

Universidad de Concepción  
Facultad de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería Química



# ASPECTOS MECANÍSTICOS DE LA SÍNTESIS DE METANOL SOBRE CATALIZADORES DE COBRE PROMOVIDOS POR ÓXIDO DE CERIO

Tesis presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para optar al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con mención en Ingeniería Química

Tomás Alexis Vergara Senociain

Profesores Guía

Prof. Dr. Alejandro Karelovic B.

Prof. Dr. Romel Jiménez C.

Depto. de Ingeniería Química, Universidad de Concepción

Diciembre, 2022  
Concepción - Chile

©2022 Tomás Alexis Vergara Senociain

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

## Resumen

A lo largo de esta de tesis, se analiza la síntesis de metanol a partir de  $\text{CO}_2$  sobre catalizadores de cobre soportados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ , y se evalúa el efecto que el promotor de  $\text{CeO}_2$  y su contenido tienen en la reacción. En particular, se estudió el comportamiento de los catalizadores en términos estructurales (TEM, XRD,  $\text{H}_2$ -TPR), cinéticos (velocidad de formación, alimentación de productos, KIE, efecto del GHSV) y espectroscópicos (*operando* - DRIFTS en estado estacionario y transiente, intercambio isotópico, SSITKA-DRIFTS/MS). Se realizaron todos los ensayos sobre catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2 - \alpha$  y  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2 - \alpha$  con distinto contenido de  $\text{CeO}_2$  ( $\alpha = \frac{n\text{Ce}}{n\text{Cu}+n\text{Ce}} = 0, 0.15, 0.30, 0.45$  y  $0.60$ ).

Los resultados demostraron que el añadido de  $\text{CeO}_2$  resulta en la generación de un nuevo sitio activo, el cual sería casi exclusivo para la síntesis de metanol y, en términos estructurales, involucraría la interfaz entre cobre y  $\text{CeO}_2$ . La promoción se mantendría para mayores concentraciones de  $\text{CeO}_2$ , debido al número creciente de sitios activos que se estarían generando. Esto ocurriría hasta que los clusters de cobre no sean capaces de acomodar más partículas de promotor a su alrededor, explicando así el comportamiento asintótico observado en términos cinéticos.

En cuanto al mecanismo de reacción, la información espectroscópica y de intercambio isotópico permitió demostrar que los formiatos serían los intermediarios de la síntesis de metanol, mientras que la formación de CO ocurriría asistida por hidrógeno a través de carboxilos. Esto contrasta con la información respecto del mecanismo sobre catalizadores de cobre promovidos por  $\text{CeO}_2$  disponible en la literatura actualmente. Mediante el análisis de especies abundantes en superficie y la suposición de pasos cinéticamente relevantes, se derivó un mecanismo de reacción y el consecuente modelo macrocinético para las reacciones que se llevan a cabo. El ajuste de los datos experimentales a 30 bar fue satisfactorio, sin embargo se requiere de más evidencia con el fin de profundizar en la comprensión del efecto del  $\text{CeO}_2$  y del soporte.

## Abstract

Throughout this thesis, the synthesis of methanol from CO<sub>2</sub> over copper catalysts supported on TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> is analyzed. Furthermore, the focus is set on the effect of the promoter CeO<sub>2</sub> content. In particular, the behavior of the catalysts is studied in terms of structure (TEM, XRD, H<sub>2</sub>-TPR), kinetics (formation rate, product feed, KIE, GHSV effect) and spectroscopy (*operando* - DRIFTS in steady state and transient, isotopic exchange, SSITKA-DRIFTS/MS). All tests are carried out on catalysts CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> -  $\alpha$  and CuCeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> -  $\alpha$  with different CeO<sub>2</sub> content ( $\alpha = \frac{n_{\text{Ce}}}{n_{\text{Cu}} + n_{\text{Ce}}} = 0, 0.15, 0.30, 0.45$  and  $0.60$ ).

The results showed that the addition of CeO<sub>2</sub> results in the generation of a new active site, which would be almost exclusive for methanol synthesis and, in structural terms, would involve the interface between copper and promoter. The promotion would hold for higher concentrations of CeO<sub>2</sub>, due to the increasing number of active sites. This would occur until the copper clusters will not be able to accommodate more promoter particles around them, thus explaining the observed asymptotic behavior in kinetic terms.

Regarding the reaction mechanism, the spectroscopic information and the isotopic exchange showed that the formates would be the intermediates of the methanol synthesis reaction, while the r-WGSR would occur assisted by hydrogen through carboxyls. This contrasts with the mechanistic information on copper catalysts promoted by CeO<sub>2</sub> currently available in the literature. Through the analysis of surface-abundant species and the assumption of kinetically relevant steps, a reaction mechanism and the consequent macrokinetic model were derived. The fit of the experimental data at 30 bar was satisfactory, however more evidence is required in order to deepen the understanding of the effect of CeO<sub>2</sub> and support.

## Agradecimientos

*A mi familia, a Valentina, a mis amigos y amigas, y a todos quienes me acompañaron en este largo pero fructífero proceso.*

*Un agradecimiento especial a los miembros del equipo CarboCat de la Universidad de Concepción, a mis profesores Romel y Alejandro, quienes siempre se mostraron disponibles y motivados para entablar conversaciones de pasillo relacionadas con la investigación.*

*Finalmente, agradecer al Gobierno de Chile y al Gobierno Regional de Baden-Württemberg los que, a través de los proyectos FONDECYT 1221281 y 1190178, y la beca de investigación, hicieron posible la realización de este trabajo.*

# Tabla de contenidos

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
1.1	Síntesis de metanol a escala industrial . . . . .	4
1.2	Mecanismos de reacción y modelos cinéticos . . . . .	5
1.3	Catalizadores de cobre promovidos . . . . .	7
1.4	Hipótesis . . . . .	13
1.5	Objetivos . . . . .	14
<b>2</b>	<b>Antecedentes teóricos</b>	<b>15</b>
2.1	Comportamiento de la fase gas . . . . .	16
2.2	Modelos macrocinéticos . . . . .	17
2.3	Constantes de equilibrio . . . . .	20
2.4	Mediciones cinéticas . . . . .	21
2.4.1	Flujo pistón . . . . .	22
2.4.2	Limitaciones de transporte . . . . .	23
2.4.3	Cercanía al equilibrio termodinámico . . . . .	24
2.5	Caracterización de catalizadores . . . . .	25
2.5.1	Reducción con temperatura programada (TPR) . . . . .	25
2.5.2	Difracción de rayos X (XRD) . . . . .	25
2.5.3	Microscopía por transmisión de electrones (TEM) . . . . .	26
2.6	Efecto cinético de isótopos (KIE) . . . . .	27
2.7	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) . . . . .	28
2.8	Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis (SSITKA) . . . . .	29

