

Obtención de Hidrocarburos Livianos a partir de CO₂ usando Hidrogenación Catalítica y
Técnicas Analíticas

Astrid Lorena Cadena Santamaría y Cristian Alexander Rozo Ramírez

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero de Petróleos

Director

Adan Yovani León Bermúdez

Ph.D. en Ingeniería Química

Codirectores

Emiliano Ariza León

Ph.D. en Ingeniería Química

Michell Andrey Jiménez Caballero

M.Sc. en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Ingeniería de Petróleos

Bucaramanga

2024

Dedicatoria

A mi familia por el amor y el cariño constante, por todas sus enseñanzas y por brindarme un
lugar seguro.

A mi mamá, por educarnos a mi hermano y a mí con esmero y dedicación.

A Wendy, por el apoyo incondicional, por sus palabras de aliento en los momentos difíciles y por
celebrar conmigo cada pequeño logro.

A mis amigos, quienes siempre encontraba alegría y un mensaje de aliento cada vez que lo
necesite y los que se convirtieron en familia.

A Emmanuel, por impulsarme hacer mejor persona y confiar en mis capacidades.

A Cristian, por su amistad y su paciencia desde los inicios de nuestra carrera.

A Alejo, por su amor

A mis perritos, por su compañía inigualable

Astrid Lorena Cadena Santamaría

Dedicatoria

A mis queridos padres, cuyo amor incondicional, sacrificios incansables y constante apoyo han sido la piedra angular de mi camino académico. Desde el primer día, ustedes han sido mi inspiración y mi ejemplo de dedicación y perseverancia. Agradezco profundamente cada consejo, cada palabra de aliento y cada gesto de amor han sido fundamentales para mi éxito. Este logro no sería posible sin su guía amorosa y su constante ánimo. Gracias por ser los mejores padres que alguien podría desear tener.

A mi hermano mayor Jose Luis, por ser mi guía, ejemplo de perseverancia, por ser incondicionalmente mi apoyo y por pasar varias noches junto a mi haciéndome reír y disfrutar de los momentos. A mis dos abuelas, tanto materna como paterna, quienes con su amor infinito y apoyo constante han dejado una huella imborrable en mi vida. Aunque una de ellas ya no esté físicamente, quiero agradecerle también por su influencia y por los valores que me inculcó.

A mis queridos amigos Majo, Paola, Miguel, Heider y Daniel, quienes han estado a mi lado en este viaje académico y personal. Su amistad, apoyo y ánimo constante han sido un verdadero tesoro.

Finalmente, a mi compañera de tesis Lorena Cadena, por su colaboración en el desarrollo de esta tesis y su amistad invaluable durante este proyecto además de la paciencia y animo brindado durante el proceso.

Mi más sincero agradecimiento por formar parte fundamental en este logro académico y personal.

Cristian Alexander Rozo Ramírez

Agradecimiento

Queremos expresar nuestro profundo agradecimiento a la *Universidad Industrial de Santander (UIS)* y a los *proyectos Internos VIE-UIS No. 3914 y 3910* por su apoyo en el desarrollo de pruebas, proporcionar recursos y equipos adquiridos por el proyecto, así como facilitar el análisis de FTIR realizado con estos equipos.

Al *Ph.D. Adan Yovani León Bermúdez*, por ser nuestro director en el proyecto de investigación, por su guía experta, dedicación incansable, por su apoyo incondicional y la confianza depositada que fueron esenciales para cada paso de este camino académico.

Al *Ph.D. Emiliano Ariza León*, por toda su colaboración, apoyo y confianza durante la realización de este proyecto.

Al *M.Sc. Michell Andrey Jiménez Caballero*, por su extraordinaria dedicación y compromiso durante este proyecto de investigación. Apreciamos especialmente su paciencia, orientación y motivación, que nos permitieron crecer tanto profesional como personalmente. Su apoyo inquebrantable ha sido fundamental para alcanzar nuestros objetivos y desarrollar nuestro potencial.

Al *Grupo de Investigación de Corrosión (GIC)* y a su director, el *Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros*, por su generosidad al prestarnos tanto los equipos e instalaciones necesarios para la

síntesis del catalizador como para la realización de las pruebas de evaluación de rendimiento de este.

Agradecemos al *Laboratorio de Polímeros*, al *Laboratorio de Difracción de Rayos X* y al *Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM)* por su invaluable apoyo y colaboración en nuestro proyecto de investigación. Sus contribuciones técnicas y científicas han sido fundamentales para el avance y éxito de nuestro estudio, proporcionando información esencial sobre las propiedades termo analíticas de nuestros materiales, la caracterización estructural del catalizador, y el estudio detallado de estructuras moleculares.

Tabla de Contenido

Introducción	14
1. Objetivos	17
1.1 Objetivo General	17
1.2 Objetivos Específicos	17
2. Fundamentos teóricos y estado del arte	17
2.1 Antecedentes	17
2.2 Captura y almacenamiento de carbono	19
2.2.1 Captura de CO ₂	19
2.3 Captura y utilización de carbono	21
2.4 Hidrogenación catalítica de CO ₂	22
2.4.1 Rutas de Hidrogenación Catalítica	24
2.4.2 Catálisis	26
2.4.3 Catalizadores heterogéneos	28
3. Materiales y métodos	29
3.1 Diagrama experimental	29
3.2 Revisión bibliográfica	30
3.3 Síntesis del catalizador Co ₆ /MnO _x	31
3.4 Caracterización del catalizador Co ₆ /MnO _x	31

3.4.1	Análisis termogravimétrico (TGA).....	31
3.4.2	Difracción de Rayos X (DRX).....	32
3.4.3	Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).....	33
3.5	Proceso de hidrogenación del CO ₂	34
3.6	Caracterización los productos líquidos obtenidos.....	35
3.6.1	Análisis Termogravimétrico (TGA)	35
3.6.2	Resonancia Magnética Nuclear (RMN- ¹ H)	36
3.6.3	Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).....	37
4.	Resultados y análisis	38
4.1	Análisis bibliométrico.....	38
4.1.1	Clasificación de artículos	38
4.1.2	Parámetros operativos.....	41
4.2	Síntesis y caracterización del catalizador Co ₆ /MnO _x	42
4.2.1	Análisis termogravimétrico (TGA).....	42
4.2.2	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	44
4.2.3	Difracción de rayos X (DRX).....	45
4.3	Pruebas de síntesis de e-fuels a partir de CO ₂	48
4.4	Caracterización de los e-fuels sintetizados	51
4.4.1	Análisis Termogravimétrico (TGA)	51
4.4.2	Resonancia Magnética Nuclear (RMN ¹ H).....	56

4.4.3	Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).....	59
5.	Conclusiones	65
6.	Recomendaciones	67
	Referencias bibliográficas.....	69
	Apéndices.....	73

Lista de Figuras

Figura 1. Demanda de energía	14
Figura 2. Aplicaciones de captura, almacenamiento y utilización de carbono	21
Figura 3. Perfil de reacción química con y sin catalizador	27
Figura 4. Diagrama experimental	30
Figura 5. Línea temporal de publicación	39
Figura 6. Mapa de redes por VosViewer	40
Figura 7. Análisis termogravimétrico del catalizador Co ₆ /MnO _x	43
Figura 8. Espectro FTIR del Catalizador Co ₆ /MnO _x	44
Figura 9. Difractograma del catalizador Co ₆ /MnO _x	46
Figura 10. Análisis termogravimétrico del escualeno y escualeno con productos líquidos	
P4 240-24-0,025.....	51
Figura 11. Diagrama de Pareto	55
Figura 12. Espectro RMN- ¹ H de las muestras de líquidos e-fuels más significativas.....	58
Figura 13. Espectros infrarrojo de las muestras de líquidos e-fuels más significativas	60
Figura 14. Zona A de los espectros infrarrojo de las muestras de líquidos e-fuels más	
significativas	61
Figura 15. Zona B de los espectros infrarrojo de las muestras de líquidos e-fuels más	
significativas	63

Lista de Tablas

Tabla 1. Autores más influyentes.....	40
Tabla 2. Selección de condiciones de operación	41
Tabla 3. Condiciones de registro catalizador Co ₆ /MnO _x	46
Tabla 4. Compuestos registrados en el DRX	47
Tabla 5. Datos de las condiciones definidas por He et al. (2019).....	49
Tabla 6. Diseño de experimentos 2 ³	50
Tabla 7. Porcentaje en peso de líquidos obtenidos de la conversión de CO ₂ mediante..... análisis TGA	52
Tabla 8. Análisis de varianza (ANOVA) para líquidos obtenidos en las pruebas	
experimentales	53
Tabla 9. Estadísticas de bondad de ajuste y diagnóstico del modelo.....	53
Tabla 10. Efectos estimados para líquidos obtenidos en las pruebas experimentales	54
Tabla 11. Distribución de regiones del espectro RMN ¹ H por tipo de hidrógeno	57
Tabla 12. Asignación de señales IR y áreas.....	62

Lista de Apéndices

Apéndice A. Bibliografía consultada..... 73

Resumen

Título: Obtención de Hidrocarburos Livianos a partir de CO₂ usando Hidrogenación Catalítica y Técnicas Analíticas¹

Autores: Astrid Lorena Cadena Santamaría

Cristian Alexander Rozo Ramírez

Palabras claves: Utilización del CO₂, Combustibles líquidos, Reacción en cascada

Descripción:

Esta tesis investiga la hidrogenación catalítica del dióxido de carbono (CO₂) utilizando el catalizador Co₆/MnO_x previamente sintetizado como una estrategia para la conversión de CO₂ en productos químicos útiles. Se evaluó la influencia de variables como la temperatura, la concentración de reactivos y el tiempo de reacción en la eficiencia de la conversión. Se encontró que la temperatura tuvo la menor relevancia en el proceso, mientras que la concentración de reactivos y el tiempo de reacción presentaron un impacto significativo en la producción de líquidos. Además, se realizaron pruebas de caracterización mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y resonancia magnética nuclear (RMN), los cuales revelaron cambios significativos en la composición química de los productos líquidos. Finalmente, los resultados permitieron establecer que el catalizador Co₆/MnO_x es eficiente para el proceso de conversión de CO₂, lo que tiene importantes implicaciones en la mitigación de gases de efecto invernadero y la producción sostenible de productos químicos.

¹ * Título del proyecto

²** Facultad de Ingeniería Físicoquímicas Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: PhD. Adan Yovani León Bermúdez Doctor en Ingeniería Química
Codirector: Ph.D. Emiliano Ariza León & M.Sc. Michell Andrey Jiménez Caballero

Abstract

Title: Obtaining Light Hydrocarbons from CO₂ using Catalytic Hydrogenation and Analytical Techniques²

Authors: Astrid Lorena Cadena Santamaría

Cristian Alexander Rozo Ramírez

Key words: Utilization of CO₂, Liquid Fuels, Cascade Reaction.

Description:

This thesis investigates the catalytic hydrogenation of carbon dioxide (CO₂) using the previously synthesized Co₆/MnO_x catalyst as a strategy for converting CO₂ into useful chemicals. The influence of variables such as temperature, reactant concentration, and reaction time on conversion efficiency was evaluated. It was found that temperature had the least significance in the process, while reactant concentration and reaction time had a significant impact on liquid production. Additionally, characterization analyses were performed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), and nuclear magnetic resonance (NMR), which revealed significant changes in the chemical composition of the liquid products. In conclusion, the results demonstrated that the Co₆/MnO_x catalyst is highly efficient for CO₂ conversion, which has important implications for greenhouse gas mitigation and the sustainable production of chemicals.

² *Project Title

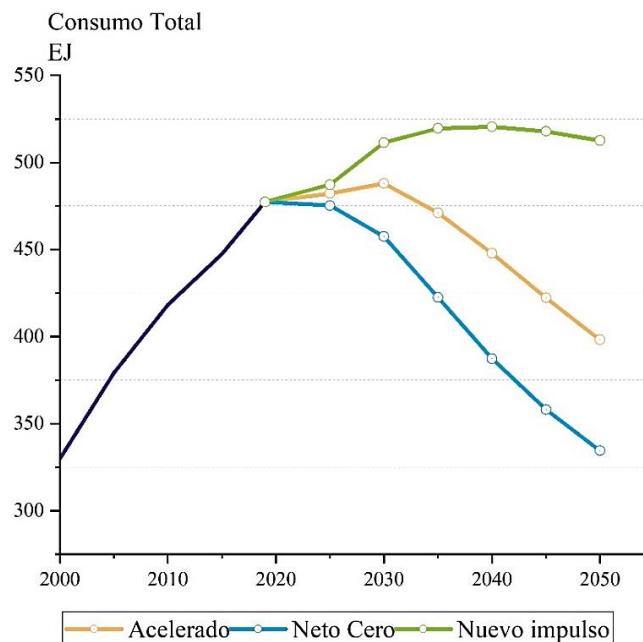
** Faculty of Physicochemical Engineering School of Petroleum Engineering. Director: PhD. Adan Yovani León Bermúdez Doctor in Chemical Engineering
Co-director: Ph.D. Emiliano Ariza & M.Sc. Michell Andrey Jiménez Caballero

Introducción

El crecimiento económico y demográfico global conduce a un aumento continuo de la demanda energética mundial, encontrándose que esta demanda creció en un 43% en el año 2023 con respecto al año 2000 (BP., 2023). La mayor parte del consumo energético mundial se extrae a través de la combustión de combustibles fósiles, tal como el petróleo, gas natural y el carbón, contribuyendo con más de 80% de suministro de total de energía primaria (BP., 2023). En la Figura 1 se aprecia con mayor detalle la demanda mundial de energía con tres escenarios un crecimiento acelerado, neto cero y un nuevo impulso en consideración a la eficiencia energética y al uso de energía con bajo contenido de carbono.

Figura 1.

Demanda de energía



Nota: Adaptado de BP. (2023). *BP Energy Outlook: 2023 edition*. (p.9) Recuperado de [<https://n9.cl/gyrml>].

Las actividades humanas como la deforestación o la extracción y combustión de combustibles fósiles, además del incremento demográfico y económico han aumentado los niveles de gases de efecto invernadero (GEI). Debido a que estos gases tienen la capacidad de absorber y reemitir radiación infrarroja tienen relación con el calentamiento global y en especial al dióxido de carbono, siendo el gas dominante. En 2018, el Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés, *Intergovernmental Panel on Climate Change*) determinó que las actividades humanas han causado un incremento de aproximadamente 1.0 °C en la temperatura global, en comparación con los niveles preindustriales (IPCC, 2018).

El calentamiento global, trae consigo graves consecuencias como sequías, aumento de los incendios forestales, entre otras. Según la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE), las emisiones anuales globales de CO₂ alcanzarán las 50 Gt para 2050 si no se implementan medidas preventivas. Es fundamental establecer un límite para contrarrestar los posibles cambios climáticos, los cuales podrían resultar en un aumento de la temperatura media global. Este límite se plantea en un máximo 2 °C para contrastar todos los efectos adversos (CMNUCC, 2015).

Para alcanzar este desafiante objetivo, en los últimos años se han promovido una serie de mecanismos para disminuir la concentración de CO₂ en la atmósfera, conocidas como técnicas de captura, almacenamiento y uso de carbono (CCUS, por sus siglas en inglés, *Carbon Capture, Utilisation and Storage*). El proceso de CCS se encarga de la separación del dióxido de carbono de las fuentes de emisión, para luego comprimirlo, transportarlo y almacenarlo en formaciones geológicas para su confinamiento, mientras que en los procesos de CCU del CO₂, este gas se convierte en combustibles líquidos de alto valor energético. Según la Agencia Internacional de Energía (AIE), para 2050 se espera que el CCS contribuya hasta en un 12 % al objetivo global de

reducción de CO₂ (IEA, 2022). Entre las tecnologías químicas actuales para CCU se encuentra la hidrogenación hacia la conversión de CO₂, siendo una de las técnicas más prometedoras, que podrían ofrecer una solución integral para el control de gases de efecto invernadero y generar valor agregado. Sin embargo, en la actualidad sigue siendo un gran reto, ya que el CO₂ es una molécula totalmente oxidada, termodinámicamente estable y químicamente inerte (Santa Cruz Navarro, 2023).

