitan al menos 3 mol de hidrógeno por cada mol de dióxido de carbono que reacciona, por tanto se trabajará en proporciones estequiométricas.

La segunda parte corresponde con la etapa de la reacción. Los microreactores tubulares se acoplan en el interior de un horno de cromatografía de gases (Agilent 7890), debido a que aunque la reacción se active con luz es necesario un pequeño precalentamiento ya que el primer paso de la reacción es endotérmico. No obstante, se demostrará que la reacción se produce gracias a la luz y no gracias a ese precalentamiento.

El microreactor es colocado en el interior de un túnel de LEDs (Superbright, inspired LED) que ha sido especialmente diseñado para proporcionar al reactor la luz necesaria para activar el catalizador de la forma más homogénea posible. Este túnel de LEDs está compuesto por 36 luces que proporcionan el equivalente a 9780 W/m² de luz blanca.

Además, existe un controlador de presión (EL-Press series, Bronkhorst) a la salida del reactor que controla la presión aguas abajo del mismo y no permite la circulación de fluido a través del mismo a menos que la presión aguas arriba sea la deseada.

Finalmente, la última parte de la instalación es la dedicada al análisis de la composición de los gases de salida. Para ello se dispone de un microcromatógrafo de gases (CP-4900, Varian) acoplado directamente en línea a la salida del reactor, permitiendo así un rápido análisis de los gases.

5.5. Pruebas de caracterización. Equipos y condiciones de operación

Se realizarán una serie de pruebas para caracterizar las propiedades más importantes del catalizador. En primer lugar, se realizará un estudio del catalizador metálico mediante pruebas de espectrofotometría ultravioleta visible empleando un espectrofotómetro (UV 2550, Shimadzu).

El espectro de absorción en el infrarrojo permite realizar un análisis cualitativo de la muestra, pudiendo determinar los enlaces que se producen en la misma, asociados a los picos en el espectro. Se analizará el catalizador tanto con aerogel como sin aerogel mediante pruebas de espectroscopía de infrarrojo, donde se ha empleado un equipo (ALPHA).

Las técnicas de difracción de rayos X permiten obtener información sobre la estructura de materiales cristalinos gracias a la difracción de estos rayos en diferentes planos de la estructura. Las difracciones generan interferencias constructivas que son detectadas generando un mapa de difracción que es único de cada estructura y por tanto permite determinar la estructura del material en cuestión. Se realizan análisis XRD (Bruker Discover D8 diffractometer) para el catalizador sintetizado a diferentes proporciones ZnO:Cu y se analizarán los picos más característicos. Hacer un análisis XRD con aerogel no es la opción más interesante debido a dos razones principalmente:

- El componente mayoritario de la estructura es el aerogel, y no es el elemento fundamental a caracterizar en este tipo de análisis.
- Los análisis XRD sirven principalmente para estructuras cristalinas, el aerogel es una estructura vítrea (amorfa).

A consecuencia de que las técnicas de caracterización XRD no son las más adecuadas para caracterizar materiales mesoporosos es necesario recurrir a otra técnica para caracterizar el aerogel. Las técnicas BET (ASAP 2020, Micromeritics) consisten en hacer una adsorción de un gas sobre un material poroso y posteriormente permitir la desorción. El resultado de la experiencia es un ciclo de histéresis. Este tipo de pruebas posee dos objetivos fundamentales:

- Estimar el área superficial del material poroso.
- Estudiar el tipo de isoterma que se forma y así poder clasificar el material poroso.

Para finalizar la caracterización del catalizador se realizó un análisis mediante TEM (Microscopía electrónica de Transmisión) de las muestras obtenidas, (concretamente el modelo JEOL JEM-FS2200 HRP).

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Caracterización del catalizador

El método empleado para depositar las nanopartículas de cobre sobre los nanorods de óxido de zinc es determinante a la hora de interpretar la estructura, tamaño y forma del catalizador. Como se ha explicado en el apartado de materiales y métodos, se estudian dos diferentes métodos para producir las nanopartículas de cobre. Para determinar cuál de los dos métodos es mejor el factor determinante es que la luz absorbida por el material sea la máxima posible. Por ello, se recurre primero a la espectrofotometría Ultravioleta-Visible para analizar cómo están absorbiendo la luz las partículas y en función de los resultados seleccionar el método más adecuado.

6.1.1. Espectrofotometría UV – Vis

Para el método de degradación térmica desarrollado por Tan et Al. (2013) se estudian los espectros de absorción para muestras con diferentes proporciones de ZnO:Cu, ya que las diferentes proporciones afectarán a la banda de absorción de cobre. Se estableció que a medida que la proporción de cobre disminuye respecto la de óxido de zinc, la banda de cobre se desplaza hacia menores longitudes de onda, es decir, hacia zonas de mayor energía.

Sin embargo, las muestras realizadas en el laboratorio y analizadas con el espectrofotómetro UV-Vis muestran que al llegar a proporciones de cobre relativamente elevadas respecto al óxido de zinc (concretamente Zn:Cu, 1:0.5), el pico de cobre no se detecta en el espectro. Solamente se observa el pico correspondiente al óxido de zinc en 370 nanómetros, tal como se observa en la figura 18.

De este resultado se puede interpretar que las nanopartículas de cobre que se forman son de una gran diversidad de tamaños y esa gran variedad de tamaños no genera una banda de absorción definida. Es por ello que en zonas próximas a los 540 nm se muestra un leve cambio de tendencia pero no una banda definida.

Debido a los malos resultados obtenidos con este método, se empezó a desarrollar el método de reducción con hidracina. Para establecer la cantidad óptima de hidracina a utilizar se hicieron diferentes pruebas para ver cómo afecta a las partículas sintetizadas. Se iniciaron los experimentos para una proporción Cu:N₂H₄ de 1:10, y los resultados obtenidos se muestran en la figura 19.