<b>3</b>	<b>Metodología</b>	<b>33</b>
3.1	Síntesis de catalizadores . . . . .	34
3.2	Mediciones cinéticas . . . . .	36
3.2.1	Mediciones cinéticas a 30 y 50 bar . . . . .	36
3.2.2	Mediciones cinéticas a 8 bar . . . . .	40
3.3	Equilibrio termodinámico y limitaciones de transporte . . . . .	41
3.4	Caracterizaciones . . . . .	43
3.4.1	Reducción de temperatura programada (H <sub>2</sub> -TPR) . . . . .	43
3.4.2	Microscopía por transmisión de electrones (TEM) . . . . .	44
3.4.3	Difracción de Rayos-X (XRD) . . . . .	44
3.4.4	Adsorción de CO . . . . .	45
3.5	Tratamiento de datos . . . . .	45
3.5.1	Indicadores de rendimiento . . . . .	45
3.5.2	Análisis estadístico . . . . .	47
3.6	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) . . . . .	48
3.6.1	Equipo DRIFTS . . . . .	48
3.6.2	Mediciones experimentales . . . . .	49
3.7	Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis (SSITKA) . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Caracterización de catalizadores</b>	<b>52</b>
4.1	Catalizadores CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> . . . . .	53
4.2	Catalizadores CuCeO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> . . . . .	59
<b>5</b>	<b>Mediciones cinéticas</b>	<b>65</b>
5.1	Resultados cinéticos CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> . . . . .	66
5.2	Órdenes aparentes de reacción . . . . .	70
5.3	Resultados cinéticos CuCeO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> . . . . .	74
5.4	Efecto cinético de isótopos CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> (KIE) . . . . .	79
<b>6</b>	<b>Mediciones <i>operando</i> - DRIFTS y SSITKA</b>	<b>82</b>
6.1	Resultados DRIFTS CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> . . . . .	83

6.1.1	Cambio $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{Ar} \rightarrow \text{H}_2/\text{He}/\text{Ar}$ . . . . .	83
6.2	Resultados DRIFTS $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$ . . . . .	91
6.2.1	Cambio $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{Ar} \rightarrow \text{D}_2/\text{CO}_2/\text{Ar}$ . . . . .	95
6.2.2	Cambio $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ar} \rightarrow \text{D}_2/\text{CO}_2/\text{Ar}$ . . . . .	99
6.3	Resultados SSITKA . . . . .	102
6.3.1	Análisis cuantitativo e interpretación . . . . .	102
6.3.2	SSITKA - DRIFTS . . . . .	109
<b>7</b>	<b>Discusión y mecanismo de reacción</b> . . . . .	<b>111</b>
7.1	Discusión y mecanismos de reacción . . . . .	112
7.2	Conclusiones . . . . .	118
<b>8</b>	<b>Referencias</b> . . . . .	<b>119</b>
<b>9</b>	<b>Anexos</b> . . . . .	<b>128</b>
9.1	Anexo 1: Propiedades y parámetros . . . . .	129
9.2	Anexo 2: Resultados cinéticos a 30 bar . . . . .	130
9.3	Anexo 3: Posición de especies en FTIR . . . . .	132
9.4	Anexo 4: Región carbonilo DRIFTS . . . . .	135
9.5	Anexo 5: Función de estado cúbica RKS . . . . .	136
9.6	Anexo 6: Distribución de tamaño de partículas . . . . .	138
9.7	Anexo 7: Distribución de valores del parámetro de Mears . . . . .	140
9.8	Anexo 8: Mapas de calor de mediciones DRIFTS en estado transiente . . . . .	141
9.9	Anexo 9: Señales FTIR luego del cambio $\text{He} \rightarrow \text{CO}_2/\text{Ar}$ . . . . .	143
9.10	Anexo 10: Evolución de las señales FTIR para $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2 - 0.30$ . . . . .	144
9.11	Anexo 11: Señales FTIR y $m/z$ en escala logarítmica . . . . .	145
9.12	Anexo 12: Espectros FTIR luego de la adsorción de metanol . . . . .	146



# Listado de figuras

1.1	Secuencias de pasos elementales para la síntesis de metanol a partir de CO <sub>2</sub> . Figura extraída de Fehr et al., 2022. Copyright 2022 Wiley. . . . .	6
1.2	Producción de metanol. Imagen extraída de de Oliveira Campos et al., 2021. Copyright 2022 Royal Society of Chemistry. . . . .	7
1.3	Comparación de los mecanismos de activación de H <sub>2</sub> O y CO <sub>2</sub> sobre catalizadores Cu, CeO <sub>x</sub> y CeO <sub>x</sub> /Cu. Imagen extraída de Bu et al., 2016. Copyright 2016 American Chemical Society. . . . .	11
2.1	Ejemplos de resultados obtenidos mediante análisis de Reducción con Temperatura Programada y Difracción de Rayos X. Imágenes extraídas de Chang et al., 2017. . . . .	26
2.2	Generación de radiación difusa en una muestra de catalizador. Figura extraída de Armaroli et al., 2004. . . . .	29
2.3	Respuestas obtenidas luego del cambio isotópico en análisis SSITKA. Figuras extraídas de Shannon and Goodwin Jr, 1995. . . . .	31
3.1	Esquema del sistema de medición experimental ubicado en el instituto IKFT, Karlsruhe Institute of Technology . . . . .	37
3.2	Conversión de equilibrio en función de la temperatura. A: 8 bar, B: 30 bar, C: 50 bar. Condiciones de alimentación corresponden a las indicadas en la tabla 3.2. . . . .	42
4.1	Imágenes TEM representativas. (1) CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> -0.15, (2) CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> -0.30, (3) CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> -0.45 y (4) CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> -0.60. . . . .	53