Con base a lo anterior, esta investigación plantea la obtención de hidrocarburos a partir de hidrogenación catalítica, en donde se evaluarán diferentes catalizadores hallados en la literatura, mecanismos de reacción, parámetros operativos y la eficiencia del producto, con el fin de seleccionar el catalizador con mayor rendimiento y las condiciones adecuadas para la reacción. Por ende, para realizar la investigación, este trabajo se ha estructurado en seis capítulos. En el Capítulo I "Objetivos", se describen el propósito y las metas de esta investigación. Mientras, que en el Capítulo II "Fundamentos teóricos y estado del arte" se plantean algunas precisiones teórico-conceptuales e incluye una introducción sobre la importancia de la hidrogenación catalítica de CO₂, los mecanismos de la hidrogenación catalítica, los tipos de catalizadores utilizados y las condiciones óptimas del proceso. En el capítulo III "Metodología de investigación" detallan el proceso metodológico que se llevará a cabo durante la experimentación, abordando pasos de revisión bibliográfica, síntesis del catalizador y métodos de elaboración, caracterización y análisis de hidrogenación del CO₂. En el capítulo IV "Resultados y análisis" se presenta los resultados y se estudia cada uno de ellos, integrando conceptos y referencias bibliográficas. Finalmente, los capítulos V "Conclusiones" y VI "Recomendaciones" plantean las conclusiones de la investigación y se proponen algunas recomendaciones y pautas para futuros desarrollos alrededor de este tema.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Obtener hidrocarburos livianos a partir de CO₂ usando hidrogenación catalítica y técnicas analíticas.

1.2 Objetivos Específicos

Determinar las condiciones de conversión del proceso de hidrogenación catalítica de CO₂ a partir de fuentes bibliográficas.

Realizar las pruebas de transformación de CO₂ en un reactor *batch* usando catalizador y condiciones de proceso previamente seleccionadas.

Caracterizar los productos líquidos obtenidos a partir de la hidrogenación catalítica del CO₂ mediante técnicas analíticas contempladas como espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN 1H), espectroscopia infrarroja (FTIR), cromatografía de gases, entre otras.

2. Fundamentos teóricos y estado del arte

2.1 Antecedentes

El aumento del consumo de energía ha tenido un impacto en la seguridad energética a nivel mundial y la dependencia continua de fuentes de energía no renovables, ha generado preocupaciones sobre la volatilidad de los precios y la vulnerabilidad de las economías ante los shocks en el suministro de energía (IEA, 2022). En consecuencia, el Escenario de Políticas Declaradas (STEPS, por sus siglas en inglés, *Stated Policies Scenario*) establece que el 1% anual

en el aumento en la demanda de energía la cubre en su mayoría con energías renovables para el 2030 (IEA, 2022).

Sin embargo, es importante tener en cuenta que este crecimiento en el consumo de energía ha planteado importantes desafíos en términos de sostenibilidad ambiental y cambio climático. El dióxido de carbono (CO₂) ha desempeñado un papel central en el cambio climático global y el calentamiento global, debido a su contribución significativa al efecto invernadero. El CO₂ está presente de forma natural en la atmósfera como parte del ciclo del carbono. No obstante, las actividades antropogénicas han aumentado significativamente las emisiones de gases de efecto invernadero, especialmente el dióxido de carbono. Esto ha provocado una alteración en el incremento de las concentraciones de CO₂ en la atmósfera y en la disminución de la capacidad de los sumideros naturales, como los suelos, los bosques y los océanos para absorber y almacenar CO₂ de manera efectiva. Esto conlleva alteraciones de los ecosistemas, eventos climáticos extremos y un aumento del nivel del mar como consecuencia del calentamiento global (IEA, 2022).

Las consecuencias negativas y el riesgo para los ecosistemas se han convertido en una realidad preocupante para la humanidad. No obstante, se estima que la demanda mundial de energía primaria alcanzará aproximadamente 20 mil millones de toneladas de equivalente de petróleo para el año 2040, siendo alrededor del 70% proveniente de combustibles fósiles. Además, más del 50% de las emisiones de CO₂ registradas en las últimas cinco décadas se deben al rápido crecimiento económico y urbanización, resultando en un récord de más de 420 ppm de CO₂ en la atmósfera (Ojelade & Zaman, 2021).

Por su parte, se han planteado políticas internacionales como la hoja de ruta de bajo carbono y energía establecida por Unión Europea o el acuerdo de París que surgen en respuesta a la amenaza del cambio climático, tienen como objetivo reducir las emisiones de GEI en un 80-95%

para el año 2050 en comparación con el año 1990, además de mantener la temperatura global en este siglo por debajo de los 2 °C (González, Dorneanu, & Arellano, 2021). Sin embargo, incluso en el escenario más optimista, que asume el cumplimiento de todos los objetivos y lograr la reducción neta cero de emisiones, se prevé un aumento de la temperatura global de 1,8 °C (BP., 2023). Por lo tanto, para cumplir con estos objetivos se necesita un cambio en el modelo energético e implementar acciones que contribuyan superar estos desafíos. Una de las principales metas es disminuir las emisiones de CO₂ derivadas del uso de combustibles fósiles por su importancia en la canasta energética.

Recientemente, numerosos investigadores han centrado su atención en el desarrollo de tecnologías relacionadas con la captura, utilización y almacenamiento de carbono (CCUS), se desglosa en dos amplias categorías: Captura y Almacenamiento de Carbono (CCS) y Captura y Utilización de Carbono (CCU), cuyas aplicaciones se detallan en la Figura 2 (He, et al., 2019).

2.2 Captura y almacenamiento de carbono

La captura y almacenamiento el CO₂ se considera una solución efectiva para impedir su liberación a la atmósfera. El CCS en un procedimiento de tres pasos, inicialmente se captura el CO₂ pasa a un proceso de secado y compresión y posteriormente, se almacena.

2.2.1 Captura de CO₂

Existen tres métodos:

- **Pre-Combustión:** Este método pretende eliminar el carbono presente en el gas de síntesis del carbón. Este proceso implica la oxidación parcial de combustible para producir un gas compuesto principalmente por monóxido de carbono (CO) e (H₂). Posterior, este gas se

filtra y se acondiciona para cumplir con los requisitos de los sistemas. Luego pasa por un segundo reactor donde el CO presente en la mezcla experimenta un proceso de conversión desplazamiento que produce dióxido de carbono y más hidrógeno. La mezcla resultante se puede separar en dos flujos: uno de gas de CO₂ y otro de H₂. El hidrogeno obtenido podrá ser empleado como combustible o para producir electricidad (Yaashikaa, Kumar, Varjanic, & Saravanand, 2019).

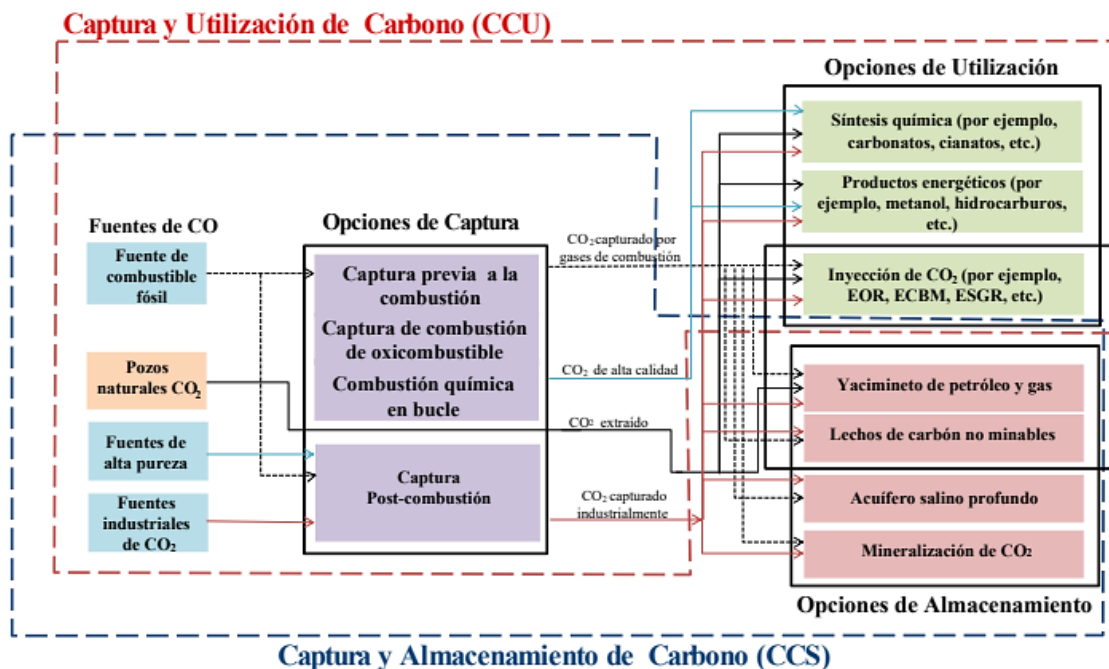
- **Oxicombustión:** Las tecnologías de oxicombustión emplea la combustión directa con oxígeno, en lugar de aire, eliminando el nitrógeno del proceso. Los gases de combustión generados en este proceso son principalmente dióxido de carbono (CO₂) y vapor de agua (H₂O), que se pueden separar fácilmente (Yaashikaa, Kumar, Varjanic, & Saravanand, 2019)
- **Postcombustión:** Este método se usa en plantas de generación de energía, se captura sin necesidad de realizar una operación previa a la combustión. Posterior a la combustión se emplean procesos de filtrado de partículas y eliminación de compuestos como el óxido de azufre y el nitrógeno, cumpliendo los estándares de separación de gases convencionales. Finalmente, los gases de combustión pasan a través de un absorbente químico que reacciona con el CO₂. (Yaashikaa, Kumar, Varjanic, & Saravanand, 2019)

Posterior a la captura, el CO₂ pasa por un proceso de secado y compresión, seguido del transporte seguro y, por último, su disposición en formaciones geológicas subterráneas, como yacimientos de petróleo y gas abandonados o acuíferos salinos profundos, suelo u océano a unos 1.000 metros de profundidad aproximadamente, manteniéndolos asilados de la atmosfera (IPCC, 2005). No obstante, las principales desventajas del CCS incluyen el alto costo operativo en la etapa de captura, representando el 80% del costo total. Además, existe un riesgo de fugas

y la necesidad de un monitoreo continuo del sitio de almacenamiento para asegurar que el CO₂ no se libere nuevamente a la atmosfera (Santa Cruz Navarro, 2023). Estos desafíos técnicos y económicos limitan la implementación a gran escala del CCS y requieren inversiones significativas en investigación y desarrollo para mejorar su viabilidad y eficiencia.

Figura 2.

Aplicaciones de captura, almacenamiento y utilización de carbono



Nota: Adaptado de “A review of optimization and decision-making models for the planning of CO₂ capture, utilization and storage (CCUS) systems”. (p.3), por Tapia et al. (2018), Sustainable Production and Consumption. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2017.10.001>.

2.3 Captura y utilización de carbono

El uso de dióxido de carbono se divide en dos categorías, el uso directo de dióxido de carbono y conversión de CO₂ a productos químicos. Entre los usos directos del dióxido de carbono

se emplean en industrias como la agroquímica, fabricación de extintores de incendios, propulsores y en varios procesos de tratamiento y limpieza de agua. También, se puede emplear en disolventes en reacciones de separación y síntesis de nanopartículas y modificación de polímeros en estado supercrítico del CO₂ (Tapia, Lee, Ooi, Foo, & Tan, 2018). Por otro lado, la transformación de CO₂ a productos químicos como puede ser monóxido de carbono o en hidrocarburos de cadenas largas con un valor energético entre 12 y 14 veces mayor que el producto en su estado natural (Aresta, Quaranta, Tommasi, Giannoccaro, & Ciccacese, 1995).

Una de las técnicas más investigadas es la captura y utilización de carbono (CCU, por sus siglas en inglés, *Carbon Capture and Utilization*) busca transformar el dióxido de carbono en una serie de productos de valor añadido como la inyección de CO₂ en yacimientos petrolíferos para incrementar la recuperación de petróleo y la producción de combustibles sintéticos mediante hidrogenación catalítica. Con estas tecnologías, se busca obtener combustible y productos químicos con una huella de carbono baja o nula.

2.4 Hidrogenación catalítica de CO₂

La hidrogenación es una reacción exotérmica química que añade átomos de hidrógeno a un enlace insaturado. Esta técnica se basa en la capacidad del hidrógeno para reducir moléculas que contienen enlaces dobles o triples, o romper enlaces sencillos. Este método tiene una gran importancia en procesos industriales, por ejemplo, en la industria farmacéutica, se estima que entre 10% y el 20% de las reacciones empleadas en procesos sintéticos son hidrogenaciones catalíticas. Este alto porcentaje se debe a la capacidad de la hidrogenación catalítica para producir compuestos necesarios para medicamentos de manera eficiente y con alta pureza (Santa Cruz Navarro, 2023).

Dado que el H₂ no tiene la capacidad de adicionar a la molécula con la velocidad adecuada, es necesaria la presencia de un catalizador para facilitar la ruptura de los enlaces H-H y acelerar la reacción.

La hidrogenación catalítica de CO₂ es uno de los métodos más importantes para CCU, ya que es ecológico y respetuoso con el medio ambiente, convirtiendo el CO₂ en productos de hidrocarburos y su viabilidad se ha demostrado mediante aplicaciones piloto y escala industrial con una producción industrial de CO₂ que ronda entre las 3.300-3.500 toneladas por año (González, Dorneanu, & Arellano, 2021). Esto evidencia el gran potencial para una expansión industrial con un alto valor económico y reduciendo el impacto ambiental que genera estas industrias.

Entre los desafíos se encuentran que el CO₂ es una molécula termodinámicamente estable y químicamente inerte. Además de su naturaleza dipolar y la acidez de Lewis, permite que los catalizadores homogéneos y heterogéneos interactúen con esta molécula eficazmente y transformarlo en cadenas más largas de carbono, como puede ser metanol o gas de síntesis que es una mezcla de gases compuesto principalmente por monóxido de carbono (CO) e hidrogeno (H₂). Este gas es un componente intermedio para la producción de combustibles sintéticos de alto valor energético. Para conseguir romper los enlaces, se necesita temperaturas muy altas que facilitan la activación del CO₂ y mejoran la selectividad hacia productos deseados. Por lo tanto, se requiere un desarrollo significativo de catalizadores eficientes que faciliten esta conversión (He, et al., 2019).

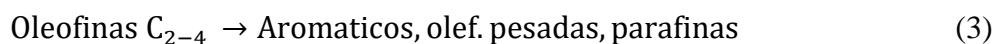
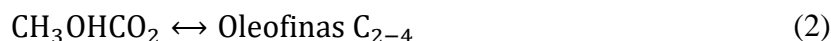
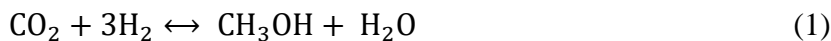
La obtención de combustibles líquidos sintéticos mediante hidrogenación de CO₂ puede realizarse por método indirecto o directo. En la ruta indirecta, se lleva a cabo por productos intermedios tales como (como metanol/dimetiléter y olefinas de cadena corta C₂-C₄) y

posteriormente, convertidos en hidrocarburos líquidos (C₅₊). Mientras que, la ruta directa a través de la síntesis de Fischer-Tropsch, implica la reducción de CO₂ a CO mediante la reacción de desplazamiento inverso de gas a agua (RWGS, por sus siglas en inglés, *Reverse Water Gas Shift*) y luego, la hidrogenación del CO produce hidrocarburos de gran valor energético (González, Dorneanu, & Arellano, 2021)

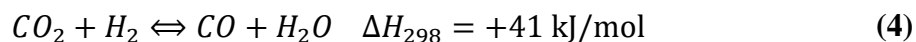
2.4.1 *Rutas de Hidrogenación Catalítica*

El proceso convencional de conversión del CO₂ en productos de hidrocarburos se realiza a través de dos vías indirectas, Estas comprende en dos etapas, inicialmente se forman productos intermedios que posterior reaccionan para convertirse en hidrocarburos.