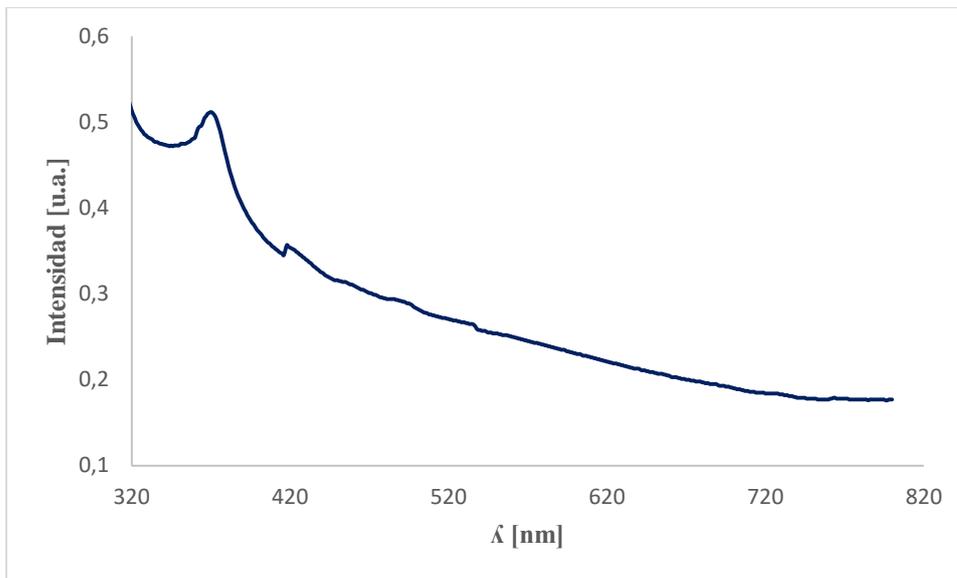


Figura 18: Espectro UV-vis para una muestra de Zn:Cu de proporción 1:0.5 sintetizada por el método de degradación térmica

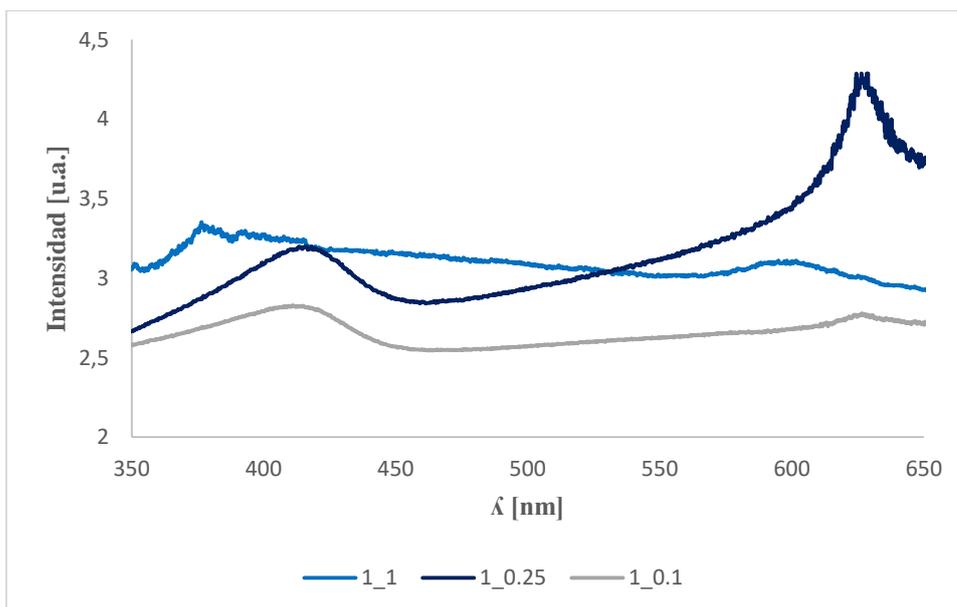


Figura 19: Espectro UV-vis para muestras sintetizadas a partir de reducción mediante una proporción cobre:hidracina 1:10 a proporciones de Zn:Cu de 1:1, 1:0.25 y 1:0.1 respectivamente

Se puede apreciar que para proporciones elevadas de cobre, que conllevan cantidades mayores de hidracina, deja de observarse un pico definido del óxido de zinc a 370 nanómetros. Esto es debido a que para alta cantidad de hidracina

este compuesto está afectando también a los nanorods de óxido de zinc, deformándolos y cambiando por completo su estructura. Por ello, se fue reduciendo progresivamente la proporción de hidracina utilizada para no afectar a los nanorods de óxido de zinc pero siendo capaz de reducir totalmente el precursor de cobre generando las nanopartículas de cobre.

Los resultados óptimos se muestran en la figura 20 y se obtuvieron para una proporción Cu:N₂H₄ de 1:3.