4.2	Curvas de H <sub>2</sub> -TPR obtenidas para los catalizadores CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> . 30 mL <sub>STP</sub> /min, 10% vol. H <sub>2</sub> /Ar, 5°C/min. . . . .	55
4.3	Difractogramas XRD obtenidos para los catalizadores CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> . Cuadrado: cobre metálico (Cu <sup>0</sup> ), diamante: CeO <sub>2</sub> , todas las demás señales asociadas con anatasa o rutilo. . . . .	57
4.4	Adsorción de CO a -160°C y bajas y altas presiones parciales de CO para catalizadores CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> . . . . .	59
4.5	Imágenes TEM representativas. (1) CuCeO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> -0.15, (2) CuCeO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> -0.30, (3) CuCeO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> -0.45 y (4) CuCeO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> -0.60. . . . .	60
4.6	Curvas de H <sub>2</sub> -TPR obtenidas para los catalizadores CuCeO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> . 30 mL <sub>STP</sub> /min, 10% vol. H <sub>2</sub> /Ar, 5°C/min. . . . .	62
4.7	Difractogramas XRD obtenidos para los catalizadores CuCeO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> . Cuadrado: cobre metálico (Cu <sup>0</sup> ). . . . .	63
4.8	Adsorción de CO a -160°C, bajas y altas presiones parciales de CO para catalizadores CuCeO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> . . . . .	64
5.1	Conversión de CO <sub>2</sub> y selectividad hacia metanol en función de la temperatura para los catalizadores CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> . P = 8 bar, 20 mL <sub>STP</sub> /min, 25% vol. CO <sub>2</sub> /75% vol. H <sub>2</sub> . . . . .	67
5.2	Arrhenius plot para las muestras CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> . P = 8 bar, 20 mL <sub>STP</sub> /min, 25% vol. CO <sub>2</sub> /75% vol. H <sub>2</sub> . . . . .	67
5.3	Energías de activación aparentes para la formación de metanol y monóxido de carbono. P = 8 bar, 20 mL <sub>STP</sub> /min 25% vol. CO <sub>2</sub> /75 % vol. H <sub>2</sub> . . . . .	69
5.4	Orden aparente respecto de CO <sub>2</sub> en función de la temperatura. P = 30 bar, 150 mL <sub>STP</sub> /min. . . . .	72
5.5	Orden aparente respecto de H <sub>2</sub> en función de la temperatura. P = 30 bar. . . . .	72
5.6	Efecto de la alimentación de CO en la velocidad de formación de metanol en función de la temperatura. P = 30 bar, 150 mL <sub>STP</sub> /min. . . . .	74

5.7	Conversión de CO <sub>2</sub> y selectividad hacia metanol en función de la temperatura para los catalizadores CuCeO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> . P = 8 bar, 20 mL <sub>STP</sub> /min, 25% vol. CO <sub>2</sub> /75% vol. H <sub>2</sub> . . . . .	75
5.8	Arrhenius plot para las muestras CuCeO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> . P = 8 bar, 20 mL <sub>STP</sub> /min, 25% vol. CO <sub>2</sub> /75% vol. H <sub>2</sub> . . . . .	76
5.9	Energías de activación aparentes para la formación de metanol y monóxido de carbono. P = 8 bar, 20 mL <sub>STP</sub> /min 25% vol. CO <sub>2</sub> /75 % vol. H <sub>2</sub> . . . . .	77
5.10	TOF para metanol y monóxido de carbono. T = 260°C, P = 8 bar, 20 mL <sub>STP</sub> /min, 25% vol. CO <sub>2</sub> /75% vol. H <sub>2</sub> . . . . .	78
5.11	Arrhenius plot para distintos catalizadores soportados en TiO <sub>2</sub> y SiO <sub>2</sub> . P = 8 bar, 20 mL <sub>STP</sub> /min, 25% vol. CO <sub>2</sub> /75% vol. H <sub>2</sub> . . . . .	79
5.12	Efecto cinético de isótopos (KIE = r <sub>H<sub>2</sub></sub> /r <sub>D<sub>2</sub></sub> ) y de la velocidad espacial en las velocidades de reacción. T = 240°C, P = 8 bar, 25% vol. CO <sub>2</sub> /75% vol. H <sub>2</sub> . . . . .	80
6.1	Evolución de los espectros FTIR luego del cambio 60%H <sub>2</sub> /20%CO <sub>2</sub> /20%Ar → 60%H <sub>2</sub> /20%He/20%Ar para CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> - 0.60. T = 240°C, P = 6 bar, 25 mL <sub>STP</sub> /min. . . . .	84
6.2	Evolución de las señales FTIR y del espectrómetro de masa luego del cambio 60%H <sub>2</sub> /20%He/20%Ar → 60%H <sub>2</sub> /20%CO <sub>2</sub> /20%Ar para CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> - 0.60. T = 240°C, P = 6 bar, 25 mL <sub>STP</sub> /min. . . . .	86
6.3	Evolución de los espectros FTIR luego del cambio 60%H <sub>2</sub> /20%CO <sub>2</sub> /20%Ar → 60%H <sub>2</sub> /20%He/20%Ar para CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> - 0.15. T = 240°C, P = 6 bar, 25 mL <sub>STP</sub> /min. . . . .	89
6.4	Evolución de las señales FTIR y del espectrómetro de masa luego del cambio 60%H <sub>2</sub> /20%He/20%Ar → 60%H <sub>2</sub> /20%CO <sub>2</sub> /20%Ar para CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> - 0.15. T = 240°C, P = 6 bar, 25 mL <sub>STP</sub> /min. . . . .	90
6.5	Comparación entre los espectros FTIR en estado estacionario en la región 2500 - 3000 cm <sup>-1</sup> luego del cambio 60%H <sub>2</sub> /20%CO <sub>2</sub> /20%Ar → 60%H <sub>2</sub> /20%He/20%Ar para todos los catalizadores evaluados. T = 240°C, P = 6 bar, 25 mL <sub>STP</sub> /min. . . . .	91