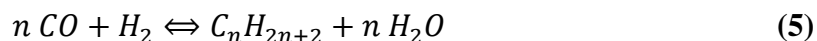
1) La vía del metanol (MeOH): El primer paso se basa en la deshidratación del metanol que da lugar al DME, como se muestra en la Ecuación (1). Luego de ello, el equilibrio del DME, MeOH y H₂O genera las olefinas ligeras, como se describe en la Ecuación (2). Finalmente, como segundo paso las olefinas ligeras se transforman en parafinas, aromáticos, naftenos y olefinas pesadas a través de reacciones de transferencia de hidrógeno, alquilación y policondensación, mostrada en la Ecuación (3). No obstante, el principal problema del proceso de dos fases está limitada por el equilibrio termodinámico en la reacción de síntesis de metanol (Castro Collante, 2020).



La segunda ruta vía a olefinas ligeras (C₂-C₄) se da por medio de la reacción de cambio de agua/gas (RWGS) y la síntesis de Fischer-Tropsch (FTS) son dos procesos catalíticos fundamentales de la conversión del dióxido de carbono. En la primera reacción irreversible, implica la conversión el CO₂ y H₂ como reactivo, produciendo una mezcla compuesta por monóxido de carbono (CO) y agua (H₂O) definida como gas de síntesis o syngas, tal como se plantea en la Ecuación (4). Esta reacción se favorece a temperaturas elevadas debido a su naturaleza endotérmica, así como a relaciones H₂:CO altas y tiempos de contacto más bajos (González, Dorneanu, & Arellano, 2021).



Para la síntesis de Fischer-Tropsch, el CO producido en la etapa de RWGS reacciona con el H₂ para obtener hidrocarburos. Esta reacción mostrada en la Ecuación (5), implica la formación de enlaces carbono-carbono para producir hidrocarburos lineales y, en etapas posteriores, hidrocarburos aromáticos.



Este mecanismo combina la etapa endotérmica de RWGS, que requiere una temperatura más alta, con la etapa exotérmica de FTS, que favorece una temperatura más baja. La combinación de estas dos etapas permite la conversión eficiente de CO₂ en hidrocarburos líquidos, aunque presenta desafíos inherentes, como la necesidad de catalizadores complejos y altas temperaturas para impulsar las reacciones (He, et al., 2019).

La síntesis de metanol y la reacción de Fischer-Tropsch son dos aplicaciones significativas del gas de síntesis generado por la reacción de RWGS. La síntesis de metanol implica convertir del gas de síntesis en metanol, mientras que la reacción de Fischer-Tropsch transforma este gas en una variedad de hidrocarburos livianos, como puede ser gasolina, diésel o aceites lubricantes que tienen un mayor valor energético (Samrand Saeidi a, 2021).

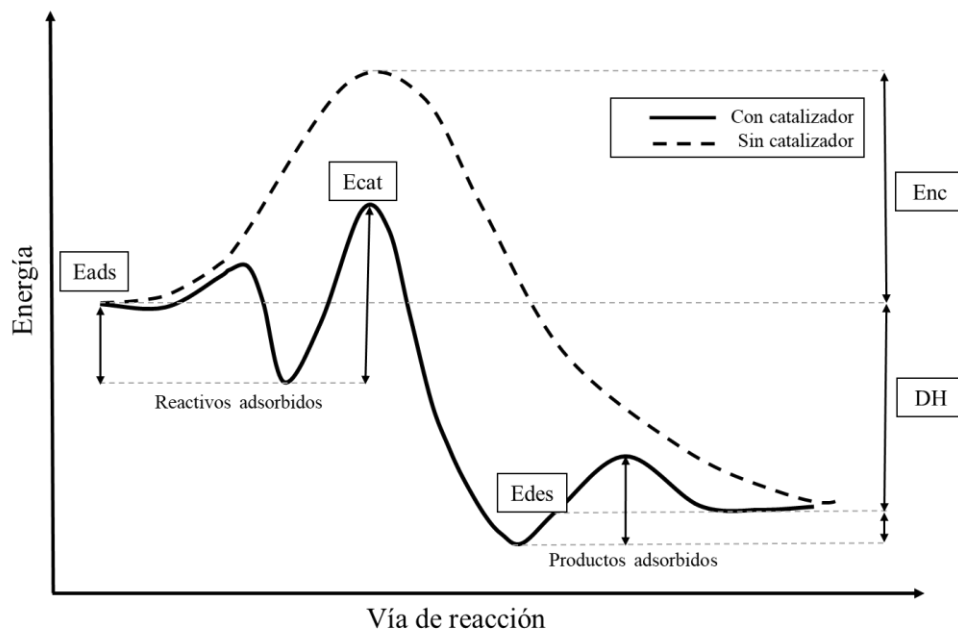
2.4.2 Catálisis

La catálisis se define como incremento de la velocidad de una reacción en presencia de un catalizador, esta reacción química transcurre sin alterar el cambio de la energía libre de Gibbs (IUPAC, 2019). Esto se logra permitiendo que los reactivos se unan con mayor facilidad a la superficie del catalizador y reduciendo las energías de activación de los diferentes pasos de reacción a través de una ruta alternativa (Zhong, Yang, Wu, Liang, & Zhang, 2019). Como resultado, se alcanza un equilibrio más rápido y eficiente que en la reacción inicial. En la Figura 3 se muestran las dos rutas de reacción: donde E_{nc} representa la energía de activación requerida sin un catalizador, mientras que la energía de adsorción de los reactivos se establece por E_{ads} y E_{cat} representa la energía asociada con la activación entre los reactivos y la superficie del catalizador. La energía de desorción de los productos de la reacción se denota como E_{des} y el calor total de reacción se simboliza con DH .

Es importante destacar que el proceso de adsorción de reactivos en la superficie del catalizador generalmente libera energía en forma de calor, lo cual es un proceso exotérmico, mientras que la desorción de productos suele requerir energía, siendo un proceso endotérmico (Fadoni & Lucarelli, 1999).

Figura 3.

Perfil de reacción química con y sin catalizador



Nota. La grafica representa el perfil de reacción de una sustancia en presencia de catalizador y sin este. Adaptado de “Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysis” por Fadoni et al. (1999). *Studies in Surface Science and Catalysis*.

Existen diferentes tipos de catálisis dependiendo de las fases presentes de la reacción entre los principales se encuentran:

Catálisis homogénea: Operan en la misma fase, es decir constituye un sistema homogéneo tanto los reactivos, el catalizador y los productos, puede encontrarse en fase gaseosa o líquida.

Catálisis heterogénea: En este tipo de catálisis, el reactivo y el catalizador están presente en diferente fase. Típicamente, el catalizador se encuentra en estado sólido, mientras que los reactivos están en fase gaseosa o líquido. Una vez finalizada la reacción, es necesario separar los

productos, los reactivos y el catalizador utilizado. Debido a su naturaleza heterogénea, esta separación es más fácil de realizar para este tipo de catálisis, lo cual constituye una ventaja considerable y una razón de preferencia en aplicaciones industriales (Nørskov, Studt, Abild-Pedersen, & Bligaard, 2014).

Catálisis Enzimática: Tiene lugar en los procesos bioquímicos por la acción de las enzimas, son proteínas especializadas en aumentar la velocidad reacción químicas en organismos vivos. Las enzimas logran esto al proporcionar un ambiente adecuado para que los sustratos se unan y reaccionen más fácilmente, aumentando así la velocidad de la reacción sin ser consumidas en el proceso (Rosa, Claramunt Vallespi, & Santos, 2017).

2.4.3 Catalizadores heterogéneos

En la catálisis heterogénea, los catalizadores tienen principalmente tres componentes; el agente activo, el promotor y el soporte. Cada uno desempeña un papel crucial en la eficiencia y selectividad del catalizador. El agente activo es el responsable de la adsorción de los reactivos, permite interactuar y crear enlaces. Este agente o también llamada fase activa pueden ser polvos finos con sólidos inorgánicos, también se usan metales de transición tardíos como Paladio, Rutenio, asimismo puede ser muy sensible a la temperatura como es el caso de Cobalto, se requiere de un soporte para mantener sus propiedades. Asimismo, es el responsable de la actividad catalítica, siempre debe estar presente para interactuar y crear enlaces en los reactivos (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003).

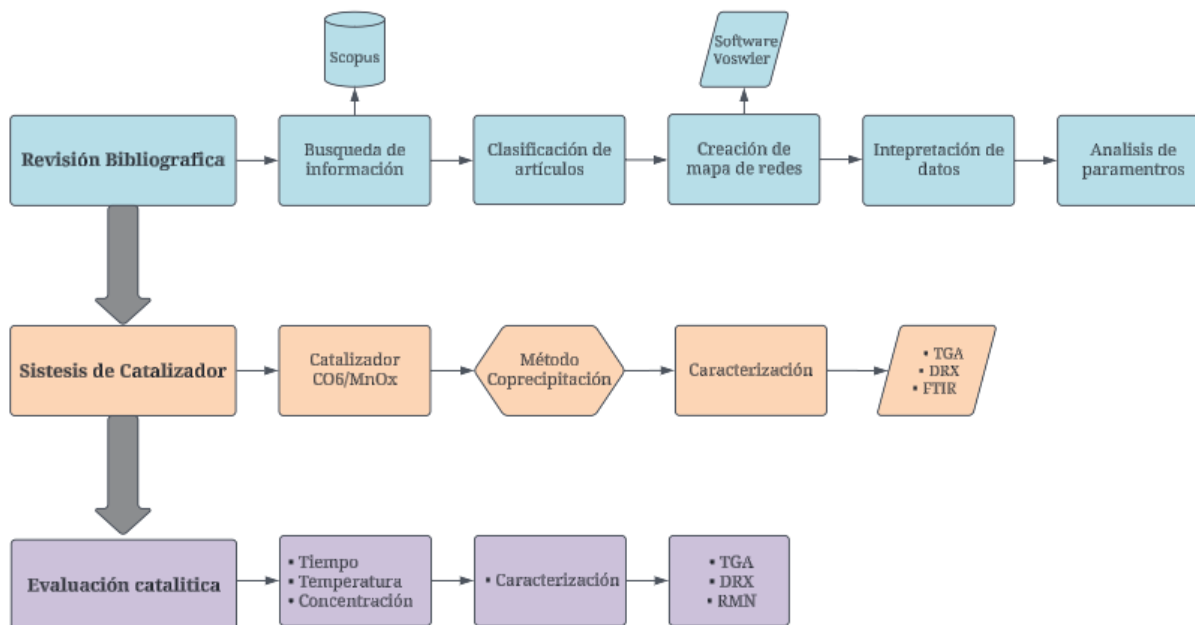
El proceso de una reacción química se divide en cinco etapas consecutivas. En primer lugar, los reactantes se difunden desde la masa de los reactivos hacia el área del catalizador por medio de los gradientes de concentración. Una vez en la superficie, los reactantes se adsorben en el

catalizador se debilitan los enlaces de los reactivos, preparándose para la reacción. La tercera etapa implica la reacción química, donde las especies adsorbidas interactúan para formar productos. Posteriormente, los productos se desorden de la superficie del catalizador. Por último, los productos resorbidos se difunden en el fluido circundante desde la superficie del catalizador (Dávila & Ojeda, 2006) El promotor es un componente esencial que mejora la actividad, selectividad o estabilidad del catalizador al modificar las propiedades del agente activo. Generalmente, está presente en pequeñas cantidades (usualmente menos del 10%). Entre sus funciones más importantes se encuentran proteger la fase activa de impurezas presentes en los reactivos o generadas durante el proceso de reacción, inhibir el crecimiento de las partículas del agente activo y diluir la fase activa, alterando su carácter electrónico y proporcionando soporte estructural (Dávila & Ojeda, 2006). Por su parte, el soporte es un material que actúa como una base o esqueleto para el componente catalítico, su principal objetivo es extender el área del agente activo para mejorar el área de contacto entre el reactivo y el catalizador, y a su vez, soportar altas condiciones de presión y temperatura (Arias-Madrid, et al., 2020).

3. Materiales y métodos

3.1 Diagrama experimental

El diseño experimental abarca la revisión bibliográfica, la síntesis del catalizador y su uso en la evaluación bajo diferentes condiciones de operación en el sistema de reacción y la caracterización de los productos obtenidos. Estas etapas se muestran en el diagrama de la Figura 4.

Figura 4.*Diagrama experimental*

3.2 Revisión bibliográfica

En la etapa inicial del proyecto consistió en una compilación y clasificación de la información relacionada con la investigación, usando principalmente las bases proporcionadas por la Universidad Industrial de Santander (Elsevier, SCOPUS, One Petro de SPE y el repositorio de trabajos de grado UIS).

Para la selección de la información se realizó un análisis predictivo utilizando técnicas de análisis de datos mediante el software VOSviewer, con el propósito de identificar los autores más citados y clasificarlos en función de su relevancia, generando mapas y redes temáticos, lo que facilitó la depuración de información resultante de las bases de datos y recursos electrónicos, para filtrar la información sistemática y finalmente, seleccionar los artículos con mayor relevancia y de mayor aplicabilidad. Se analizó los parámetros que influyen en selectividad de esta tecnología,

tales como la presión, temperatura, el tipo de catalizador, su concentración y el tiempo de reacción y se procedió a evaluar estos criterios para seleccionar el más adecuado para esta tecnología. Los resultados obtenidos se detallan en la Sección 4.1.

3.3 Síntesis del catalizador Co₆/MnO_x

Para la síntesis del catalizador Co₆/MnO_x, se disolvieron 1,746 g de Co(NO₃)₂·6H₂O y 0,250 g de Mn(NO₃)₂·4H₂O en 80 mL de agua, y se agitaron por una hora para homogeneizar la mezcla. Esta solución se añadió lentamente a 100 mL de una solución de Na₂CO₃ (0,5 M) en intervalos de 10 mL cada 6 minutos, con agitación continua durante una hora. Posteriormente, la mezcla se agitó durante tres horas adicionales para asegurar una buena precipitación. El sólido resultante se separó por centrifugación, se lavó con agua para eliminar impurezas y se secó a 110 °C por 10 horas. Luego, se calcinó a 400 °C durante tres horas y se mantuvo a esta temperatura por una hora en presencia de hidrógeno. Finalmente, el catalizador se pasivo mediante un flujo de N₂ a temperatura ambiente durante 30 minutos, obteniéndose así el catalizador Co₆/MnO_x (He, et al., 2019).

3.4 Caracterización del catalizador Co₆/MnO_x

3.4.1 *Análisis termogravimétrico (TGA)*

Para realizar un análisis termogravimétrico (TGA) del catalizador Co₆/MnO_x, se procedió a la preparación de las muestras con el objetivo de garantizar su representatividad y homogeneidad. La muestra se colocó en un recipiente adecuado, generalmente una cápsula o un crisol de platino resistente a altas temperaturas.

Una vez preparada la muestra, se introdujo en el analizador termogravimétrico TA INSTRUMENTS serie 5500, donde se configuraron los parámetros de análisis, entre los que se incluyeron la velocidad de calentamiento, fijada en este caso en 15 °C/min, y el rango de temperatura a investigar, que abarcó desde los 30 hasta los 950 °C y bajo atmosfera de nitrógeno (N₂).

Durante el análisis, el equipo registró de manera continua la masa de la muestra a medida que se incrementaba la temperatura. Este procedimiento permitió obtener una curva termogravimétrica, la cual ilustra la variación de la masa de la muestra en función de la temperatura.