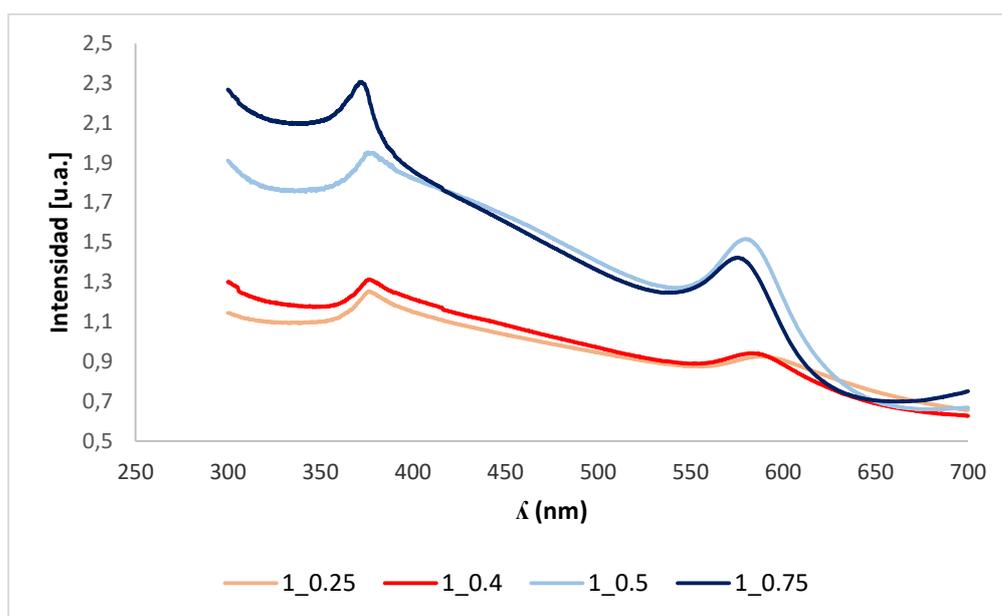


Figura 20: Espectro UV-vis de muestras a proporciones Zn:Cu de 1:0.25, 1:0.4, 1:0.5 y 1:0.75 respectivamente, sintetizadas para una relación cobre: hidracina de 1:3

Para esta proporción tanto los picos de cobre como los de óxido de zinc se forman de manera correcta. El pico de los nanorods de óxido de zinc permanece fijo en 370 nm, mientras que el pico correspondiente al cobre oscila ligeramente por debajo de los 600 nm. Se puede apreciar que a medida que la proporción cobre aumenta respecto la de zinc la banda de absorción del cobre se desplaza hacia menores longitudes de onda, es decir hacia zonas de mayor energía. Además, la banda de absorción se estrecha a medida que aumenta la proporción de cobre. Esto es debido a que las nanopartículas de cobre que se reducen poseen tamaños más grandes.

En base a estos resultados, se aprecia claramente que con la reducción con hidracina se consigue el objetivo que se buscaba, por lo que se selecciona este método para la síntesis del catalizador, y el resto de pruebas de caracterización y las reacciones de hidrogenación se harán solamente con el catalizador sintetizado de este modo.

6.1.2. Espectroscopía de Infrarrojo

En el artículo Sanz - Moral et al (2013) se muestran los enlaces característicos de este tipo de aerogel. Los resultados obtenidos en la figura 21 son muy similares.

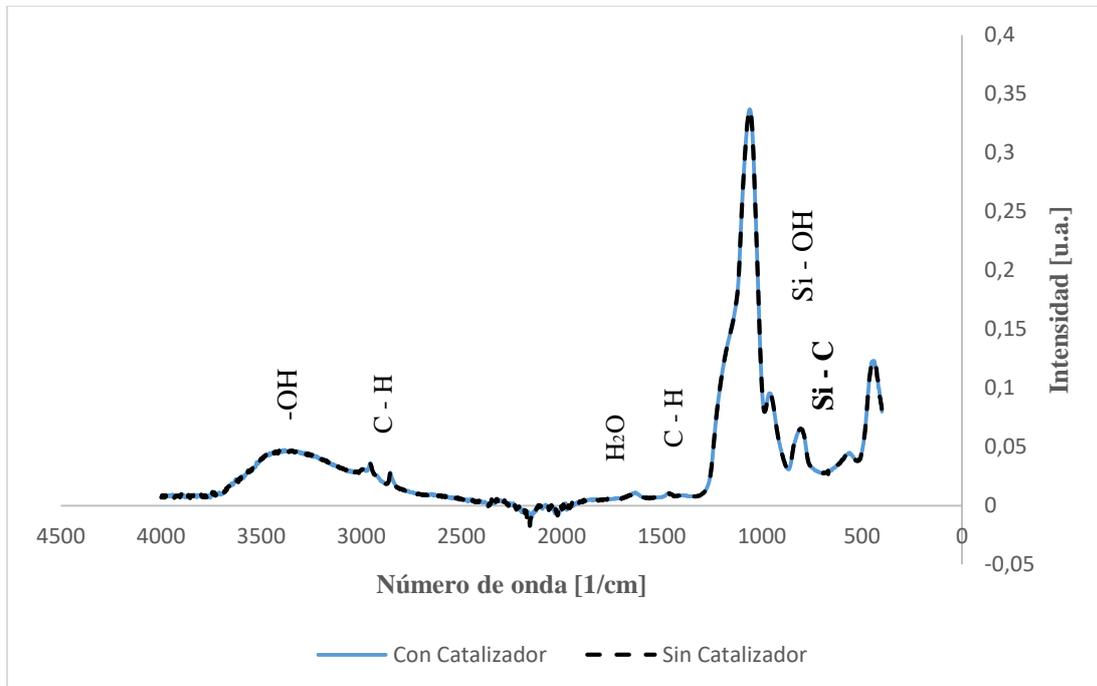


Figura 21: Prueba FTIR para una muestra de aerogel con catalizador y sin catalizador

De esta manera se comprueba que la estructura del aerogel se ha formado correctamente. Además, el gráfico permite concluir que la inclusión del catalizador en el aerogel no afecta a la estructura del mismo, ya que la carga del catalizador es solamente de un 5% en peso y no produce ningún efecto en los enlaces de la matriz de sílice.