6.6	Comparación entre los espectros FTIR en estado estacionario en la región 1200 - 1700 $\text{cm}^{-1}$ luego del cambio 60% $\text{H}_2$ /20% $\text{CO}_2$ /20%Ar $\longrightarrow$ 60% $\text{H}_2$ /20%He/20%Ar para todos los catalizadores evaluados. T = 240°C, P = 6 bar, 25 mL <sub>STP</sub> /min. . . . .	92
6.7	Evolución de los espectros FTIR en la región 2500 - 3000 $\text{cm}^{-1}$ luego del cambio 60% $\text{H}_2$ /20% $\text{CO}_2$ /20%Ar $\longrightarrow$ 60% $\text{H}_2$ /20%He/20%Ar para CuCeO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> - 0.60 (izquierda) y CuCeO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> - 0.15 (derecha). T = 240°C, P = 6 bar, 25 mL <sub>STP</sub> /min. . . . .	93
6.8	Evolución de los espectros FTIR en la región 1200 - 1700 $\text{cm}^{-1}$ luego del cambio 60% $\text{H}_2$ /20% $\text{CO}_2$ /20%Ar $\longrightarrow$ 60% $\text{H}_2$ /20%He/20%Ar para CuCeO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> - 0.60 (izquierda) y CuCeO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> - 0.15 (derecha). T = 240°C, P = 6 bar, 25 mL <sub>STP</sub> /min. . . . .	94
6.9	Comparación entre estados estacionarios de los espectros FTIR en la región 2500 - 3000 $\text{cm}^{-1}$ luego del cambio 60% $\text{H}_2$ /20% $\text{CO}_2$ /20%Ar $\longrightarrow$ 60%D <sub>2</sub> /20% $\text{CO}_2$ /20%Ar para CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> - 0.60. T = 240°C, P = 6 bar, 25 mL <sub>STP</sub> /min. . . . .	96
6.10	Comparación entre estados estacionarios de los espectros FTIR en la región 2000 - 2500 $\text{cm}^{-1}$ luego del cambio 60% $\text{H}_2$ /20% $\text{CO}_2$ /20%Ar $\longrightarrow$ 60%D <sub>2</sub> /20% $\text{CO}_2$ /20%Ar para CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> - 0.60. T = 240°C, P = 6 bar, 25 mL <sub>STP</sub> /min. . . . .	97
6.11	Comparación entre estados estacionarios de los espectros FTIR en la región 1200 - 1700 $\text{cm}^{-1}$ luego del cambio 60% $\text{H}_2$ /20% $\text{CO}_2$ /20%Ar $\longrightarrow$ 60%D <sub>2</sub> /20% $\text{CO}_2$ /20%Ar para CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> - 0.60. T = 240°C, P = 6 bar, 25 mL <sub>STP</sub> /min. . . . .	98
6.12	Evolución de las señales FTIR de formiatos deuterados e hidrogenados. T = 240°C, P = 6 bar, 25 mL <sub>STP</sub> /min 20% $\text{CO}_2$ /60% $\text{H}_2$ . . . . .	98
6.13	Evolución de los espectros FTIR luego del cambio 3% $\text{CH}_3\text{OH}$ /97%Ar $\longrightarrow$ 60%D <sub>2</sub> /20% $\text{CO}_2$ /20%Ar para CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> - 0.45. T = 240°C, P = 1 bar, 25 mL <sub>STP</sub> /min. . . . .	100
6.14	Evolución de los espectros FTIR luego del cambio 60%D <sub>2</sub> /20% $\text{CO}_2$ /20%Ar $\longrightarrow$ 3% $\text{CH}_3\text{OH}$ /97%Ar para CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> - 0.45. T = 240°C, P = 1 bar, 25 mL <sub>STP</sub> /min. . . . .	101

6.15	Evolución temporal de las señales FTIR de formiatos hidrogenados y deuterados luego del cambio 60%D <sub>2</sub> /20%CO <sub>2</sub> /20%Ar → 3%CH <sub>3</sub> OH/97%Ar sobre CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> - 0.45. T = 240°C, P = 1 bar, 25 mL <sub>STP</sub> /min. . . . .	103
6.16	Señales normalizadas en el espectrómetro de masa para la muestra CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> - 0.60 luego del cambio <sup>12</sup> CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> → <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> /He. T = 220°C, P = 2 bar, 20 mL <sub>STP</sub> /min. . . . .	104
6.17	Señales normalizadas en el espectrómetro de masa para la muestra CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> - 0.15 luego del cambio <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> /He → <sup>12</sup> CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> . T = 220°C, P = 2 bar, 20 mL <sub>STP</sub> /min. . . . .	105
6.18	Señales normalizadas en el espectrómetro de masa para la muestra Cu/TiO <sub>2</sub> luego del cambio <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> /He → <sup>12</sup> CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> . T = 220°C, P = 2 bar, 20 mL <sub>STP</sub> /min. . . . .	107
6.19	Comparación entre estados estacionarios bajo las distintas condiciones de reacción en los experimentos SSITKA para CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> - 0.60. T = 220°C, P = 2 bar, 20 mL <sub>STP</sub> /min. . . . .	109
6.20	Evolución de las señales FTIR y del espectrómetro de masa luego del cambio <sup>12</sup> CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> → <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> /He para CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> - 0.60. T = 220°C, P = 2 bar, 20 mL <sub>STP</sub> /min. . . . .	110
7.1	Gráfico de paridad de las velocidades de formación de metanol y CO evaluadas experimentalmente a 30 bar y calculadas a partir del modelo cinético derivado en este trabajo. . . . .	117
9.1	Conversión y selectividad en función de la temperatura para las muestras CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> . P = 30 bar, 150 mL <sub>STP</sub> , 15% CO <sub>2</sub> /45% H <sub>2</sub> /40% N <sub>2</sub> . . . . .	130
9.2	Arrhenius plot para las muestras CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> . P = 30 bar, 150 mL <sub>STP</sub> , 15% CO <sub>2</sub> /45% H <sub>2</sub> /40% N <sub>2</sub> . . . . .	130
9.3	TOF para metanol y monóxido de carbono. T = 280°C, P = 30 bar, 150 mL <sub>STP</sub> , 15% CO <sub>2</sub> /45% H <sub>2</sub> /40% N <sub>2</sub> . . . . .	131

9.4	Evolución de los espectros FTIR en la región 2000 - 2500 $\text{cm}^{-1}$ luego del cambio 60% $\text{H}_2$ /20% $\text{CO}_2$ /20%Ar $\rightarrow$ 60% $\text{H}_2$ /20%He/20%Ar para $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ - 0.60 (derecha) y 0.15 (izquierda). T = 240°C, P = 6 bar, 25 $\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ . . . . .	135
9.5	Evolución de los espectros FTIR en la región 2000 - 2500 $\text{cm}^{-1}$ luego del cambio 60% $\text{H}_2$ /20% $\text{CO}_2$ /20%Ar $\rightarrow$ 60% $\text{H}_2$ /20%He/20%Ar para $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ - 0.30. T = 240°C, P = 6 bar, 25 $\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ . . . . .	135
9.6	Distribución de tamaño de partículas para $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ y $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$ . . . . .	138
9.7	Distribución de valores del parámetro de Mears para limitaciones de transferencia de calor interpartícula. Catalizadores $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ , 30 y 50 bar. . . . .	140
9.8	Evolución de las señales FTIR luego del cambio 60% $\text{H}_2$ /20% $\text{CO}_2$ /20%Ar $\rightarrow$ 60% $\text{H}_2$ /20%He/20%Ar para $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ - 0.60. Imagen generada automáticamente por Series, Omnic. . . . .	141
9.9	Evolución de las señales FTIR luego del cambio 60% $\text{H}_2$ /20% $\text{CO}_2$ /20%Ar $\rightarrow$ 60% $\text{H}_2$ /20%He/20%Ar para $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ - 0.15. Imagen generada automáticamente por Series, Omnic. . . . .	141
9.10	Evolución de las señales FTIR luego del cambio 60% $\text{H}_2$ /20% $\text{CO}_2$ /20%Ar $\rightarrow$ 60% $\text{D}_2$ /20% $\text{CO}_2$ /20%Ar. Imagen generada automáticamente por Series, Omnic. . . . .	142
9.11	Evolución de las señales FTIR luego del cambio He $\rightarrow$ 50% $\text{CO}_2$ /50% Ar para $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ - 0.60. T = 240°C, P = 6 bar, 25 $\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ . . . . .	143
9.12	Evolución de los espectros FTIR en las regiones 1200 - 1700 $\text{cm}^{-1}$ (izquierda) y 2500 - 3000 $\text{cm}^{-1}$ (derecha) luego del cambio 60% $\text{H}_2$ /20% $\text{CO}_2$ /20%Ar $\rightarrow$ 60% $\text{H}_2$ /20%He/20%Ar para $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ - 0.30. T = 240°C, P = 6 bar, 25 $\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ . . . . .	144
9.13	Evolución de las señales FTIR y del espectrómetro de masa luego del cambio 60% $\text{H}_2$ /20%He/20%Ar $\rightarrow$ 60% $\text{H}_2$ /20% $\text{CO}_2$ /20%Ar para $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ - 0.30. T = 240°C, P = 6 bar, 25 $\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ . . . . .	144
9.14	Evolución de las señales FTIR y $m/z$ luego del cambio He/ $\text{H}_2$ /Ar $\rightarrow$ $\text{CO}_2$ / $\text{H}_2$ /Ar en escala logarítmica. T = 240°C, P = 6 bar, 25 $\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ . . . . .	145
9.15	Comparación de las señales FTIR en la región 1200 - 1700 $\text{cm}^{-1}$ . T = 240°C, P = 1 bar, 25 $\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ . . . . .	146