3.4.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Para llevar a cabo un análisis de Difracción de Rayos X (DRX) con el difractor Bruker Avance® IIITM HD 400 MHz (9.4 T), En primer lugar, se preparó la muestra, que estaba en polvo. La muestra se colocó en un porta-muestras adecuado y se montó en el equipo.

Una vez preparada la muestra, se encendió el difractor y se activó el software de control, que en este caso era el software asociado con el equipo Bruker D8 Advance®. Se configuraron los parámetros de medición, como el rango de ángulos de medición, el tipo de radiación utilizada (por ejemplo, cobre o molibdeno), la velocidad de rotación del porta-muestras y otros parámetros relevantes para la técnica de medición específica que se iba a realizar.

Después de la configuración, se realizó la calibración del equipo para garantizar una correcta alineación y calibración de los componentes ópticos y mecánicos. Posteriormente, se inició la adquisición de datos, donde el difractor rotó el porta-muestras mientras se registraba la intensidad de los rayos X difractados en función del ángulo de dispersión.

Una vez completada la adquisición de datos, estos se procesaron utilizando el software de análisis DIFFRAC.EVA. Se identificaron y analizaron los picos de difracción para determinar la estructura cristalina de la muestra, así como otros parámetros como el tamaño de grano, la deformación cristalina, la textura, etc. Los resultados obtenidos se interpretaron y utilizaron para extraer información sobre la muestra analizada presentados en la sección 4.2.3 (Cullity & Stock, 2014).

3.4.3 Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

En un análisis típico de espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), se comenzó por preparar la muestra, la cual se colocó en contacto con el cristal ATR del accesorio de muestra específico. Luego, este accesorio se colocó en el espectrómetro FTIR Nicolet™ iS50 FTIR Thermo Scientific® (Thermo Fisher Scientific©, EE.UU.) con el accesorio de muestra para ATR.

Al encender el espectrómetro, se inició el software de control Thermo Scientific™ OMNIC™ Series®, que permitió la configuración de parámetros de medición como el rango espectral (4.000 a 400 cm⁻¹) y el número de escaneos promediados (32 escaneos). Una vez configurados, se realizó la medición de la línea base para obtener un espectro de la muestra sin señales de fondo de diversas fuentes, como la radiación térmica del entorno, la radiación dispersa en los componentes ópticos del espectrómetro y las reflexiones en el interior de la celda de muestra. Posteriormente, se realizó la medición de la muestra deseada mediante el uso del software mencionado previamente.

Finalmente, se procesaron los datos utilizando las herramientas de análisis del software para identificar los picos característicos y obtener información sobre la muestra analizada, como la presencia de grupos funcionales y la composición química.

3.5 Proceso de hidrogenación del CO₂

Se llevó a cabo un procedimiento detallado para la preparación y ejecución de la prueba en un reactor *Batch*. Primero, se pesó el reactor junto con el agitador y 0,020 g de catalizador Co₆/MnO_x. Se añadió el escualeno como disolvente, se selló el reactor con grasa de cobre y luego, se pesó nuevamente. Se inyectó dióxido de carbono hasta una presión de 4 MPa (580 psi), y se verificaron fugas antes de inyectar hidrógeno hasta 8 MPa (1160 psi). El reactor se colocó en un horno precalentado a 200°C y se dejó hasta completar el tiempo de reacción.

Tras enfriarse, el reactor se pesó y se abrió con cuidado. El líquido resultante se centrifugó para retirar el catalizador y se pesó para determinar el contenido líquido, luego se refrigeró para preservar los gases volátiles.

Este ensayo inicial proporcionó una base sólida para el diseño experimental. Primero, se realizó un proceso sin catalizador para comparación. Luego, se repitió la prueba aumentando el tiempo de reacción. Estas pruebas iniciales ayudaron a analizar los impactos de las variables en la síntesis y desempeño del catalizador (Leonzio, 2018).

Basado en el estado del arte y la selección del catalizador, se llevó a cabo un diseño experimental 2³. Este enfoque permitió explorar sistemáticamente la influencia de las variables en la síntesis y rendimiento del catalizador (He, et al., 2019) proporcionando información detallada sobre su comportamiento y propiedades en diversas condiciones.

3.6 Caracterización los productos líquidos obtenidos

3.6.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para realizar un análisis termogravimétrico (TGA) de los hidrocarburos tipo e-fuels utilizando el analizador termogravimétrico TA INSTRUMENTS serie 5500, se siguió un procedimiento estándar. Primero, se preparó la muestra de manera que fuera representativa y homogénea. La muestra se colocó en un recipiente adecuado, que generalmente era una cápsula o un crisol resistente a altas temperaturas.

Una vez preparada la muestra, se introdujo en el analizador termogravimétrico y se establecieron los parámetros de análisis. Estos incluyeron la velocidad de calentamiento, que en este caso fue de 15 °C/min, así como el rango de temperatura a investigar de 30 a 800°C bajo atmósfera de nitrógeno (N₂). Durante el análisis, el equipo registró continuamente la masa de la muestra a medida que se aumentaba la temperatura. Esto permitió obtener una curva termogravimétrica, que mostró cómo variaba la masa de la muestra en función de la temperatura. Los cambios en la masa indicaron la descomposición térmica de compuestos orgánicos.

Para una evaluación detallada de estos resultados, en este estudio se usó el software Statgraphics Centurion® para llevar a cabo el análisis estadístico y la generación de gráficos a partir de los datos recopilados en los experimentos. La justificación del uso de Statgraphics radicó en su capacidad para manejar grandes volúmenes de datos y aplicar diversas técnicas estadísticas que facilitaron una comprensión profunda de los resultados experimentales.

La combinación del análisis termogravimétrico y el procesamiento de datos mediante Statgraphics permitió identificar patrones y tendencias clave en la descomposición térmica de los compuestos estudiados. Para los datos obtenidos de TGA, se importaron al programa Statgraphics, donde se

realizó una revisión inicial para garantizar la integridad de los datos. El software permitió la generación de curvas ajustadas mediante técnicas de regresión y análisis de varianza. Los datos procesados proporcionaron información valiosa sobre las tendencias y patrones en los datos experimentales, facilitando la interpretación de los resultados.

Los análisis específicos realizados incluyeron la Tabla ANOVA, que permitió determinar las diferencias significativas entre las condiciones experimentales; los coeficientes, que ayudaron a entender la relación entre variables; la optimización, que identificó las condiciones óptimas para los experimentos; el diagrama de Pareto, que visualizó las causas más significativas de variabilidad; el gráfico de efectos principales, que mostró el efecto de cada factor individualmente; y el gráfico de interpolación, que ayudó a visualizar la relación entre las variables en un formato tridimensional.

3.6.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN-¹H)

En la prueba de RMN ¹H, utilizando el equipo Bruker Avance IIIITM HD 400 MHz (9.4 T) (Bruker Corporation©, EE.UU.), la muestra se disolvió en cloroformo deuterado (CDCl₃) y se introdujo en un tubo de RMN. Se aplicó un campo magnético para alinear los núcleos de hidrógeno presentes en los componentes de la muestra, seguido de pulsos de radiofrecuencia para excitar estos núcleos.

La señal resultante se registró y se convirtió en un espectro que representó la intensidad de la señal en función de la frecuencia. Este espectro se analizó para identificar los grupos de hidrógeno presentes en la muestra y determinar su estructura química, lo que permitió caracterizar los componentes de la muestra y evaluar su composición.

3.6.3 *Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)*

En un análisis típico de espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), se comenzó preparando la muestra líquida, la cual se colocó en contacto con el cristal ATR del accesorio de muestra específico. Luego, este accesorio se insertó en el espectrómetro FTIR Nicolet™ iS50 FTIR Thermo Scientific® (Thermo Fisher Scientific©, EE. UU.), con el accesorio de muestra para ATR.

Al encender el espectrómetro, se inició el software de control Thermo Scientific™ OMNIC™ Series®, que permitió configurar los parámetros de medición, como el rango espectral de 400 a 4000 cm⁻¹, la temperatura ambiente a 25 °C, y el número de escaneos fue de 32. Una vez configurados, se realizó la medición de la línea base para obtener un espectro de la muestra sin señales de fondo de diversas fuentes, como la radiación térmica del entorno, la radiación dispersa en los componentes ópticos del espectrómetro y las reflexiones en el interior de la celda de muestra.

Posteriormente, se llevó a cabo la medición de las diferentes muestras líquidas utilizando el software. Debido a que los líquidos analizados eran volátiles, se utilizó la herramienta específica del equipo diseñada para realizar el análisis de este tipo de muestras. Finalmente, los datos se procesaron utilizando la herramienta Microsoft Excel® para identificar los picos característicos y obtener información sobre la muestra analizada, como la presencia de grupos funcionales y la composición química.

4. Resultados y análisis

4.1 Análisis bibliométrico

Esta investigación exploró el estado del arte de la hidrogenación catalítica a partir del dióxido de carbono (CO₂) mediante un análisis bibliométrico de manera cualitativa. Se analizaron los parámetros que influyen en selectividad de esta tecnología, tales como la presión, temperatura, el tipo de catalizador, su concentración y el tiempo de reacción. Este análisis se basó en publicaciones académicas identificadas en las bases de datos Scopus y Web of Science,

Se empleó la siguiente ecuación de búsqueda en la base de datos Scopus: TITLE-ABS-KEY (hydrocarbons AND CO₂ AND hydrogenation) AND PUBYEAR > 2017 AND PUBYEAR < 2025 AND PUBYEAR > 2017 AND PUBYEAR < 2025 AND (LIMIT-TO (PUBSTAGE, "final")) AND (LIMIT-TO (LANGUAGE, "English")) AND (LIMIT-TO (DOCTYPE, "ar")) OR LIMIT-TO (DOCTYPE, "re")).

Esta consulta arrojó un total de 576 artículos pertinentes al tema, la Figura 5 muestra la distribución de estos artículos según su año de publicación, abarcando el período entre 2017 a 2024, teniendo su pico más alto en el año 2023, lo que he evidencia el rápido crecimiento del tema en la comunidad científica.

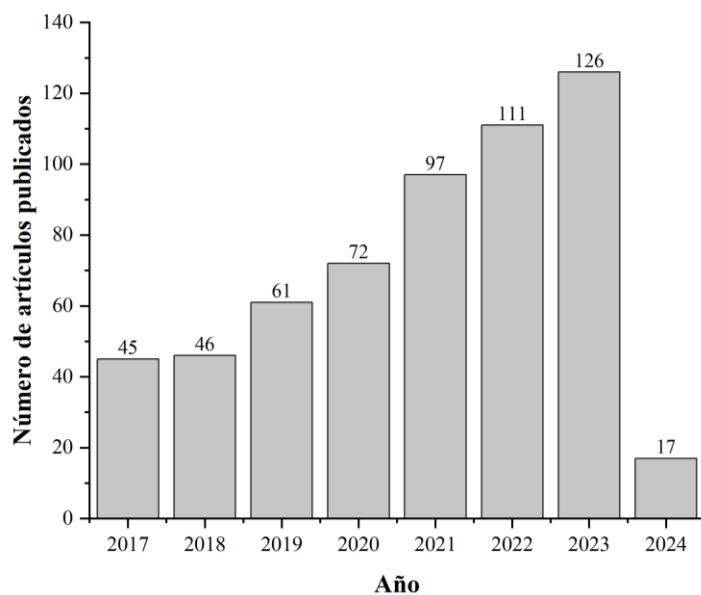
4.1.1 Clasificación de artículos

A continuación, se llevó a cabo un análisis predictivo utilizando técnicas de visualización y análisis de redes de datos mediante el software VOSviewer, con el propósito de identificar los autores más citados y clasificarlos en función de su relevancia, generado mapas y redes temáticos como se puede observar en la Figura 6. Posteriormente, se procedió a identificar los parámetros

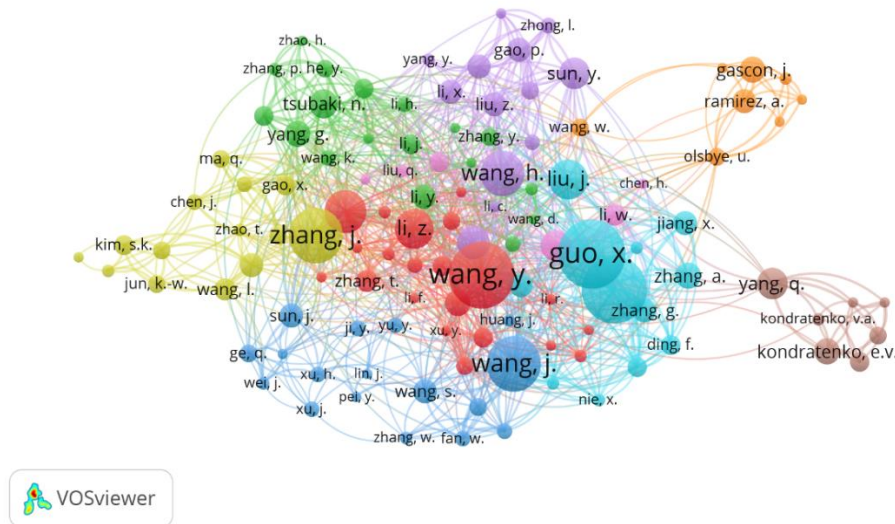
operativos de interés en cada artículo, descartando aquellos que no proporcionaban esta información.

Figura 5.

Línea temporal de publicación



A través de los mapas de redes bibliométricas se logró identificar los autores más citados se presentan en la Tabla 1. Este procedimiento permitió revisar un total de 102 artículos recolectados en los que los autores más citados son coautores. A continuación, se realizó una revisión minuciosa en la que se descartaron 64 artículos que no cumplían con los criterios de relevancia para la investigación, resultando en una base de datos final de 38 artículos, como se describe en la Tabla 1.

Figura 6.*Mapa de redes por VosViewer*

Nota: La grafica presenta un mapa de red de coautoría mediante el Software de VOSviewer ®, creado en febrero del 2024.

Tabla 1.*Autores más influyentes*

Autor	Número de enlaces	Total de conexiones entre enlaces	Número de artículos
Zhang, J.	40	93	25
Wang, Y.	55	94	30
Wang, J.	42	115	25
Guo, X.	44	157	31
Wang, H.	39	85	20

4.1.2 *Parámetros operativos*

Con la información recopilada, se identificaron 37 artículos que cumplían a cabalidad con los criterios establecidos, como se detalla en el Apéndice A. Entre estos, se evaluó la selectividad para hidrocarburos de cadenas largas C₅-C₂₆, seleccionándose los tres artículos más destacados, los cuales son presentados en la Tabla 2.

Tabla 2.

Selección de condiciones de operación

Condiciones de operación	Catalizador			
	<i>FeC_x/ZnO-500</i>	<i>CoFe-0.81Na</i>	<i>Co₆/MnO_x</i>	
H ₂ /CO ₂ /N ₂ (vol%)	-	73/24/3	-	
H ₂ /CO ₂ (molar)	3	-	3	
Temperatura (°C)	300	240	200	
Presión (MPa)	1	3	8	
GHSV(mL/g·h)	1000	5,500	-	
Conversión de CO ₂ (%)	46,47	10,2	15,3	
Selectividad (C·mol%)	CO	6,72	5,2	0,4
	CH ₃ OH	-	-	-
	CH ₄	6,71	17,8	-
	C ₂ ^o -C ₄ ^o	2,15	-	-
	C ₂ -C ₄	12,42	9,4	46,4
	C ₅ ⁺	-	-	-
	C ₅ -C ₂₆	78,71	64,2	53,2

Teniendo en cuenta lo anterior, el desarrollo de catalizadores altamente eficientes es crucial para reducir la barrera de activación y, por lo tanto, la energía requerida para convertir CO₂ en hidrocarburos líquidos gran valor energético. Para esta investigación, se planteó utilizar el catalizador con menor temperatura de activación como es el caso del catalizador Co₆/MnO_x (He, et al., 2019).