6.1.3. Difracción de Rayos X

Se han realizado pruebas para el catalizador sintetizado a diferentes proporciones ZnO:Cu y se obtienen los picos que aparecen en la figura 22. El Cu aparece en forma de óxidos porque la prueba de caracterización de XRD se efectúa en presencia de oxígeno y por tanto el cobre se oxida. Se verifica que los picos se corresponden a estructuras de cobre y óxido de zinc. Concretamente los picos de cobre son los asociados a 30, 35 y 45°, y para el óxido de zinc los obtenidos para 32, 48, 58, 62 y 68° aproximadamente

(teniendo en cuenta que los grados que se muestran es el doble del ángulo real (A. Barhoum et al., 2017)).

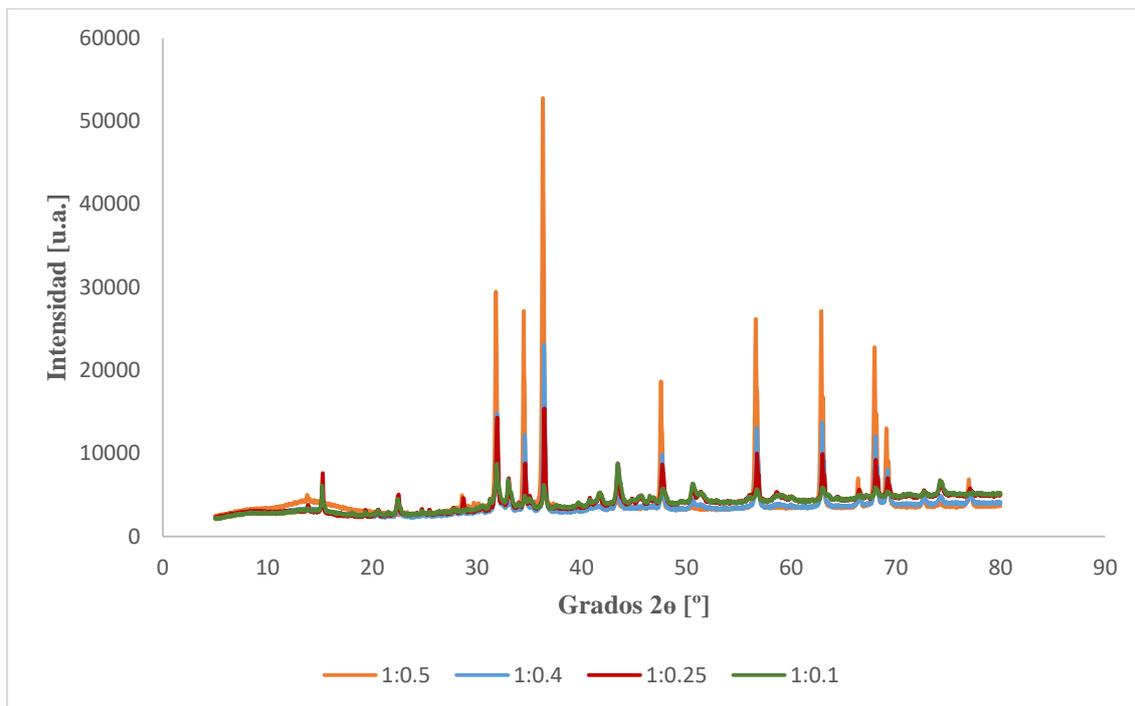


Figura 22: Prueba XRD para catalizador sin aerogel en diferentes proporciones 1:0.5, 1:0.4, 1:0.25 y 1:0.1 respectivamente

Al introducir el catalizador en la estructura de aerogel y realizar el mismo análisis el aspecto de los resultados es altamente diferente. Dejan de obtenerse picos esbeltos para obtenerse un pico mucho menos esbelto y de tamaño mucho mayor. Aparecerán picos muy pequeños y más esbeltos en comparación con el anterior a 35° aproximadamente que se debe al material que se debe al metal que se encuentra en el interior de la estructura. En la figura 23 se muestra una comparativa de un análisis XRD para una muestra de aerogel solo y otra de aerogel con el metal. Los picos esbeltos están asociados a estructuras cristalinas, el metal, mientras que los picos menos esbeltos que poseen forma de campana de Gauss están asociados a estructuras amorfas. La sílice del aerogel gelifica dando lugar a una estructura vítrea. La razón por la cual el pico del metal es mucho menor que el pico de la sílice es que existe tan solo un 5% de metal en toda la estructura y por ese motivo genera picos de menor intensidad. El área de los picos es directamente proporcional a la concentración en la muestra de esa especie en concreto.