# Listado de tablas

2.1	Constantes de equilibrio (G. Graaf et al., 1988) . . . . .	21
3.1	Catalizadores preparados . . . . .	38
3.2	Experimentos realizados para cada muestra. . . . .	39
3.3	Programación de experimentos para cada muestra . . . . .	40
4.1	Propiedades de los catalizadores $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ . . . . .	54
4.2	Propiedades de los catalizadores $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$ . . . . .	61
5.1	Comparación de la velocidad de formación metanol respecto de información bibliográfica . . . . .	70
6.1	Velocidad de hidrogenación de formiatos y metoxilos luego del cambio $20\%\text{CO}_2/60\%\text{H}_2/20\%\text{Ar} \rightarrow 20\%\text{He}/60\%\text{H}_2/20\%\text{Ar}$ . $T = 240^\circ\text{C}$ , $P = 6$ bar, $25 \text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ . . . . .	95
6.2	Velocidades de decaimiento y crecimiento de señales FTIR bajo experimentos transitorios. $T = 240^\circ\text{C}$ , $P = 6$ bar, $25 \text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ $20\% \text{ CO}_2/60\% \text{ H}_2$ . . . . .	99
6.3	Parámetros determinados a partir del análisis SSITKA . . . . .	106
7.1	Órdenes aparentes determinados experimentalmente en función de la temperatura y el contenido de $\text{CeO}_2$ . $P = 30$ bar, $150 \text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ . . . . .	116
9.1	Parámetros de la ecuación (2.16) (G. H. Graaf and Winkelman, 2016) . . . . .	129
9.2	Propiedades críticas y factores acéntricos (Løvik, 2001) . . . . .	129
9.3	Coefficientes de interacción binaria $k_{ij}$ (Løvik, 2001) . . . . .	129
9.4	Posición de especies en espectroscopia IR . . . . .	132

# Nomenclatura

## Letras griegas

$\nu$	Viscosidad cinemática	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$\omega$	Factor acéntrico	—
$\phi$	Coefficiente de fugacidad	—
$\rho$	Densidad	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

## Subíndices

$c$	Propiedad crítica	—
$i$	Especie $i$ en la mezcla	—
$j$	Especie $j$ en la mezcla	—
$o$	Salida del reactor	—
$Obs$	Propiedad observada experimentalmente	—
$R$	Propiedad reducida	—

## Símbolos

$\Delta H_{rx}$	Entalpía de reacción	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\dot{n}$	Flujo molar	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
$\tilde{v}$	Volumen molar	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
$a$	Constante de interacción	—
$b$	Covolumen	$\text{m}^3$
$D$	Coefficiente de difusión binaria	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$d_p$	Diámetro de partícula	$\text{m}$
$E_A$	Energía de activación	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$f$	Fugacidad	$\text{bar}$
$h_f$	Coefficiente de transferencia de calor	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$



$K$	Constante de equilibrio	—
$k$	Conductividad térmica	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
$k_{ij}$	Coefficiente de interacción binaria	—
$L$	Longitud del reactor	m
$P$	Presión	bar
$R$	Constante universal de los gases	$bar \cdot m^3 \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$r$	Velocidad de reacción	$mol \cdot kg_{cat}^{-1} \cdot s^{-1}$
$T$	Temperatura	$^{\circ}C$
$u$	Velocidad del fluido en los poros	$m \cdot s^{-1}$
$W$	Masa de catalizador	kg
$X$	Conversión	—
$y$	Fracción molar	—
$Z$	Factor de compresibilidad	—

### Grupos adimensionales

Bo	Número de Bodenstein	—
MM	Masa molar	$g \cdot mol^{-1}$
Nu	Número de Nusselt	—
Pe	Número de Peclet	—
Pr	Número de Prandtl	—
Re <sub>p</sub>	Número de Reynolds en los poros	—
Sc	Número de Schmidt	—

### General

DFT	Teoría del funcional de densidad	—
DME	Dimetil-éter	—
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson	—
LPG	Gas licuado de petróleo	—
MARI	Especie más abundante en superficie	—
MeOH	Metanol	—
r-WGSR	Reverse Water Gas Shift Reaction	—
RDS	Paso cinéticamente relevante	—

SRK	Soave-Redlich-Kwong	—
STP	Presión y temperatura estándar	—
ToS	Tiempo de reacción	—
<b>Superíndices</b>		
$\nu$	Coefficiente estequiométrico	—

# Capítulo 1

## Introducción

A continuación, se presenta una breve introducción y la revisión bibliográfica asociada con el estado del arte de la síntesis de metanol a partir de  $\text{CO}_2$  sobre catalizadores de cobre promovidos por óxido de cerio, utilizando diferentes soportes.