4.2 Síntesis y caracterización del catalizador Co₆/MnO_x

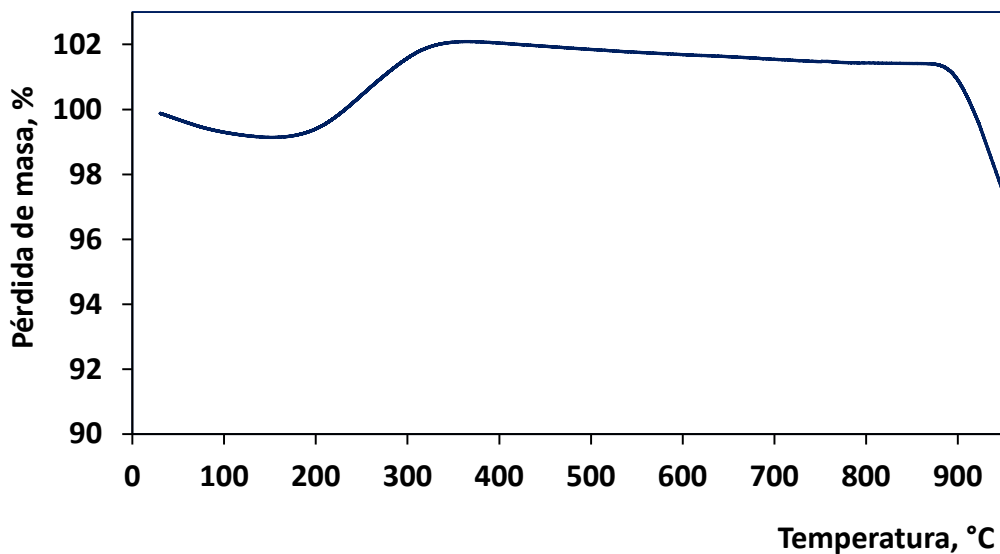
4.2.1 *Análisis termogravimétrico (TGA)*

El análisis termogravimétrico (TGA) reveló que el catalizador Co₆/MnO_x experimenta una descomposición gradual en tres etapas distintas, tal como se muestra en la Figura 7. La primera etapa, que ocurre entre 30°C y 150°C, corresponde a la pérdida de humedad adsorbida (K.S. Pugazhivadivu, 2013). La segunda etapa, entre 150°C y 400°C, muestra una pérdida de peso más pronunciada, también en línea con resultados anteriores para catalizadores similares (Daniela Arias-Madrid, 2020). Esta pérdida de peso puede ser atribuida a la descomposición de compuestos orgánicos volátiles y la eliminación de grupos funcionales superficiales. Por último, la tercera etapa, por encima de los 400°C, implica una disminución constante en el peso hasta finalizar con una caída en picada desde los 900°C hasta los 950°C, posiblemente debido a la descomposición final de compuestos inorgánicos residuales y la transformación de las fases del catalizador.

La comparación del TGA del catalizador Co₆MnO_x con otros estudios revela coincidencias significativas en las etapas de las temperaturas asociadas, respaldando así la validez de los resultados obtenidos y sugiriendo una composición y comportamiento termoquímico consistentes con la estructura del catalizador (Xinlin He, 2023).

Figura 7.

Análisis termogravimétrico del catalizador Co₆/MnO_x



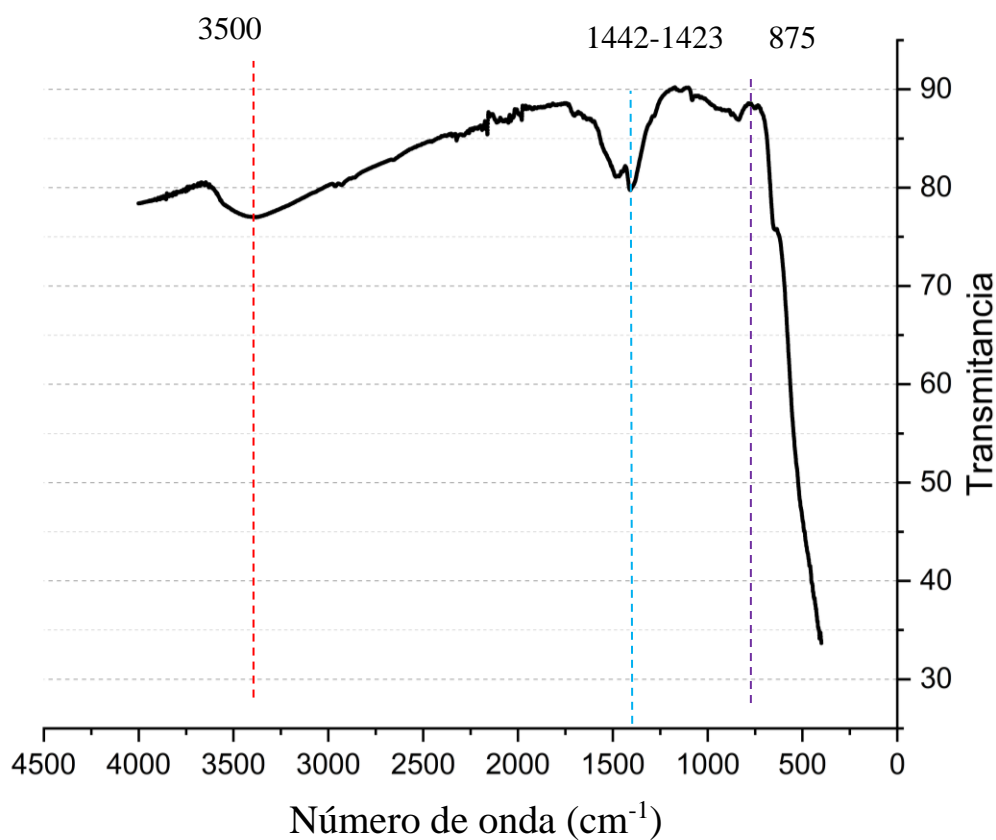
De acuerdo con la tendencia de la pérdida de masa con el incremento de la temperatura, se observa la zona 1 correspondiente a la pérdida de humedad en el intervalo de 50 a 200 °C. Posteriormente, se presenta una segunda zona correspondiente posiblemente a la formación de compuestos intermedios; luego en una tercera zona se produce una ligera pérdida de masa en el intervalo de temperatura de 300 a 880 °C, aproximadamente. Finalmente, se generan las mayores pérdidas de masa por encima de los 880 °C. Sin embargo, para temperaturas superiores a 880 °C es posible que la temperatura genere un efecto sobre la estructura cristalina del catalizador. Finalmente, los resultados indican que el catalizador es térmicamente estable para el intervalo de operación de temperatura para las pruebas establecidas de hidroconversión de CO₂ de la presente investigación.

4.2.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El espectro FTIR del catalizador Co₆/MnO_x se muestra en la Figura 8; Error! No se encuentra el origen de la referencia., donde se identificaron varias bandas características correspondientes a los enlaces químicos presentes. Se observa un pico ancho aproximadamente a 3500 cm⁻¹, atribuido a los modos vibracionales de los grupos OH⁻ unidos a las capas de Mn y Co. Así mismo, esta banda ancha puede asociarse a los grupos hidroxilos unidos a las trazas de aniones de carbonatos (Picasso Gino, 2015).

Figura 8.

Espectro FTIR del Catalizador Co₆/MnO_x



Entre los 1423 y 1442 cm⁻¹, se observan picos que pueden atribuirse a la vibración antisimétrica de aniones carbonatos remanentes CO₃²⁻. Aunque la banda característica para estos aniones esta alrededor de 1480 cm⁻¹, los resultados muestran un desplazamiento hacia menores números de onda a medida que el cobalto sustituye progresivamente al manganeso.

Además, la banda ancha ubicada alrededor de los 875 cm⁻¹ en los espectros de CoMn₂, CoO_x y MnO_x se asigna al ángulo de deformación H-O-H de las moléculas de agua formadas en la capa intermedia de los óxidos (K.S. Pugazhivadivu, 2013; Neha Kanaujiya, 2021).

4.2.3 Difracción de rayos X (DRX)

Una prueba de Difracción de Rayos X (DRX) consiste en irradiar un material con rayos X y medir los patrones de difracción resultantes (Kim, Kim, Park, & Ko, 2009). Estos patrones proporcionan información sobre la estructura cristalina del material, incluyendo la identificación de fases cristalinas, la determinación de la orientación (K.S.Pugazhivadivu, K.Ramachandran, & K.Tamilarasan, 2013).

La DRX es una técnica ampliamente utilizada en ciencia de materiales para caracterizar la estructura de cristales y polvos, así como en la identificación de materiales desconocidos. El registro de datos se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci bajo las condiciones indicadas en la Tabla 3.

El difractograma presentado en la Figura 9 exhibe los picos distintivos de difracción correspondientes al material investigado, los cuales fueron identificados y evaluados para determinar su estructura cristalina. Los resultados del análisis por Difracción de Rayos X (DRX) indicaron la presencia de los compuestos mencionados en la Tabla 4.

Tabla 3.*Condiciones de registro catalizador Co₆/MnO_x*

Condición	Valor	Condición	Valor
Voltaje (kV)	40	Rango de registro (° 2Theta)	2,0 a 70,0
Corriente (mA)	40	Radiación	CuKα1
Rendija de Divergencia (mm)	0,6	Filtro	Niquel
Rendijas Soller Primario (°)	2,5	Uso de antidispersor de aire	Si
Rendijas Soller Secundario (°)	2,5	Detector	Lineal LynxEye
Tamaño de Paso (°2Theta)	0,02035	Tipo de barrido	A pasos
Tiempo por paso (s)	1,2	Observaciones	Ninguna

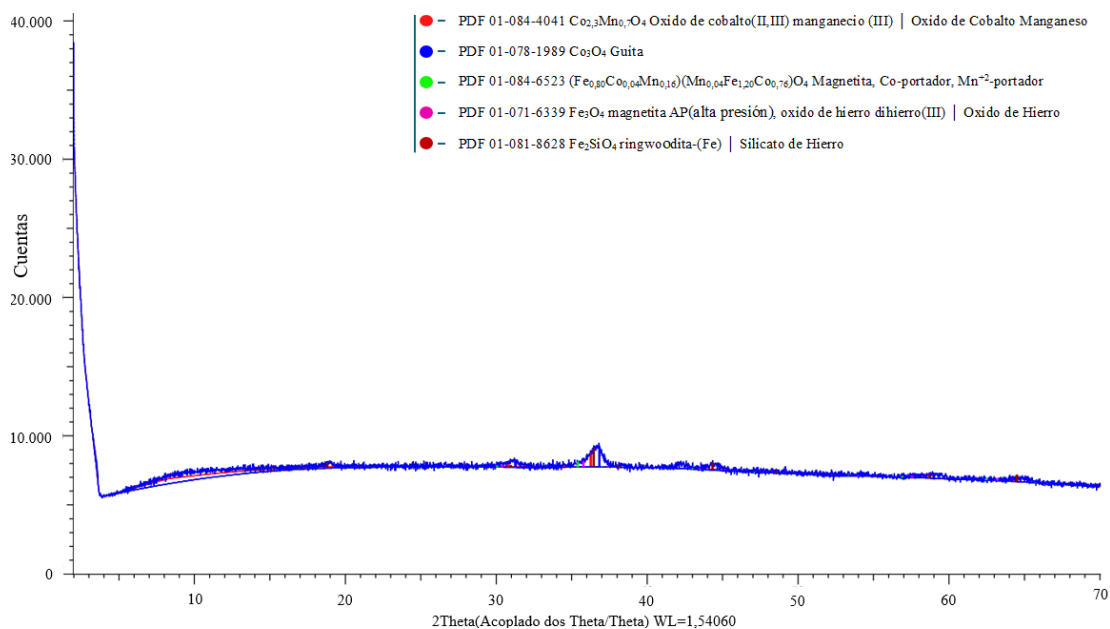
Figura 9.*Difractograma del catalizador Co₆/MnO_x*

Tabla 4.*Compuestos registrados en el DRX*

Formula	Nombre	Referencia primaria	Autor	Código ICSD
$\text{Co}_{2,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_4$	Oxido de Cobalto Manganese	Int. J. Phys., Chem. Math. Sci. Detalles: volumen 3, page 7 (2014)	Meena, P.L., Kumar, Ravi, Sreenivas, K	291112
Co_3O_4	Oxido de Cobalto	J. Appl. Crystallogr. Detalles: volumen 20, page 394 (1987)	Will, G., Masciocchi, N., Parrish, W., Hart, M.	63164
$(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,04}\text{Mn}_{0,16})$ $(\text{Mn}_{0,04}\text{Fe}_{1,20}\text{Co}_{0,76})$ O_4	Óxido de Cobalto, Manganese y Hierro	J. Alloys Compd. Detalles: volume 646, page 550 (2015)	Yadav, S.P., Shinde, S.S., Bhatt, Pramod, Meena, S.S., Rajpure, K. Y	195532
Fe_3O_4	Óxido de Hierro	Phys. Chem. Miner. Detalles: volume 13, page 215 (1986)	Finger, L.W., Hazen, R.M., Hofmeister, A.M.	77592
Fe_2SiO_4	Silicato de Hierro	Mineral. Mag.	Nestola, F., Balic- Zunic, T., Koch-	185521

Detalles: volume	Mueller, M.,
75, page 2469	Secco, L.,
(2011)	Principalle, F., dal
	Negro, A

Nota: Todos los compuestos registrados en el Difractograma de Rayos X (DRX) son extraídos de la Base de Datos de Estructuras Cristalinas Inorgánicas (*ICSD* por sus siglas en inglés Inorganic Crystal Structure Database), una colección exhaustiva de estructuras cristalinas de compuestos inorgánicos.

El análisis por Difracción de Rayos X (DRX) del catalizador Co₆MnO_x reveló la presencia de varios compuestos, incluyendo óxido de cobalto manganeso (CoMnO_x), óxido de cobalto (CoO) y óxido de manganeso (MnO). Adicionalmente, se reportan compuestos como óxido de cobalto, manganeso y hierro (CoMnFeO_x), óxido de hierro (Fe₂O₃) y silicato de hierro (FeSiO₃). Con base en los resultados se puede indicar que estos últimos compuestos corresponden a las trazas en los materiales y equipos utilizados durante la síntesis. Entre tanto, los resultados proporcionados por DRX permiten indicar que el catalizador sintetizado presenta información detallada sobre la composición y estructura cristalina del catalizador.

4.3 Pruebas de síntesis de e-fuels a partir de CO₂

Inicialmente, se realizó una prueba preliminar con las condiciones establecidas por (He, et al., 2019) cuya información se encuentra en la Tabla 5.

Tabla 5.

Datos de las condiciones definidas por He et al. (2019).

Condiciones	
Temperatura [°C]	200
Presión H ₂ [MPa]	4
Presión CO ₂ [MPa]	4
Tiempo [h]	15
Cantidad de catalizador Co ₆ MnO _x [g]	0,02
Cantidad de escualeno [g]	1,55

Después de realizar la prueba preliminar, se llevaron a cabo dos pruebas adicionales. La primera de estas pruebas adicionales se realizó manteniendo las mismas características utilizadas en la prueba preliminar, pero sin la presencia de catalizador. La segunda prueba se llevó a cabo utilizando el catalizador sintetizado y aumentando el tiempo de reacción a 24 horas, siguiendo los mismos procedimientos experimentales para evaluar el efecto del catalizador en condiciones prolongadas.

Posteriormente, se llevó a cabo un diseño de experimentos, teniendo en cuenta la variación de las variables más representativas. El diseño de experimentos planteado incluyó la manipulación de tres propiedades clave: el tiempo, la concentración del catalizador y la duración de la prueba, para así tener un diseño 2³, el cual se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6.*Diseño de experimentos 2³*

No. de experimento	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Masa (mg)
1	240	24	25
2	240	24	15
3	180	24	25
4	180	24	15
5	240	12	25
6	240	12	15
7	180	12	25
8	180	12	15

Este enfoque permitió evaluar el impacto de cada variable en el resultado final y optimizar las condiciones experimentales para obtener los mejores resultados posibles. Asimismo, los nombres de las pruebas se generaron utilizando la fórmula: P (Número de prueba), seguido de la temperatura, tiempo y masa de la prueba, en el formato: *P# T(°C)-t(horas)-[A] (mg)*, siendo A la masa de la prueba.