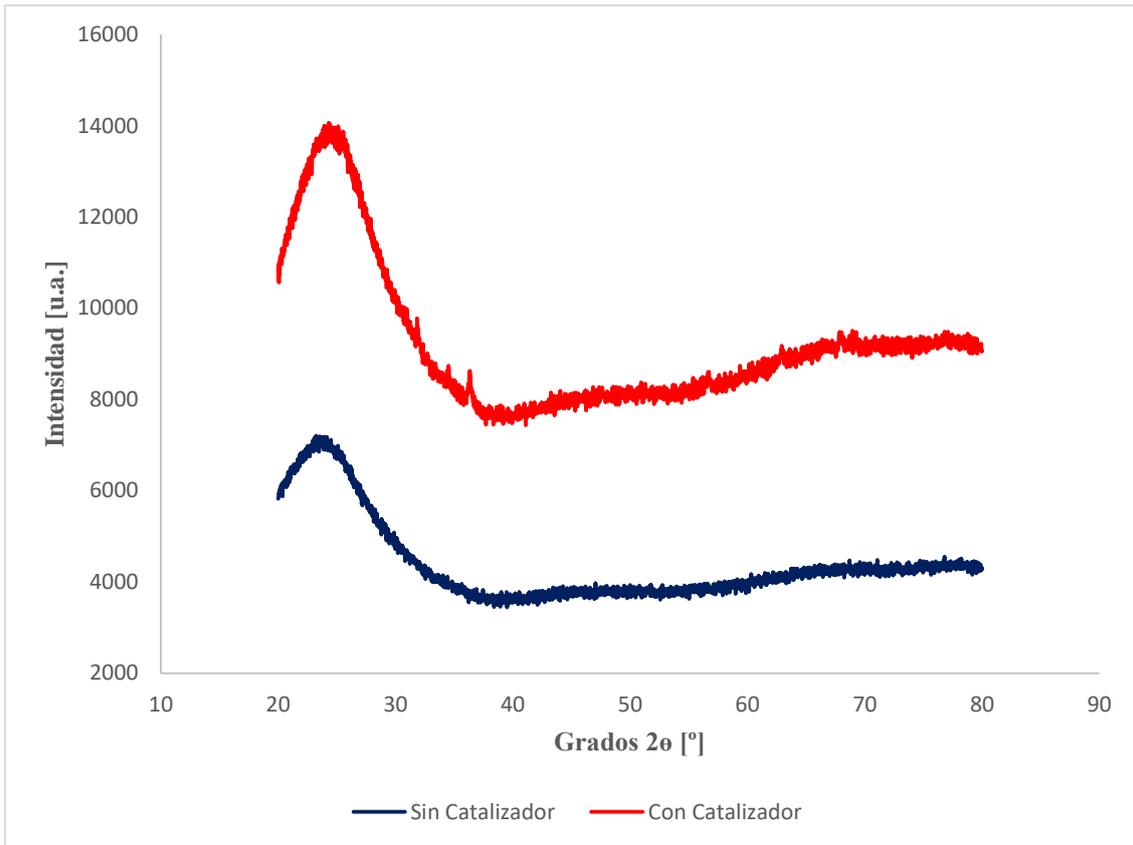


Figura 23: Comparativa de XRD para dos muestras de aerogel, con catalizador y sin catalizador

6.1.4. Área BET

Como se comentó en el apartado anterior, las técnicas de caracterización XRD no son las más adecuadas para caracterizar materiales mesoporosos.

En la figura 24 se presenta el análisis BET para un monolito de aerogel de sílice puro, sin catalizador. El área superficial para el aerogel de sílice es $945.85 \frac{m^2}{g}$.

En el caso del aerogel de sílice cargado con el catalizador al 5% en peso, la figura 25 muestra la curva obtenida, resultando un área superficial del material de $845.31 \frac{m^2}{g}$.

Se puede apreciar que el área superficial de los poros del aerogel disminuye al introducir el catalizador dentro del mismo, ya que el catalizador ocupa parte de la estructura del aerogel. No obstante, la masa de catalizador dentro del aerogel es el 5% en masa de la estructura, garantizando que el área superficial sigue siendo lo suficientemente grande para asegurar que los

reactivos pueda difundir a través del aerogel y poder ponerse en contacto con el catalizador.

Además, los resultados obtenidos son típicos de una isoterma de tipo IV, que se corresponde con este tipo de materiales mesoporosos.

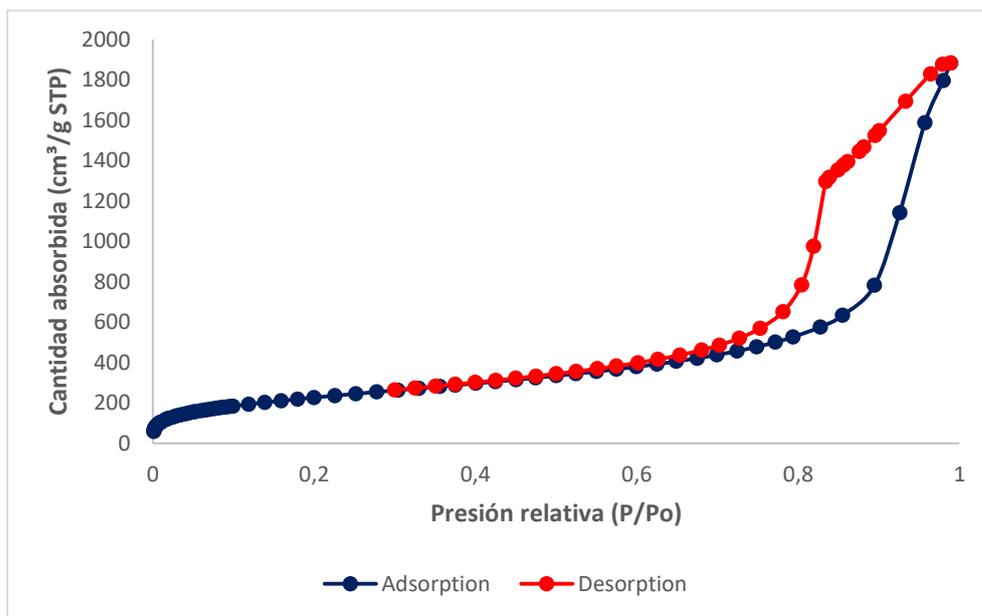


Figura 24: Prueba BET para un monolito de aerogel de sílice puro, sin catalizador