---

En un escenario de cambio climático desafiante, la producción de metanol juega un rol cada vez más relevante. Actualmente, a partir de él se obtienen productos químicos de mayor valor agregado, como ácido acético y formaldehído, o bien puede ser transformado a combustibles mediante los procesos denominados *methanol to fuel*. Metil-tert-butil éter (MTBE), dimetil eter (DME) y biodiesel son ejemplos de compuestos que se pueden sintetizar a partir de metanol y que podrían reemplazar en un futuro a aquellos combustibles convencionales obtenidos desde fuentes fósiles como el petróleo. Por otro lado, en los últimos años se ha experimentado un auge de investigaciones y desarrollos tecnológicos orientados a la captura y utilización de CO<sub>2</sub> atmosférico y residual de otras industrias, por ejemplo, para la producción de metanol. Si esto se combina con la implementación de hidrógeno verde, obtenido mediante electrólisis de agua, el resultado es un producto cuya huella de carbono es muy baja y que puede ser utilizado directamente en la producción de químicos, energía o bien como carrier de hidrógeno. En efecto, debido a que la reacción de síntesis de metanol es reversible, muchos estudios lo han considerado como un candidato plausible para almacenar y transportar H<sub>2</sub> en lo que se cataloga como almacenamiento químico (Behrens, 2015). De esta forma, se haría uso de la logística instalada actualmente para los combustibles convencionales, resultando en una importante reducción de costos.

En la actualidad, el metanol se produce mayoritariamente a partir de gas de síntesis, una mezcla de CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> que se obtiene usualmente desde fuentes fósiles (LPG, gas natural) sobre un catalizador CuZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La ausencia de CO en la alimentación al reactor al utilizar CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> como reactivos resulta en la modificación de las condiciones de reacción y la aparición de nuevos productos mayoritarios como agua y monóxido de carbono, que pueden ocasionar la desactivación del catalizador y la disminución de la selectividad hacia metanol. Así, con el propósito de hacer frente a estas problemáticas, es necesario el estudio y diseño racional de nuevos catalizadores que sean altamente activos para la síntesis de metanol a partir de CO<sub>2</sub>, lo suficientemente robustos para hacer frente a la producción de agua y que puedan trabajar a temperaturas menores a aquellas utilizadas actualmente en la industria con el propósito de incrementar la eficiencia del proceso. El efecto promotor de agregar óxidos-metálicos en los catalizadores de cobre ha sido ampliamente estudiado,

---

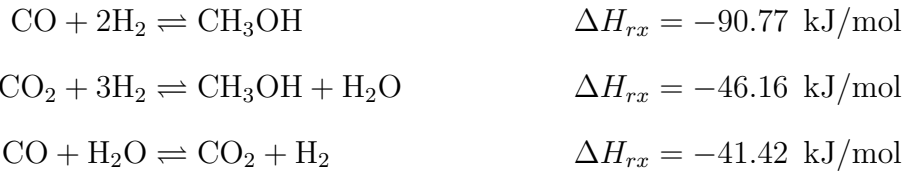
sobre todo aquellos con  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{ZnO}$  (Wild et al., 2021, Zhu et al., 2020, Behrens, 2015). Las mejoras se observan en la mayoría de los casos en términos de actividad y dispersión de la fase metálica. En contraste, no existe suficiente información, más allá de simulaciones teóricas y estudios experimentales esporádicos acerca de catalizadores promovidos por tierras raras como cerio y lantano (Graciani et al., 2014, Rodriguez et al., 2015, Zhu et al., 2020).

En relación con los catalizadores de cobre promovidos por  $\text{CeO}_2$ , Graciani et al., 2014, Rodriguez et al., 2015 y Senanayake et al., 2016 han estudiado la síntesis de metanol desde puntos de vista experimental y teórico mediante análisis DFT de la superficie  $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ , en lo que se conoce como configuración invertida. En el caso de Graciani et al., 2014, el autor propone una secuencia de pasos elementales en concordancia con sus observaciones, según la cual el metanol se formaría directamente sobre sitios interfaciales generados luego del añadido de  $\text{CeO}_2$ . En contraste, Zhu et al., 2020 llevan a cabo estudios experimentales a partir de los cuales concluyen que la utilización de  $\text{CeO}_2$  no tendría impacto alguno en la síntesis de metanol a partir de  $\text{CO}_2$ , y que el mecanismo de reacción ocurriría en la superficie del cobre a través de la hidrogenación de formiatos. De esta forma, tanto el efecto promotor, el sitio activo y el mecanismo de reacción continúan generando argumentos y conclusiones contrapuestas, por lo que mayores análisis se requieren en este respecto.

En este trabajo, se llevaron a cabo análisis de caracterizaciones, estudios cinéticos, espectro - cinéticos e isotópicos sobre catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$  y  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$  con distintos contenidos de  $\text{CeO}_2$ . El objetivo fue comprender en detalle el sitio activo de la reacción, el rol del  $\text{CeO}_2$  como promotor y del  $\text{TiO}_2$  como soporte, así como de esclarecer el mecanismo de reacción. En particular, se realizaron estudios  $\text{H}_2$  - TPR, XRD, TEM, medición de KIE, efecto de la velocidad espacial GHSV, *operando* - DRIFTS y SSITKA - DRIFTS/MS. De esta forma, se evaluó el comportamiento de los catalizadores en diferentes dimensiones, combinando información obtenida bajo operación de un reactor de lecho empacado en régimen diferencial con caracterizaciones mecanísticas a nivel molecular.

## 1.1. Síntesis de metanol a escala industrial

Actualmente, el metanol se produce a escala industrial a partir de gas de síntesis, una mezcla de CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> obtenida a partir de hidrocarburos gaseosos mediante el proceso de reformado de vapor. Otra alternativa es generar metanol a partir de hidrógeno azul, producido desde gas natural y, por lo tanto con una huella de carbono menos relevante. Así, en la mayoría de las plantas productoras de metanol el proceso es no renovable debido al origen de las materias primas que se utilizan. La reacción se lleva a cabo en un reactor con varios lechos empacados entre los cuales se alimenta parte de la corriente inicial, con el fin de enfriar el flujo al interior del reactor en una configuración quench o, en su defecto, se dispone de intercambiadores de calor entre cada lecho (Stoica et al., 2015). Otra configuración implementada es la de un reactor compuesto de varios tubos paralelos entre los cuales circula un refrigerante en contracorriente, como en un intercambiador de calor de tubos y carcasa. El catalizador que se utiliza en la actualidad a escala industrial es CuZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con contenido de cobre cercano al 60 wt%, sobre el que se llevan a cabo 3 reacciones principales:



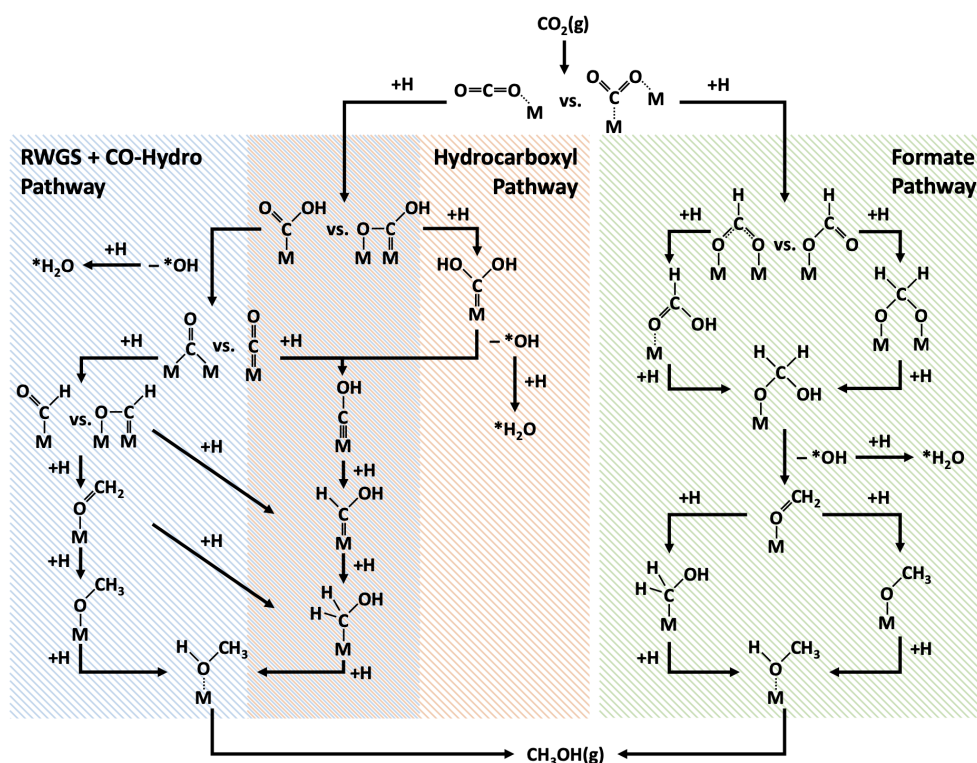
Las dos primeras corresponden a las hidrogenaciones de CO y CO<sub>2</sub> respectivamente, reacciones reversibles, altamente exotérmicas y que exhiben reducción de volumen. Así, se favorecen termodinámicamente a temperaturas bajas y presiones altas. La tercera de ellas es la water gas shift (WGSR), una reacción exotérmica que ocurre en paralelo a las mencionadas anteriormente, en la que CO y H<sub>2</sub>O reaccionan para formar dióxido de carbono e hidrógeno. Usualmente, las condiciones de operación fluctúan entre 50-100 bar y 200-300°C (Waugh, 1992), en las que además se ha demostrado una promoción al co-alimentar CO<sub>2</sub> a la mezcla de reacción. Cuando el metanol se produce exclusivamente a partir de la hidrogenación de CO<sub>2</sub>, ocurre la r-WGSR y los productos CO y CH<sub>3</sub>OH compiten por los mismos reactivos.

## 1.2. Mecanismos de reacción y modelos cinéticos

El mecanismo de reacción para la síntesis de metanol a partir de  $\text{CO}_2$ , e incluso a partir de las comúnmente utilizadas mezclas  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , continúa siendo fuente de discusión y controversia entre la comunidad científica. Además, es necesario considerar que bajo condiciones de operación industriales, cerca del equilibrio termodinámico, la formación de  $\text{CH}_3\text{OH}$  compete con la WGSR (o r-WGSR en el caso de la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ ). Así, los mecanismos de reacción que sean capaces de describir de manera aproximada el comportamiento de los catalizadores deben considerar por lo menos 2 secuencias de pasos elementales diferentes y, como tal, al menos dos expresiones cinéticas. La correcta comprensión del mecanismo de reacción y el consecuente modelo cinético son importantes para el diseño racional de catalizadores que sean capaces de competir en un mercado en el que se busca maximizar la conversión y selectividad en los reactores, minimizar los costos de inversión y operación (i.e. equipos de menor tamaño, menor cantidad de reactivos, temperaturas de operación más bajas, presiones menores) y que empleen soluciones tecnológicas que permitan combatir el cambio climático.

Indudablemente, el catalizador para el cual se dispone de mayor cantidad de información es  $\text{CuZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , utilizado sistemáticamente a escala industrial en plantas de síntesis de metanol. Los primeros en proponer un modelo para las reacciones sobre estos catalizadores fueron G. Graaf et al., 1988 quienes afirman que estas se llevarían a cabo sobre un único sitio activo mediante formiatos ( $\text{HCOO}^-$ ) para la generación de metanol y carboxilos ( $\text{COOH}$ ) para la formación de  $\text{CO}_2$  a través de la WGSR. Otros autores continuaron con la idea inicial (Bussche and Froment, 1996) pero con modificaciones a la cobertura de sitios y el paso cinéticamente relevante de las reacciones. Slotboom et al., 2020 comparan diferentes modelos cinéticos recopilados en la literatura y los evalúan en términos de la bondad del ajuste de datos experimentales y, a partir de ellos, derivan un modelo propio utilizando un enfoque semi-empírico. de Oliveira Campos et al., 2021 van un paso más allá y plantean un modelo microcinético basado en la secuencia de pasos elementales determinada a partir de análisis DTF. Los autores derivan posteriormente un modelo macrocinético capaz de

ajustar datos experimentales de manera satisfactoria (Lacerda de Oliveira Campos et al., 2021). De esta forma, desarrollan todo el espectro de análisis mecanísticos, desde la mecánica cuántica fundamental hasta lo experimental. A partir de sus resultados, proponen que la hidrogenación de CO ocurriría a través de formilos (HCO) y la de CO<sub>2</sub> ocurriría mediante formiatos, mientras que la WGSR se llevaría a cabo asistida por agua, en concordancia con lo propuesto en trabajos anteriores (Studt et al., 2014, Studt et al., 2015). No se han reportado estudios de semejante extensión para catalizadores promovidos por CeO<sub>2</sub>, menos aún sobre muestras promovidas y soportados por TiO<sub>2</sub> como las de este trabajo. Un resumen de algunas de las secuencias de pasos elementales posibles para la síntesis de metanol a partir de CO<sub>2</sub> se presenta en la figura 1.1.