Después de haber realizado todas las pruebas del diseño de experimentos, se procedió a determinar las mejores condiciones obtenidas en el laboratorio. Este análisis permitió identificar las combinaciones óptimas de variables que maximizaron el rendimiento del proceso, asegurando una mayor eficiencia y precisión en los resultados experimentales.

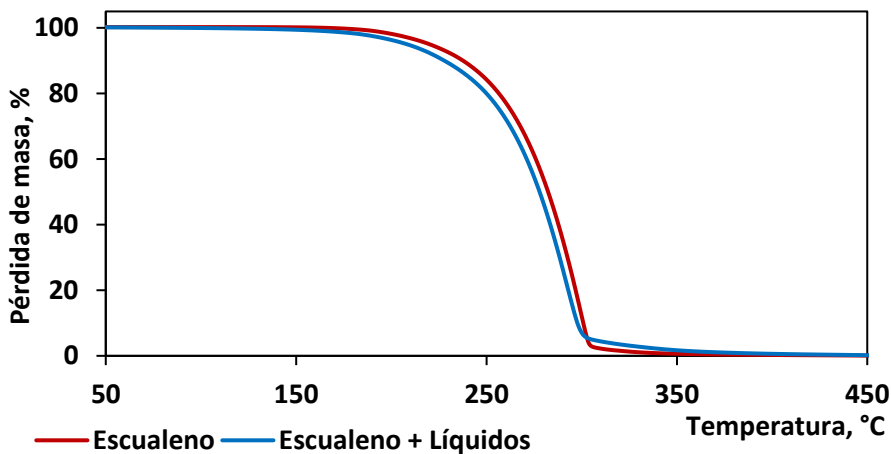
4.4 Caracterización de los e-fuels sintetizados

4.4.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La primera prueba que se realizó para determinar la presencia de líquidos dentro de las muestras obtenidas fue el análisis termogravimétrico (TGA). Los datos obtenidos en esta prueba proporcionaron información crucial sobre el contenido y las características térmicas de los líquidos formados. A manera de ejemplo, en la Figura 10 se muestra el termograma del escualeno y la mezcla escualeno con los líquidos de la prueba P4 240-24-0,025.

Figura 10.

Análisis termogravimétrico del escualeno y escualeno con productos líquidos P4 240-24-0,025



Los resultados permiten evidenciar que en la zona de evaporación de productos livianos comprendido entre 50 y 230 °C la muestra P4 240-24-0,025 presenta una ligera mayor pérdida de masa en comparación con el escualeno sometido a las mismas condiciones de reacción sin catalizador. Lo anterior indica que la muestra P4 240-24-0,025 contiene productos líquidos con menor punto de ebullición en comparación con el escualeno. Las muestras restantes de los ensayos

de hidroconversión de CO₂ presentaron tendencias similares a los análisis de termogravimetría TGA, pero los valores de pérdida presentaron diferencias de acuerdo con las condiciones de prueba establecidas previamente. El porcentaje en peso de los líquidos se obtiene por diferencia entre la masa perdida del escualeno y la masa perdida del escualeno con el líquido para cada prueba en el intervalo de 50 a 230 °C. En la Tabla 7 se reportan los porcentajes en peso de los líquidos obtenidos en cada una de las pruebas.

Tabla 7.

Porcentaje en peso de líquidos obtenidos de la conversión de CO₂ mediante analisis TGA

Prueba	Porcentaje en peso de líquidos (%)
P4 240-24-0,025	1,67
P7 240-24-0,015	1,33
P8 180-24-0,025	1,53
P9 180-24-0,015	1,35
P10 240-12-0,025	2,24
P11 240-12-0,015	2,05
P12 180-12-0,025	2,12
P13 180-12-0,015	1,76

Para el análisis del efecto de las variables como temperatura, tiempo y concentración de catalizador sobre el contenido de líquidos reportados por el análisis termogravimétrico (TGA), se empleó el software STATGRAPHICS Centurion. A través de este programa, se obtuvieron los parámetros estadísticos de la Tabla 8 y Tabla 9.

Tabla 8.*Análisis de varianza (ANOVA) para líquidos obtenidos en las pruebas experimentales*

Análisis de Varianza para Líquidos					
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Tiempo	2,21434	1	2,21434	55,97	0
B: Temperatura	0,158438	1	0,158438	4	0,0616
C: Concentración	0,683437	1	0,683437	17,27	0,0007
AB	0,0000375	1	0,0000375	0	0,9758
AC	0,0000375	1	0,0000375	0	0,9758
BC	0,0000375	1	0,0000375	0	0,9758
Error total	0,672571	17	0,039563		
Total (corr.)	3,7289	23			

Tabla 9.*Estadísticas de bondad de ajuste y diagnóstico del modelo*

Parámetro	Valor
R-cuadrada	81,96%
R-cuadrada (ajustada por g.l.)	75,60%
Error absoluto medio	0,1578
Estadístico Durbin-Watson	0,1903 (P=0,0000)
Autocorrelación residual de Lag 1	0,8530

El modelo ajustado explica el 81.96% de la variabilidad en líquidos, mientras que el estadístico R-cuadrada ajustada, más adecuado para comparar modelos con diferentes variables independientes, es del 75.60%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0.199, y el error medio absoluto (MAE) es 0.1578, lo que indica el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) sugiere la posible existencia de correlación serial en los residuos, ya que el valor p es menor que 5.0%, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

Adicionalmente, la Tabla 10 muestra las estimaciones para cada efecto y las interacciones, junto con el error estándar que mide su precisión en relación con el muestreo.

Tabla 10.

Efectos estimados para líquidos obtenidos en las pruebas experimentales

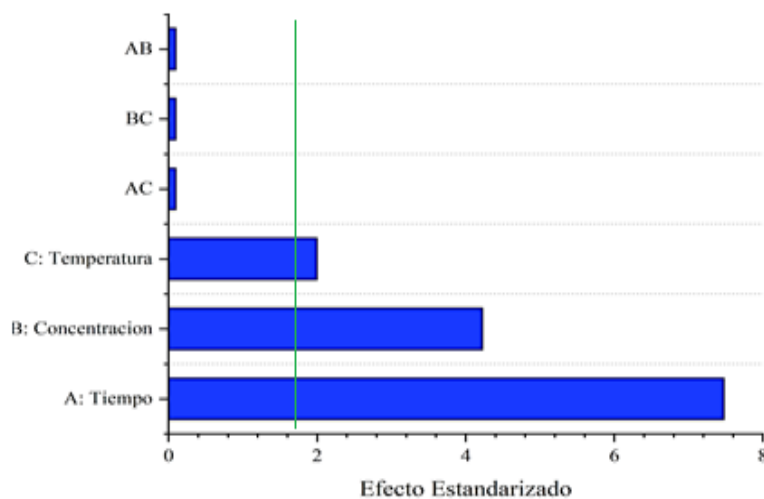
Efectos estimados para Líquidos (%)			
Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
Promedio	1,59042	0,0406012	
A: Tiempo	-0,6075	0,0812024	1
B: Temperatura	0,1625	0,0812024	1
C: Concentración	0,3375	0,0812024	1
AB	-0,0025	0,0812024	1
AC	0,0025	0,0812024	1
BC	0,0025	0,0812024	1

Errores estándar basados en el error total con 17 g.l.

El factor de inflación de varianza (V.I.F.) más grande es igual a 1.0, lo que indica un diseño perfectamente ortogonal, donde todos los factores serían 1.0. Valores de V.I.F. de 10 o más suelen interpretarse como indicativos de confusión seria entre los efectos. Mediante un análisis desde la perspectiva de un diagrama de Pareto de la Figura 11, se observa que, de los datos obtenidos la variable más representativa para la obtención de líquidos a partir de la hidroconversión del CO₂ es el tiempo (A, estadístico de prueba $P < 0,0000$), seguida por la concentración del catalizador (B, estadístico de prueba $P < 0,0007$).

Figura 11.

Diagrama de Pareto



Por otro lado, la variable menos representativa de las analizadas es la temperatura (C, estadístico de prueba $P < 0,0616$). Estos resultados sugieren que el tiempo tiene un impacto significativo en el proceso, mientras que la temperatura puede tener una influencia menor en comparación con otras variables consideradas. Por otra parte, se observa dentro del diagrama que las variables e interacciones AC, AB y BC no sobrepasan el límite estadístico del valor t (tamaño

de la diferencia entre la media de la población), representando un aporte insignificante. Lo anterior indica que las combinaciones de estas variables son poco significativas en el momento de determinar un modelo que represente el rendimiento de los líquidos obtenidos durante la hidroconversión del CO₂. En resumen, el análisis indica que el modelo ajustado explica una parte significativa de la variabilidad en el proceso de hidrogenación de líquidos. El tiempo y la concentración del catalizador parecen ser las variables más influyentes, mientras que la temperatura muestra una influencia menor. Esto sugiere que, dentro de este proceso, el tiempo y la concentración del catalizador son factores críticos, mientras que la temperatura puede considerarse menos crítica en comparación con las otras variables analizadas.

4.4.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN ¹H)

Para el análisis de RMN ¹H en este estudio, se seleccionaron únicamente los datos correspondientes a las muestras con menor temperatura, ya que estos datos fueron identificados como los más representativos para el análisis descrito en la Sección 4.4. Además, se realizaron comparaciones con los datos obtenidos del escualeno, el cual fue el disolvente utilizado durante la investigación. Este enfoque permitió obtener una comprensión más detallada de las interacciones moleculares y la composición química de las muestras, particularmente en relación con las propiedades del disolvente. Inicialmente, la información de los espectros de RMN ¹H fueron agrupados por desplazamientos químicos (δ). Por ejemplo, los intervalos de [0 – 1,0], [1,0 – 2,0], [2,0 – 4,0] y [6,5 – 9,0] ppm corresponden a protones alifáticos en las posiciones α (H α), β (H β), y γ (H γ), y a los protones del anillo aromático (H_{ar}), respectivamente. Sin embargo, en la Tabla 11 se muestra una versión más detallada y específica de las regiones de hidrógenos, ellos dividen los tipos de hidrogeno en 12 grupos.

Tabla 11.*Distribución de regiones del espectro RMN ¹H por tipo de hidrógeno*

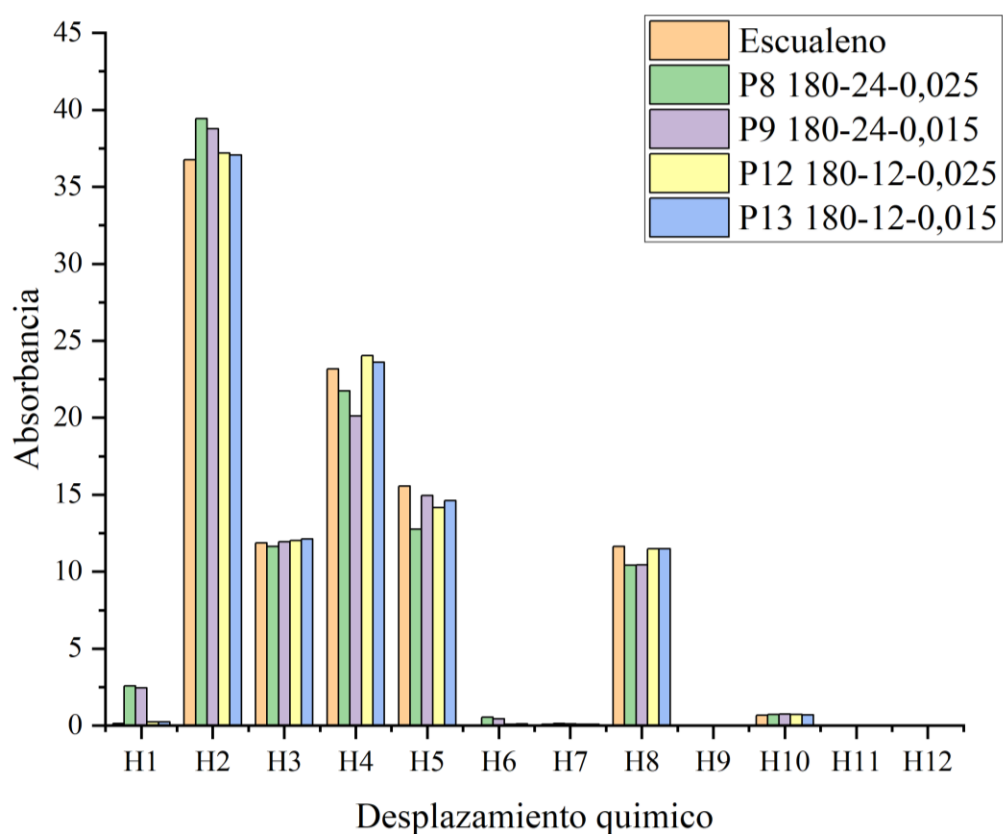
Desplazamiento químico (ppm)	Nomenclatura	Tipo de hidrógeno
0,5 – 1,0	H1	γ CH ₃ de parafinas, hidrógenos parafínicos, algunos nafténicos y CH ₂
1,0 – 1,7	H2	β CH ₂ , y algunos β CH; hidrógenos parafínicos β aromáticos
1,7 – 1,9	H3	CH y CH ₂ de naftenos; primordialmente β -CH y β - CH ₂ a sistemas aromáticos
1,9 – 2,1	H4	α CH ₂ de olefinas
2,1 – 2,4	H5	α -CH ₃ a carbonos aromáticos
2,4 – 3,5	H6	α -CH y α - CH ₂ a carbonos aromáticos
3,5 – 4,5	H7	Puente CH ₂ o CH
4,5 – 6,0	H8	CH y CH ₂ de olefinas
6,0 – 7,2	H9	CH de anillos mono-aromáticos
7,2 – 8,3	H10	Di aromáticos, algunos tri y tetra aromáticos
8,3 – 8,9	H11	Algunos tri y tetra aromáticos
8,9 – 9,3	H12	Algunos tetra aromáticos

Nota: Tomado de León et al. (2022). Catalytic upgrading evaluation under steam injection conditions with spectroscopy 1H-NMR.

En la Figura 12 se muestra la intensidad de los tipos de hidrogeno para cada muestra de líquidos obtenidos durante las pruebas de hidroconversión del CO₂. En el análisis de RMN ¹H comparativo entre el escualeno y las muestras P8, P9, P12 y P13, se evaluaron la intensidad y la posición de los picos de RMN ¹H para determinar las características más significativas de cada muestra en comparación con el escualeno.

Figura 12.