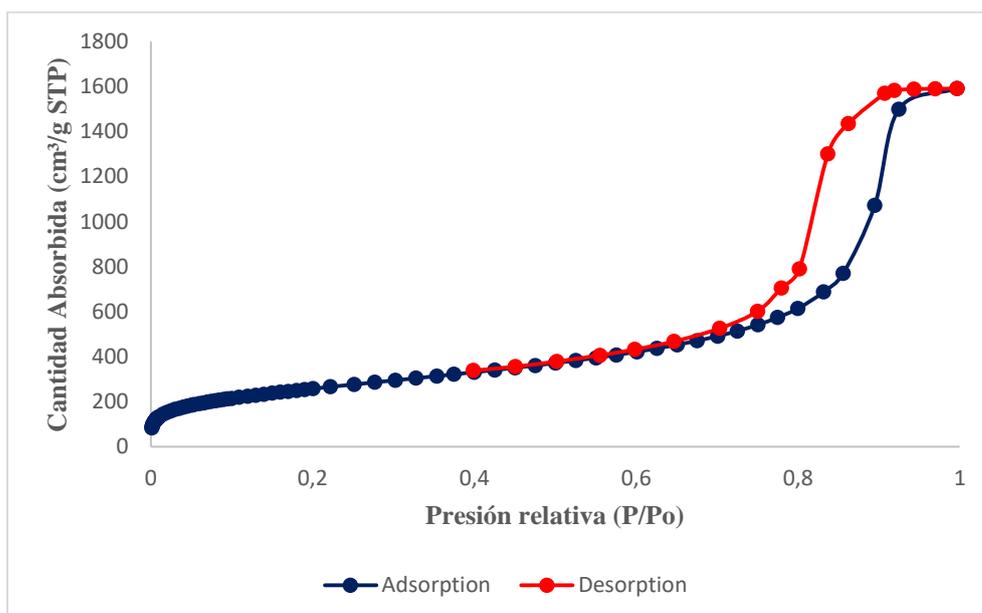


Figura 25: Prueba BET para un monolito de sílice impregnado con catalizador

6.1.5. Microscopía Electrónica de Transmisión

En primer lugar, en la figura 26,a se muestra una imagen del ZnO en forma de nanorods, donde se puede apreciar la morfología de la estructura (prismas de base hexagonal). Por otro lado, en la figura 26,b se puede apreciar cómo las nanopartículas de cobre se depositan sobre los nanorods de ZnO tras la reducción con hidracina.

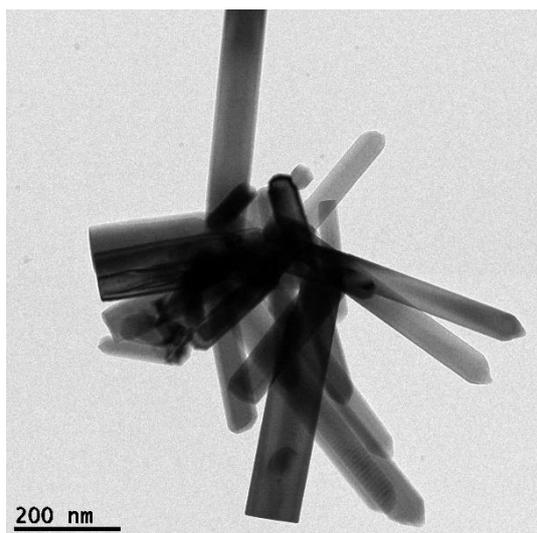


Figura 26,a: Prueba TEM para una muestra de nanorods de ZnO

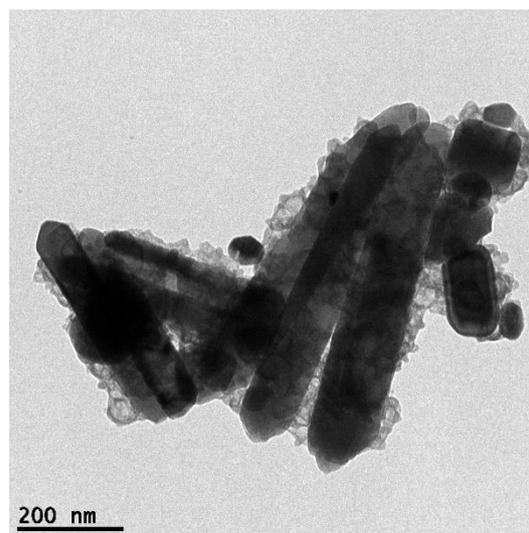


Figura 26,b: Prueba TEM para una muestra de nanorods de ZnO sobre los cuales se encuentra depositado las nanopartículas de Cu metálico

6.2. Hidrogenación de CO₂

Para realizar las reacciones de hidrogenación de dióxido de carbono, se utilizaron los microreactores de vidrio impregnados con el catalizador y el soporte como se ha descrito previamente.

En primer lugar se quiso demostrar que el catalizador en forma de nanopartículas va a ser activado mediante luz y no mediante el uso de temperatura. Para ello se efectuaron diferentes reacciones a temperaturas de entre 50 y 200 °C y a 20 bar, sin activar en ningún caso las luces LED. El resultado fue que en ninguna de ellas se observó la formación de nuevos productos ni que hubiera ningún tipo de conversión del dióxido de carbono.

A continuación, se comenzó a realizar experiencias con las luces LED encendidas, y se comenzó estudiando el efecto de la temperatura de precalentamiento de los gases. Para ello se utilizó una presión constante de 20 bar, y se estudió la conversión del dióxido de carbono a las temperaturas de 50, 100 y 150 °C. El resultado de estos experimentos se muestra en la figura

27. Como se puede observar, para las tres temperaturas seleccionadas los resultados son muy similares, obteniéndose velocidades de conversión del dióxido de carbono prácticamente idénticas. Con ello se descarta que la temperatura tenga influencia en el proceso, aunque sí que hace falta un mínimo precalentamiento de los gases para que la reacción tenga lugar. Por ello para el resto de experiencias se trabajará a la temperatura de 50 °C ya que incrementarla no supone un beneficio para el proceso.