Espectro RMN-¹H de las muestras de líquidos e-fuels más significativas



Los picos más intensos y desplazados químicamente indicaban la presencia de grupos específicos en las muestras. Tras el análisis, se concluyó que la muestra más significativa en comparación con el escualeno era aquella que mostraba picos más intensos y desplazados

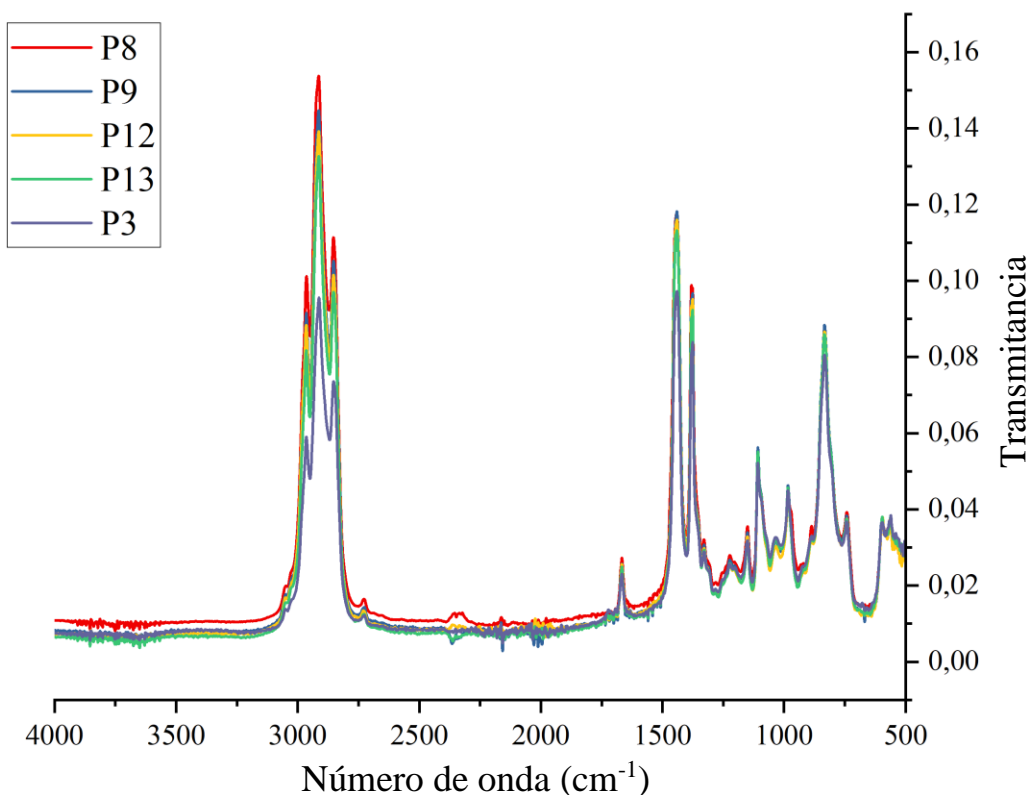
químicamente en las regiones correspondientes a los tipos de hidrógeno específicos mencionados. Esto sugeriría una mayor diversidad estructural o la presencia de grupos funcionales H1 a H5 y H8, lo que podría tener implicaciones importantes en términos de composición de los líquidos. Los grupos funcionales H1 incluyen CH₃ de parafinas (normales e isoparafinas) e hidrógenos parafínicos. Por otro lado, los grupos funcionales H2 a H4 abarcan CH₂ de parafinas (normales e isoparafinas), CH de isoparafinas, así como CH y CH₂ de posibles grupos nafténicos. El grupo CH₃ en la región H5 corresponde posiblemente a grupos -CH₃ terminales. Los productos líquidos no presentan intensidades significativas para los tipos de hidrogeno H9, H11 y H12. Sin embargo, los líquidos muestran una leve intensidad para el tipo de hidrogeno H10 asociados a grupos aromáticos. Aunque las muestras no deben presentar estructuras aromáticas, es posible que la intensidad del tipo de hidrogeno H10 esté relacionada posiblemente a trazas de contaminantes presentes en los reactores, siendo estos reactores de uso común en el laboratorio para múltiples pruebas.

4.4.3 Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

Los espectros FTIR de las muestras analizadas se visualiza en la Figura 13, los cuales muestran las bandas de absorción características de los compuestos analizados. Al examinar estas bandas, se pueden identificar las zonas específicas que determinan la presencia de hidrocarburos. En particular, se observan las bandas en las regiones de 2850-3100 cm⁻¹ y 1350-1470 cm⁻¹ para los alcanos, 3010-3100 cm⁻¹ y 675-1000 cm⁻¹ para los alquenos, confirmando la producción y presencia de estos hidrocarburos en las muestras analizadas.

Figura 13.

Espectros infrarrojo de las muestras de líquidos e-fuels más significativas

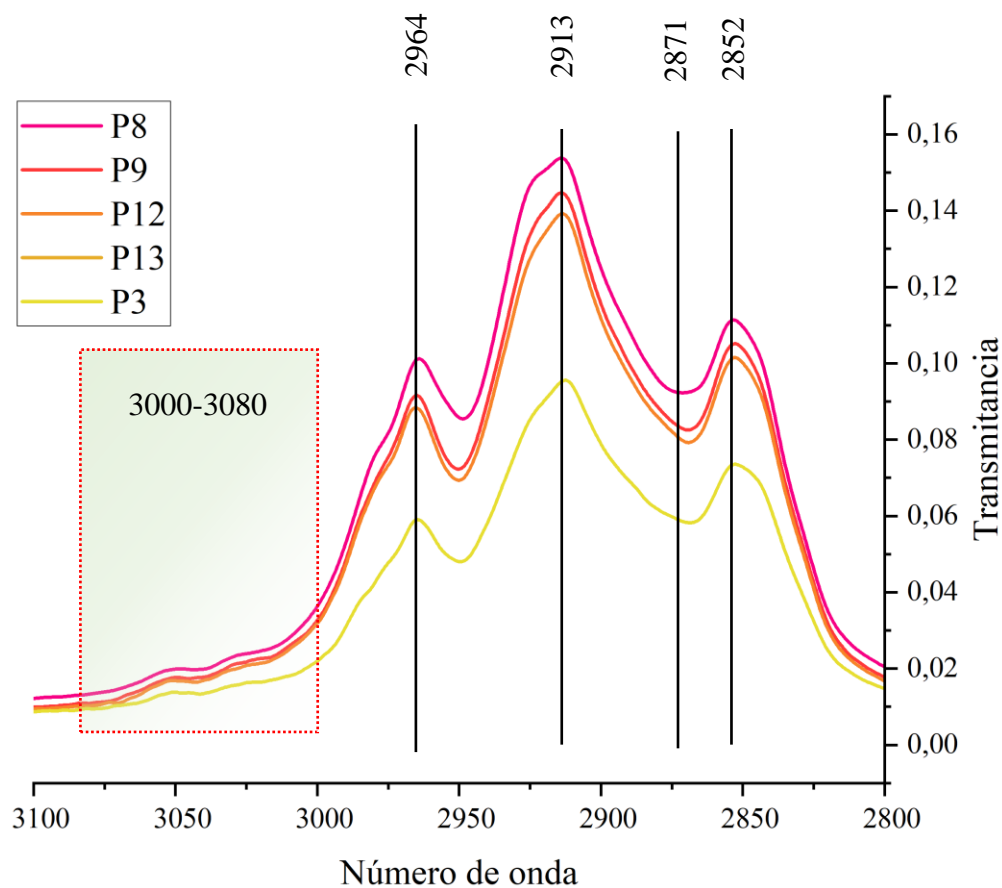


Para una mejor comprensión se dividió el análisis del espectro infrarrojo en dos zonas: Zona A y B, permitiendo identificar y evaluar de manera precisa las bandas de absorción característica presentes en el espectro, lo que facilita la determinación de los grupos funcionales y compuestos químicos presentes en la muestra analizada. La zona A (2.800-3.100 cm⁻¹) corresponde a estiramientos de enlaces C-H, cuyos espectros se muestran en la Figura 14 y la asignación de señales se expresan en la Tabla 12. Por su parte, la zona B (400-1.700 cm⁻¹) corresponde a las vibraciones de diferentes enlaces químicos, incluyendo las aminas y amidas. Adicionalmente, en esta región se encuentran los estiramientos de enlaces C-H en metilos y

metilenos, así como los estiramientos de enlaces C=C en alquenos, los cuales se muestran en la Figura 15.

Figura 14.

Zona A de los espectros infrarrojo de las muestras de líquidos e-fuels más significativas



Para determinar la prueba más relevante en comparación con la prueba base (P3), se analizaron las señales de absorción en los diferentes picos de interés. Se observó que todas las demás pruebas mostraban una mayor presencia del grupo funcional analizado, en comparación con la muestra P3. Esto sugirió que las muestras contenían una cantidad significativa de este grupo funcional, incluyendo metilo, metileno, metilo y metileno simétricos.

Tabla 12.*Asignación de señales IR y áreas*

No.	Asignación	Señal (cm ⁻¹)	P3	P8	P9	P12	P13
1	Estiramiento asimétrico CH ₃	2852,202	0,074	0,111	0,105	0,101	0,097
2	Estiramiento asimétrico CH ₂	2871,005	0,059	0,092	0,083	0,080	0,076
3	Estiramiento simétrico CH ₃	2913,913	0,095	0,154	0,145	0,139	0,133
4	Estiramiento simétrico CH ₂	2964,053	0,059	0,101	0,091	0,088	0,081
5	Vibración fuera del plano (Alquenos)	3000,212	0,022	0,032	0,032	0,028	0,036
		3050,352	0,014	0,018	0,017	0,016	0,020
		3080,244	0,009	0,011	0,010	0,009	0,013

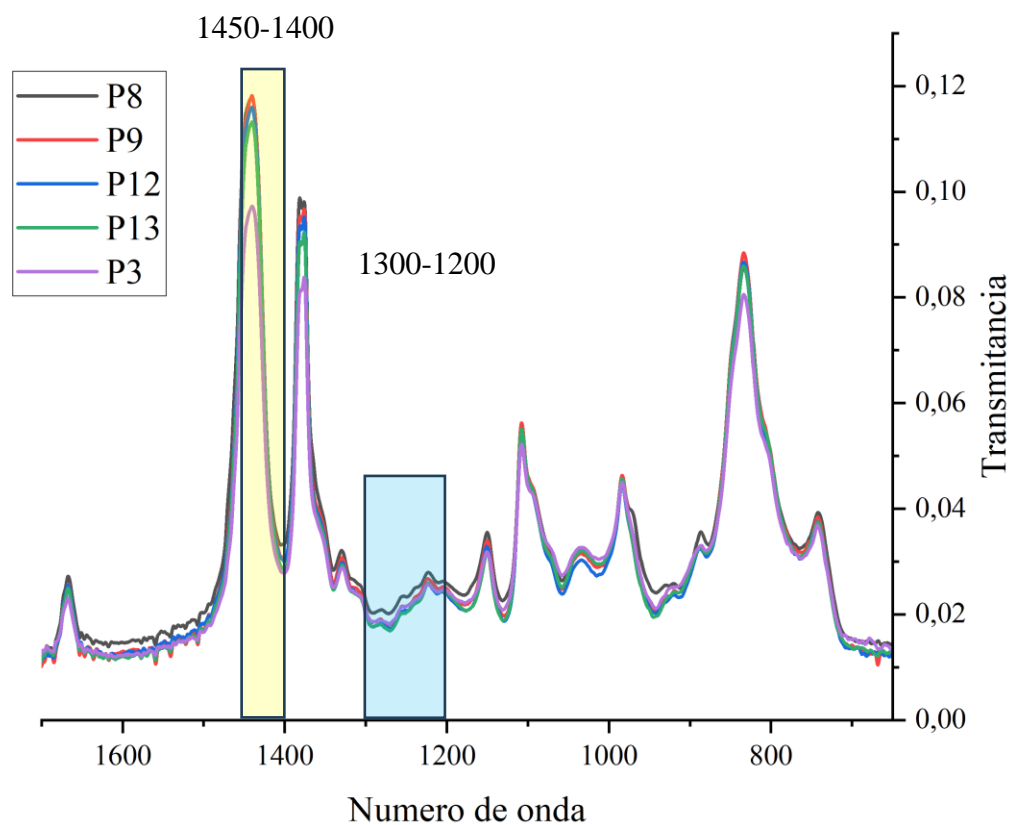
En la región de 1200 a 1500 cm⁻¹ del espectro infrarrojo perteneciente a la Zona B, se observa el mayor cambio, lo que indica la presencia de importantes grupos funcionales en las moléculas analizadas (Figura 15). En esta región específica, se encuentran varias bandas que son indicativas de diferentes enlaces químicos y grupos funcionales.

Alrededor de 1200-1300 cm⁻¹ se pueden encontrar los estiramientos de enlaces C-C anidadas en estructuras alifáticas. En el rango de 1400-1450 cm⁻¹, se encuentran los estiramientos de enlaces C-H en metilos y metilenos, así como los estiramientos de posibles enlaces C=C asociados

a alquenos. Los resultados obtenidos muestran intensidades semejantes a longitudes de onda reportados por otros autores (Correa 2014, He, 2019).

Figura 15.

Zona B de los espectros infrarrojo de las muestras de líquidos e-fuels más significativas



En forma general, los productos líquidos obtenidos de la hidroconversión del CO₂ presentaron diferencias significativas en los parámetros de infrarrojo y resonancia magnética nuclear RMN ¹H, lo cual indica que el intervalo de las variables evaluadas como tiempo, temperatura y concentración del catalizador generan una selectividad diferente en la obtención de especies parafínicas con variación composicional. Lo anterior permite indicar, que el catalizador

sintetizado en la presente investigación es eficiente para la hidrogenación del CO₂ hacia hidrocarburos parafínicos, y de acuerdo con al comportamiento de descomposición térmica por TGA estos hidrocarburos posiblemente pueden estar constituidas por hidrocarburos normales C₅₊.

Finalmente, la metodología desarrollada se puede considerar como una ruta para la síntesis de combustible líquido, transformación de CO₂ y reducción del impacto ambiental por la reducción de emisiones CO₂.

5. Conclusiones

Este estudio demostró que la metodología propuesta para la hidrogenación catalítica del CO₂ utilizando el catalizador Co₆/MnO_x resultó ser una ruta apropiada para la producción de hidrocarburos líquidos parafínicos. Este resultado sugiere que el catalizador Co₆/MnO_x podría ser más eficiente para la conversión de CO₂ en líquidos, lo que tiene implicaciones significativas para la aplicación de esta tecnología en la mitigación de gases de efecto invernadero y la producción sostenible de productos químicos.

Se determinó que la temperatura es la variable de menor relevancia para la hidroconversión de dióxido de carbono en el intervalo de 180 a 240 °C. Aunque tradicionalmente la temperatura se considera un factor crítico en las reacciones químicas debido a su efecto en la velocidad de reacción, en esta investigación se observó que no es un factor determinante para que la reacción de hidrogenación catalítica del CO₂ ocurra de manera significativa. Los parámetros estadísticos y el diagrama de Pareto permitieron establecer que la concentración de los reactivos y el tiempo de reacción fueron variables mucho más influyentes en el resultado final de los ensayos. La concentración de los reactivos puede afectar directamente la velocidad de reacción y la cantidad de productos formados, mientras que el tiempo de reacción puede influir en la completitud de la reacción y en la formación de productos secundarios. Estos hallazgos resaltan la importancia de considerar cuidadosamente estas variables al diseñar experimentos de hidrogenación catalítica del CO₂ y sugieren que, en este sistema en particular, la temperatura puede ser una variable menos crítica en el intervalo de 180 a 240 °C.

En el análisis de las gráficas de FTIR y RMN 1H, se pudo observar una marcada diferencia entre las diversas bandas espectrales, lo que sugiere una variación significativa en la composición

química de los productos líquidos. Lo anterior permite indicar que el intervalo de las variables evaluadas como tiempo, temperatura y concentración del catalizador generan una selectividad diferente en la obtención de especies parafínicas con variación composicional.

6. Recomendaciones

Dado que el catalizador Co₆/MnO_x mostró una mayor eficiencia en la conversión de CO₂ en líquidos, se recomienda continuar con la optimización de este catalizador para mejorar aún más su actividad y selectividad. Esto podría incluir ajustes en la composición, estructura y método de preparación del catalizador.

Para comprender mejor los mecanismos detrás de la mayor eficiencia del catalizador Co₆/MnO_x, sería útil realizar estudios adicionales de cinética de reacción. Esto podría proporcionar información sobre las velocidades de reacción y los pasos limitantes, lo que ayudaría a optimizar aún más las condiciones de reacción.

Dado que el tiempo transcurrido entre el análisis de los datos y la realización de la prueba experimental puede afectar la composición de las muestras, se recomienda minimizar este intervalo tanto como sea posible. Esto podría lograrse planificando cuidadosamente los experimentos y realizando las pruebas experimentales poco después del análisis de los datos.

Para evitar posibles cambios en la composición química de las muestras debido a fluctuaciones de temperatura, es recomendable almacenar los viales en un ambiente controlado y estable. Esto podría implicar el uso de áreas con temperatura controlada.

Dado que en el proceso se asume que la generación de gases fue significativa, se recomienda realizar los análisis por cromatografía de gases para determinar la composición de los gases generados. Esto permitirá identificar los diferentes componentes gaseosos y cuantificar su presencia, lo que proporcionará información valiosa sobre los productos de la reacción y ayudará a comprender mejor el mecanismo de la reacción.

Se sugiere estudiar si la agitación en el proceso de reacción tiende a ser una variable significativa. La agitación puede influir en la velocidad de la reacción y en la distribución de los reactivos y productos en el sistema, lo que podría afectar la eficiencia y selectividad de la reacción. Realizar un estudio específico sobre la agitación permitirá determinar su efecto en el proceso y optimizar las condiciones de reacción para obtener mejores resultados.

Referencias bibliográficas

- Aresta, M., Quaranta, E., Tommasi, I., Giannoccaro, P., & Ciccarese, A. (1995). Enzymatic versus chemical carbon dioxide utilization. Part I. The role of metal centres in carboxylation reactions. *Gazzetta chimica Italiana*.
- Arias-Madrid, E., M. O., Jaime, G., Sócrates, A., A., C.-E. A., Farid, C., & Camilo, F. (2020). NiO, Fe₂O₃, and MoO₃ Supported over SiO₂ Nanocatalysts for Asphaltene Adsorption and Catalytic Decomposition: Optimization through a Simplex–Centroid Mixture Design of Experiments. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 1-27.
- BP. (2023). *"bp Energy Outlook: 2023 edition*. Obtenido de <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/energy-outlook.html>
- Castro Collante, D. J. (2020). Estudio de catalizadores de hierro soportados para la hidrogenación directa de CO₂ a hidrocarburos. *Trabajo fin de Máster, Máster en Química Sostenible*. Universitat de València.
- Chorkendorff, I., & Niemantsverdriet, J. W. (2003). Catalyst characterization. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*.
- CMNUCC. (2015). *Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático*. Obtenido de Acuerdo de París: https://unfccc.int/sites/default/files/spanish_paris_agreement.pdf
- CMNUCC. (2020). *The París agreement [Online]*. Recuperado el 28 de Marzo de 2024, de Available:: <https://unfccc.int/process-andmeetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>

- Correa, L. V. (2014). Predicción de propiedades fisicoquímicas de productos destilados del delayed coking de fondos de vacío a partir de parámetros estructurales determinados por espectroscopia infraroja FTIR-ATR y métodos quimiométricos. Bucaramanga, Santander, Colombia: Universidad Industrial de Santander.
- Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2014). *Elements of X-Ray Diffraction*. Edinburgh: Prentice Hall.
- Dávila, K., & Ojeda, D. A. (2006). Deshidrogenación oxidativa de n-butano sobre catalizadores máxicos y soportados de óxidos de vanadio y magnesio. Preparación, comprobación y comparación de su comportamiento. *Universidad Central de Venezuela*.
- Fadoni, M., & Lucarelli, L. (1999). Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysis. *Studies in Surface Science and Catalysis*.
- González, M., Dorneanu, B., & Arellano, H. (2021). The reverse water gas shift reaction: a process systems engineering perspective. *Reaction Chemistry & Engineering*.
- González-Castaño, M., Dorneanu, B., & Arellano-García, H. (2021). The reverse water gas shift reaction: a process systems engineering perspective. En R. C. Engineering, *Advance online publication*. doi:<https://doi.org/10.1039/d0re00478b>
- He, Z., Cui, M., Qian, Q., Zhang, J., Liu, H., & Han, B. (2019). Synthesis of liquid fuels via CO₂ hydrogenation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*.
- IEA. (09 de 2022). *IEA.ORG*. Obtenido de <https://www.iea.org/reports/carbon-capture-utilisation-and-storage-2>
- IPCC. (2005). *Carbon Dioxide Capture and Storage*. Obtenido de Cambridge, England: Cambridge University: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/srccs_wholereport-1.pdf.

- IPCC. (2018). Global warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change,. doi:doi:10.1017/9781009157940
- IUPAC. (2019). Compendium of Chemical Terminology. (A. D. In: Mcnaught, Ed.) *Gold Book*.
- K.S.Pugazhvadivu, K.Ramachandran, & K.Tamilarasan. (2013). Synthesis and Characterization of Cobalt doped Manganese Oxide Nanoparticles by Chemical Route. *Elsevier*, 205-216.
- Kim, S. H., Kim, Y. I., Park, J. H., & Ko, J. M. (2009). Cobalt-Manganese Oxide/Carbon-nanofiber Composite Electrodes for Supercapacitors. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 1489-1496.
- NASA. (01 de 2023). *NASA.GOV*. Obtenido de VITAL SIGNS: <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>
- Nørskov, J. K., Studt, F., Abild-Pedersen, F., & Bligaard, T. (2014). Heterogeneous catalysis and a sustainable future. *Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis*.
- Ojelade, O. A., & Zaman, S. F. (2021). A review on CO₂ hydrogenation to lower olefins: Understanding the structure-property relationships in heterogeneous catalytic systems,. *Journal of CO2 Utilization*, 47. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101506>.
- Picassoa Gino, Q. J. (2015). Síntesis de catalizadores basados en Co-Mn para la combustión de n-hexano. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 12.
- Rosa, Claramunt Vallespi, R., & Santos, s. E. (2017). Catálisis en Química Orgánica. *universidad nacional de educacion a distancia* , 17-19.
- Samrand Saeidi a, *. S. (2021). Recent advances in CO₂ hydrogenation to value-added products Current challenges and future directions. *ELSEVIER*, 64.

- Santa Cruz Navarro, D. (2023). Conversión de CO₂ a metanol mediante hidrogenación catalítica selectiva. Tesis doctoral, División de Ciencias Básicas e Ingeniería. En P. e. Ingeniería, *Doctora en Ciencias e Ingeniería Ambientales*. Ciudad de México.
- Tapia, J. F., Lee, J.-Y., Ooi, R. E., Foo, D. C., & Tan, R. R. (2018). A review of optimization and decision-making models for the planning of CO₂ capture, utilization and storage (CCUS) systems. *Sustainable Production and Consumption*, 1-5. doi:<https://doi.org/10.1016/j.spc.2017.10.001>.
- Yaashikaa, P. R., Kumar, P. S., Varjanic, S. J., & Saravanand, A. (2019). A review on photochemical biochemical and electrochemical transformation of CO₂ into value-added products. *Journal*, 131-147. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.017>
- Zengyang, L., Peng, L., & Paris, A. (2013). Application of knowledge-based approaches in software architecture: A systematic mapping study. En I. a. Technology. doi:<https://doi.org/10.1016/j.infsof.2012.11.005>
- Zhenhong Hea, b. M. (2019). Synthesis of liquid fuel via direct hydrogenation of CO₂. *PNAS Direct Submission*, 6.
- Zhong, J., Yang, X., Wu, Z., Liang, B., & Zhang, Y. H. (2019). State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO₂ hydrogenation to methanol. *Chem Soc Rev*, 29.

Apéndices

Apéndice A. Bibliografía consultada

Condiciones	Catalizador						
	KZFe-5.0Co	Sn(2)/m-CoAlO _x	CuZnZr@ (Zn-) SAPO-34	Fe-Zn-Zr(0.1:1:1)-T-24 h@HZSM-5.	0.8K-2.4Fe-1.3Ti	Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -(CH ₃) ₃	
H ₂ /CO ₂ /N ₂ (vol%)	-	-	-	72/24/4	-	-	
H ₂ /CO ₂ (molar)	3	3	3	-	3	2	
Temperatura de reacción (°C)	320	230	400	340	320	320	
Presión de Reacción (MPa)	2	2	2	3	2	1,5	
GHSV (mL/g·h)	6000	8000	3000	3000	1000	-	
Conversión de CO ₂ (%)	50,2	6,6	19,6	18	41,4	54	
Selectividad (C·mol%)	CO	8,1	-	58,6	24	36,3	-
	CH ₃ OH	-	-	-	-	-	-
	CH ₄	-	23,3	41,4	-	24,5	40
	C ₂ '-C ₄ '	-	-	-	-	-	35
	C ₂ ^o -C ₄ ^o	-	-	-	-	-	20
	C ₂ -C ₄	49,5	32,3	72	4	59,3	10
	C ₅₊	-	-	-	93	-	-
	C ₅ -C ₂₆	32,3	36,0	0	-	9,5	-
Referencia	(Guo,2022)	(Shen,2022)	(Chen,2019)	(Wang,2021)	(Wang,2019)	(Yu,2018)	

Continuación

Condiciones	Catalizador					
	FeMnK+H-ZSM-5	CoFe-0.81Na	ZnFeOx-4.25Na/S-HZSM-5	2.5 K-CoCu/TiO ₂	In ₂ O ₃ /HZSM-5	InZnZrO _x /nano-ZSM-5
H ₂ /CO ₂ /N ₂ (vol%)	-	73/24/3	73/24/4	73/24/3	72/24/4	-
H ₂ /CO ₂ (molar)	3	-	-	-	-	3
Temperatura de reacción (°C)	320	240	320	250	340	320
Presión de Reacción (MPa)	3	3	3	5	3	3
GHSV (mL/g·h)	-	5,5	4000	3000	9000	4000
Conversión de CO ₂ (%)	40	10,2	41,2	13,0	13,1	13,2
Selectividad (C-mol%)	CO	-	5,2	-	35,1	19,8
	CH ₃ OH	-	-	-	-	-
	CH ₄	-	17.8	-	34,1	1
	C ₂ '-C ₄ '	-	-	-	-	-
	C ₂ ^o -C ₄ ^o	-	-	-	-	-
	C ₂ -C ₄	17	9,4	-	30,8	-
	C ₅₊	70	-	78,1	35,1	78,6
	C ₅ -C ₂₆	-	64.2	-	-	-
Referencia	(Li,2023)	(Zhang,2021)	(Cui,2019)	(Wang,2019)	(Shi,2018)	(Nie,2017)

Continuación

Condiciones	Catalizador						
	Co/ZSM-5	10Mn-Fe ₃ O ₄	ZnZrO ₂ @Al ₂ O ₃ @SAPO-34	ZnGa ₂ O ₄ /SAPO-34	Fe-K/Ce-Al ₂ O ₃	InZrO _x (CP)-Beta(40)	
H ₂ /CO ₂ /N ₂ (vol%)	-	-	-	-	72/24/4	-	
H ₂ /CO ₂ (molar)	3	3	3	3	-	3	
Temperatura de reacción (°C)	<200	350	380	370	300	315	
Presión de Reacción (MPa)	0,1	2	3	3	1	3	
GHSV (mL/g·h)	4800	4000	3500	-	2000	1200	
Conversión de CO ₂ (%)	45	44,7	21	13	21,2	20,4	
Selectividad (C-mol%)	CO	14,3	9,4	45	48,5	34,2	54,9
	CH ₃ OH	-	-	-	-	-	-
	CH ₄	72,2	22	3	1	11	53,4
	C ₂ '-C ₄ '	-	-	-	-	-	-
	C ₂ ^o -C ₄ ^o	-	-	-	-	-	-
	C ₂ -C ₄	13,7	46,2	75	86	28,4	-
	C ₅₊	-	24,7	-	-	60,6	-
	C ₅ -C ₂₆	-	-	-	-	-	-
Referencia	(Wang,2021)	(Cui,2021)	(Wang,2020)	(Lan,2019)	(Jiang,2020)	(Wang,2020)	

Continuación

Condiciones	Catalizador						
	Cr ₂ O ₃ (SG)/H- SAPO-34 (Si/Al = 0.15)	K(4)-Fe ₅ C ₂	NaFe+SAPO-11+ZSM-5	Fe-Co/HZSM-5	InCeZrO _x (n)/H- SAPO-34(x)	K/LaFeMnO ₃	
H ₂ /CO ₂ /N ₂ (vol%)	-	-	-	73/24/3	-	-	
H ₂ /CO ₂ (molar)	3	3	3	-	3	2	
Temperatura de reacción (°C)	370	320	320	320	300	320	
Presión de Reacción (MPa)	0,5	3	3	3	1	2	
GHSV (mL/g·h)	4000	7200	-	7200	8000	1000	
Conversión de CO ₂ (%)	13	41,9	31,2	33	5,3	10	
Selectividad (C-mol%)	CO	36	8,9	13,2	-	9,7	-
	CH ₃ OH	-	-	-	-	-	-
	CH ₄	2,5	20,6	9,2	-	1,9	20
	C ₂ '-C ₄ '	-	38,7	-	-	-	54
	C ₂ ^o -C ₄ ^o	-	7,5	-	-	2,4	10
	C ₂ -C ₄	-	-	18,3	-	93,6	54,2
	C ₅ ⁺	-	23,9	71,1	-	-	15
	C ₅ -C ₂₆	-	-	-	-	-	-
Referencia	(Guo,2022)	(Zhang,2020)	(Wang,2023)	(Dang,2018)	(Guo,2022)	(Wang,2022)	

Continuación

Condiciones	Catalizador						
	FeC _x /ZnO- 500	Co ₆ /MnO _x	GaZrO _x /H-SAPO-17	In ₂ O ₃ -ZrO ₂ /SAPO- 5	5 K- CoFeO _x (1:5)/HZSM- 5-Si	C-2Fe-1Zn/K	
H ₂ /CO ₂ /N ₂ (vol%)	-	-	-	-	73/24/3	-	
H ₂ /CO ₂ (molar)	3	3	3	3	-	3	
Temperatura de reacción (°C)	300	200	375	300	320	320	
Presión de Reacción (MPa)	1	8	1.5	4	3	3	
GHSV (mL/g·h)	1000	-	4800	4000	4000	1000	
Conversión de CO ₂ (%)	46,47	15,3	8,4	6,7	51,2	54,76	
Selectividad (C-mol%)	CO	6,72	0,4	67,0	-	5,5	4,58
	CH ₃ OH	-	-	10,2	-	-	-
	CH ₄	6,71	-	2,4	3	9,8	23,09
	C ₂ '-C ₄ '	12,42	-	81	-	-	-
	C ₂ ^o -C ₄ ^o	2.15	-	10,4	-	-	-
	C ₂ -C ₄	-	46,4	-	83	31,4	57,38
	C ₅₊	-	-	7,9	17	58,8	-
	C ₅ -C ₂₆	78,71	53,2	-	-	-	10,99
Referencia	(Noreen,2020)	(Zhang,2024)	(Xiong,2022)	(Zhang,2022)	(Ma,2022)	(Wang,2018)	

Continuación

Condiciones	Catalizador					
	ZnZrO _x /H-RUB-13	CoFe/HZ-5(40)	Co@Si _{0.95}	Na-Fe ₃ O ₄ /HMCM-22	In-Zr(16:1)/SAPO-34	RuCl ₃ -Ru ⁰ -LiCl-LiI
H ₂ /CO ₂ /N ₂ (vol%)	-	72/24/4	-	-	72/24/4	-
H ₂ /CO ₂ (molar)	3	-	3	2	-	1
Temperatura de reacción (°C)	350	320	320	320	380	180
Presión de Reacción (MPa)	3	3	2	3	3	10
GHSV (mL/g·h)	4000	4000	6000	4000	9000	-
Conversión de CO ₂ (%)	42	71,5	8,6	25,9	17,1	20
Selectividad (C-mol%)	CO	-	-	17,1	64	0
	CH ₃ OH	-	70,5	-	-	-
	CH ₄	-	-	8	2,2	17,5
	C ₂ '-C ₄ '	-	-	-	80,5	-
	C ₂ ^o -C ₄ ^o	-	-	-	15,1	-
	C ₂ -C ₄	-	-	10	-	11,4
	C ₅₊	-	-	25	22	71,1
	C ₅ -C ₂₆	-	-	-	-	-
Referencia	(Wang,2022)	(Zhang,2021)	(Xin,2022)	(Liu,2021)	(Liu,2017)	(Gao,2017)