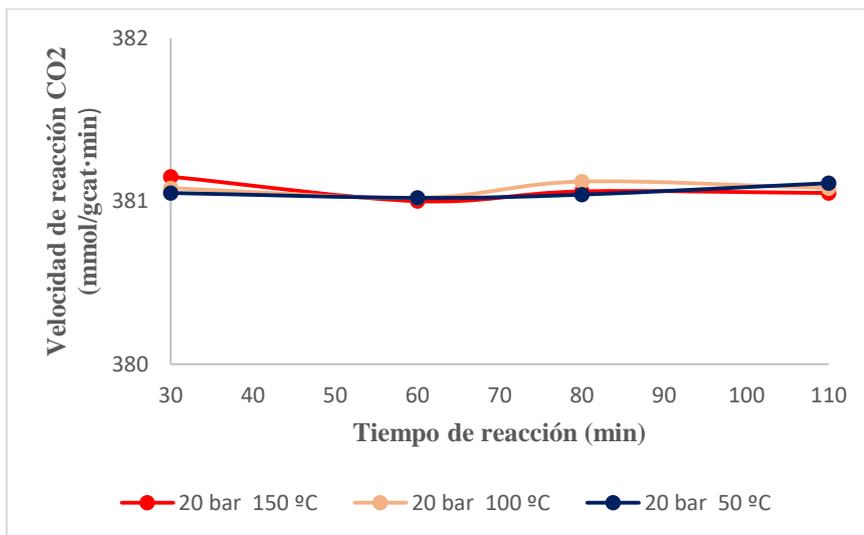


Figura 27: Estudio de la velocidad de conversión de CO₂ en función del tiempo a una presión constante de 20 bar y a diferentes temperaturas 50, 100 y 150 °C

Y por último, se estudió la influencia de la presión en la velocidad de reacción. Para ello se realizaron experimentos a 20, 30 y 50 bar, con una temperatura constante de 50°C y con las luces LED conectadas. En la figura 28 se muestran los resultados obtenidos.

En este caso, se puede observar claramente que un aumento de la presión se traduce en un incremento de la velocidad de conversión del dióxido de carbono. Este aumento de velocidad de conversión no se debe a una mejora en la transferencia de materia ya que a medida que aumenta la presión disminuye el coeficiente global de transferencia de materia ya que la difusividad en gases es inversamente proporcional a la presión. Sin embargo, la selectividad del proceso y la conversión de equilibrio se ven beneficiadas a medida que aumenta la presión (R. Gaikwad et al., 2016). Por ello, aunque la transferencia de materia se ve perjudicada al aumentar la presión, los valores del equilibrio se ven beneficiados junto a la selectividad del proceso hacia la obtención de metanol. Por tanto elevadas presiones mejoran el proceso.

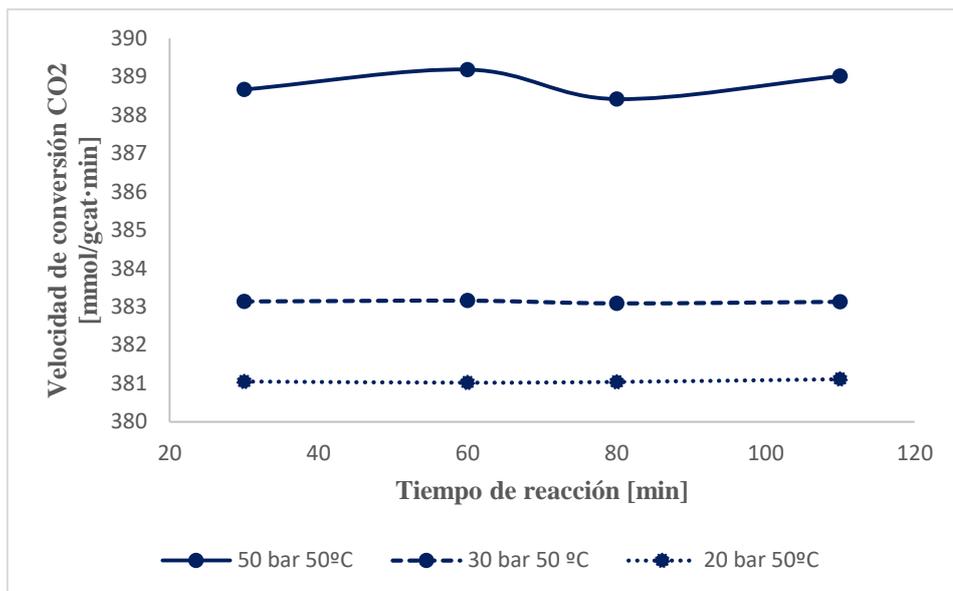


Figura 28: Estudio de la velocidad de conversión de CO2 en función del tiempo a una temperatura constante de 50°C y a diferentes presiones de 20, 30 y 50 bar

7. CONCLUSIONES

El objetivo principal del trabajo no es extraer energía del dióxido de carbono, sino poder transformar la energía solar en otro tipo de energía, en este caso un combustible, metanol, solucionando así la falta de sintonía entre la demanda y producción de energía solar.

Otro aspecto a señalar es la fuerte motivación medioambiental, ya que para obtener un biocombustible se emplea dióxido de carbono, contribuyendo a invertir la tendencia de aumento de emisiones que se ha producido el último siglo. Concretamente se propone un proceso de hidrogenación, tratándose de un proceso económicamente rentable.

El aspecto más innovador del proyecto es cómo hacer posible la hidrogenación del dióxido de carbono catalizada únicamente por energía solar. Para ello, se ha sintetizado un catalizador a base de nanopartículas de cobre sobre una estructura de nanorods de óxido de zinc. Las nanopartículas metálicas poseen propiedades que hacen posible la desestabilización de la molécula de dióxido de carbono haciéndola más reactiva, ya que el catalizador posee electrones desapareados gracias al desplazamiento de cargas que provoca la incidencia de luz, estos electrones son capaces de reaccionar con la molécula de dióxido de carbono rompiéndola para producir la hidrogenación.

Tras las experiencias realizadas, se ha demostrado que la reacción sólo se produce en presencia de luz demostrando así que el catalizador es activado mediante energía solar. También se han realizado experiencias a diferentes temperaturas (50, 100, 150 °C) y se ha verificado que la temperatura no tiene ninguna influencia sobre la reacción, con lo cual se puede concluir que el proceso se produce única y exclusivamente gracias a la luz. Por otro lado, se han realizado experimentos a diferentes presiones (20, 30 y 50 bar) observando que la presión mejora enormemente el proceso porque a pesar de que se empeora la transferencia de materia, se consigue mejorar la selectividad del proceso y la conversión de equilibrio. Llegando a obtener velocidades de conversión de dióxido de carbono de 390 mmol/gcat · min, pudiéndose comparar con resultados de trabajos que operan a elevadas temperaturas.

8. BIBLIOGRAFÍA

- N. Wei, L. Z. (2017). Observational Evidence for Desert Amplification Using Multiple Satellite Datasets. *Scientific Reports*. 7, 2043.
- M. Cozier (2015). The UN COP21 Climate Change Conference and the role of CCS. *Greenhouse Gas Sci Technol*. 5, 697-700.
- Z. Wei, Y. S. (2017). An All-vanadium Continuous-flow Photoelectrochemical Cell for Extending State-of-charge in Solar Energy Storage. *Scientific Reports*. 7, 629.
- E. Elsarrag, A. E. (2017) The production of hydrogen as an alternative energy carrier from aluminium waste. *Sustainability and Society*. 7, 9.
- A. Srifa, K.O. (2017) Hydrogen production by ammonia decomposition over Cs - modified $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 8, 1–8.
- S. A. Maier (2007) Plasmonics: Fundamentals and Applications. Centre for Photonics and Photonic Materials. Department of Physics, University of Bath, UK.
- J. V. Granada (2009). Propiedades Magnéticas de Nanopartículas de Oro. Madrid.
- A. S. Rubio (2014). Estudio de nanomateriales modificados basados en Au mediante espectroscopía de resonancia de plasmones de superficie. Madrid.
- P. A. Tipler, G. M. (2012). Physics for Scientists and Engineers, Sixth Edition. Vol 1.
- R. A. Serway, J. W. J. (2008). Física para ciencias e ingeniería, Séptima Edición. Vol 1
- Angela S, C. B. (2012). Acoplamiento de plasmones localizados en nanosistemas. *Cienc*. 36 (138), 15-24.
- D. Jing, D. S. (2017). Optical properties of nanofluids considering particle size distribution: Experimental and theoretical investigations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 78, 452–465.
- A. L. González, C. N. (2007). Influence of Morphology on the Optical Properties of Metal Nanoparticles. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*. 4, 231–238.
- A. Le Valant, C. C. (2015). The Cu–ZnO synergy in methanol synthesis from CO₂, Part 1: Origin of active site explained by experimental studies and a sphere contact quantification model on Cu + ZnO mechanical mixtures. *Journal of Catalysis* 324, 41-49.

- Z. Zhang, M. L. (2007). Shape-Controlled Synthesis of Zinc Oxide: A Simple Method for the Preparation of Metal Oxide Nanocrystals in Non-aqueous Medium. *Chemistry A European Journal*. 13, 632-638.
- Z. Y. Tan, D.W.Y.Y. (2013). Nanostructured Cu/ZnO Coupled Composites: Toward Tunable Cu Nanoparticle Sizes and Plasmon Absorption. *The Journal of Physical Chemistry*. 117, 10780–10787.
- G. Xu, X. W. (2017). A Facile Synthesis of Cu NPs and Ag NPs Coated by PS with Core–Shell Structure by Precipitation Polymerization. *Journal of the Chinese Chemical Society*.
- M. Jeong, J. W. L. (2017). Mass transfer performance enhancement by nanoemulsion absorbents during CO₂ absorption process. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 108, 680-690.
- A. Slosarczyk (2016). Recent Advances in Research on the Synthetic Fiber Based Silica Aerogel Nanocomposites. *Nanomaterials Journal*. 7, 44.
- A. B. Toledo (2014). Aerogels: nuevas rutas de síntesis. Universidad País Vasco.
- Y. A. Silva (2013). Degradación Fotocatalítica Heterogénea de Contaminantes Orgánicos en el Agua. Santiago de Querétaro.
- L. M. Sanz – Moral, M- R. (2014). View cell investigation of silica aerogels during supercritical drying: Analysis of size variation and mass transfer mechanisms. *The Journal of Supercritical Fluids*. 92, 24-30.
- L. M. Sanz – Moral, M- R. (2013). Gradual hydrophobic surface functionalization of drysilica aerogels by reaction with silane precursorsdissolved in supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*. 84, 74-79.
- A. Barhoum, G. V. A. (2017). Sol-gel hot injection synthesis of ZnO nanoparticles into a porous silica matrix and reaction mechanism. *Materials and Design*. 119, 270-276.
- R. Gaikwad, A. B. (2016). High-pressure advantages in stoichiometric hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *Journal of Catalysis*. 343, 127-132.