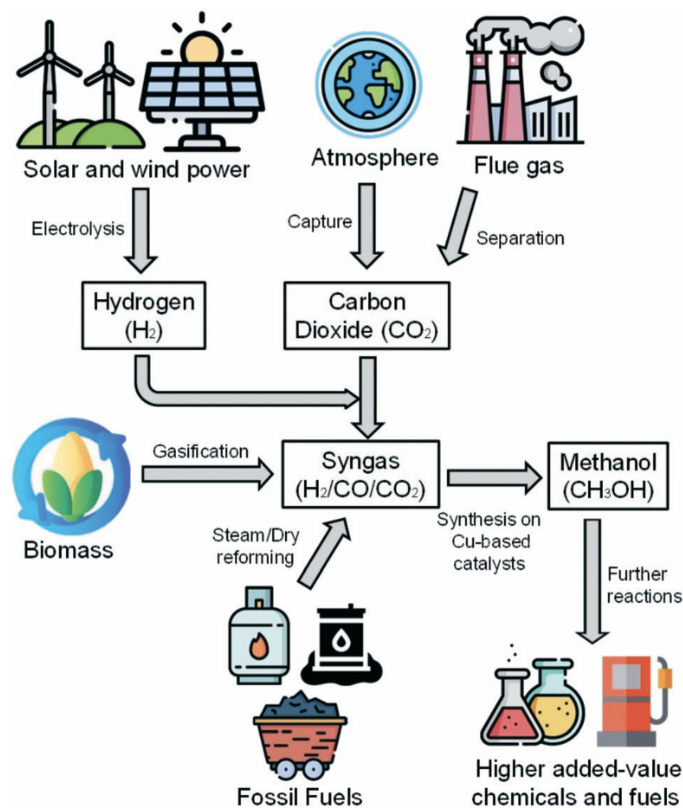
**Figura 1.1:** Secuencias de pasos elementales para la síntesis de metanol a partir de CO<sub>2</sub>. Figura extraída de Fehr et al., 2022. Copyright 2022 Wiley.

Mientras la gran mayoría de autores se inclinan por la ruta a través de formiatos (Slotboom et al., 2020), otros proponen que el mecanismo r-WGSR + CO hydro predominaría (Graciani et al., 2014) o que la secuencia de pasos elementales dependería de las condiciones de reacción y la concentración de promotor sobre las muestras.



### 1.3. Catalizadores de cobre promovidos

Se han llevado a cabo diversos estudios experimentales y teóricos relacionados con la síntesis de metanol, utilizando catalizadores alternativos al empleado actualmente en la industria. Snider et al., 2019 observó un efecto sinérgico en los catalizadores bimetálicos In-Pd para la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  hacia metanol. Esto fue comprobado por Rui et al., 2017 al analizar el efecto promotor del Pd en la formación de vacancias de oxígeno y, de acuerdo con el mecanismo que proponen, en la cinética de la reacción. Un resumen de los avances y discusiones acerca de esta clase de catalizadores se presenta en J. Wang et al., 2021. En la misma línea, Ban et al., 2014 presentaron resultados que reflejan el efecto promotor en la reacción de metanol a partir de  $\text{CO}_2$  al agregar lantano a catalizadores de  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$ . A su vez, estos últimos han sido objeto de extensos estudios a nivel molecular, cinético, mecanístico e incluso piloto (Lacerda de Oliveira Campos et al., 2021, de Oliveira Campos et al., 2021).



**Figura 1.2:** Producción de metanol. Imagen extraída de de Oliveira Campos et al., 2021.

Copyright 2022 Royal Society of Chemistry.

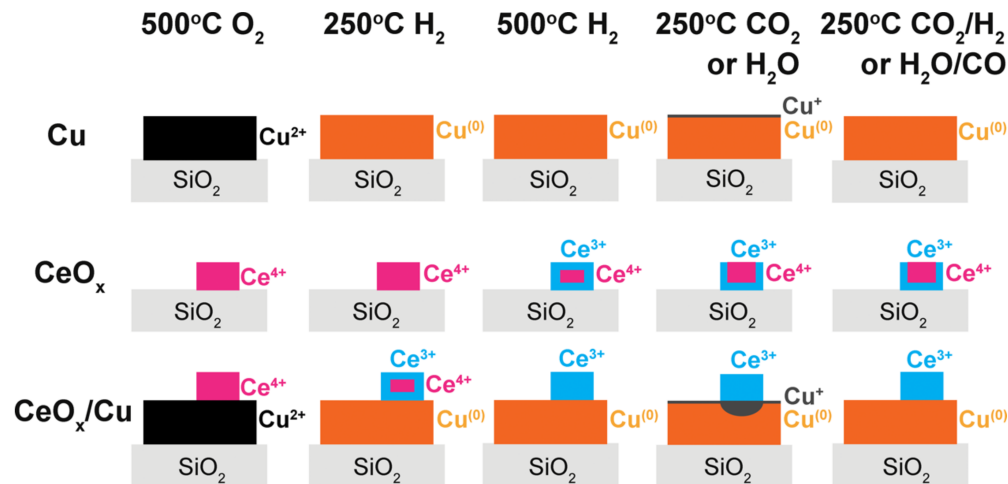
Por otro lado, los catalizadores de Cu promovidos por  $\text{CeO}_2$  han arrojado interesantes resultados. Zhu et al., 2020, mediante el estudio de  $\text{Cu/CeO}_2$ , mostraron que el Ce juega un rol fundamental en la dispersión de cobre en superficie debido a la fuerte interacción que existiría entre ellos. En cuanto al mecanismo de reacción, en contraste con lo observado para otros catalizadores bimetálicos (Snider et al., 2019), no se observó una correlación clara entre la longitud de la interfaz Cu-Ce y la actividad hacia metanol y se concluyó que la hidrogenación de dióxido de carbono ocurriría preferentemente en la superficie de cobre mientras que los sitios interfaciales permanecerían bloqueados por carbonatos formados a partir de  $\text{CO}_2$ . De esta forma, los autores concluyeron que los catalizadores  $\text{Cu/CeO}_2$  se comportarían como  $\text{Cu/SiO}_2$ . Posteriormente, en su trabajo de 2021, Zhu et al., 2021 estudiaron catalizadores  $\text{Cu/CeO}_2$  promovidos por  $\text{ZnO}$ . Desde un punto de vista cinético, se constató un incremento en la actividad catalítica al añadir óxido de zinc y se propuso que este se deposita en forma de pequeñas partículas sobre el cobre, tal y como ocurre para el catalizador industrial, y que el  $\text{CO}_2$  reaccionaría preferentemente en los sitios interfaciales Cu-Zn, en desmedro de los Cu-Ce. Sin embargo, no se comenta acerca del efecto del  $\text{CeO}_2$  más allá de la formación de vacancias de oxígeno, la dispersión del cobre y la adsorción de  $\text{CO}_2$  para formar carbonatos. Zabilskiy et al., 2021 por su parte vuelven a remarcar la alta dispersión de cobre en sus catalizadores  $\text{CuCeO}_2/\text{ZrO}_2$  y propusieron, de manera análoga a Snider et al. para In-Pd, que el dióxido de carbono se adsorbe y reacciona en la interfaz Cu-Zr. En este caso, la hipótesis se diferencia de la de Zhu et al. en que el  $\text{ZrO}_2$  formaría parte del soporte sobre el que se encuentra el cobre en vez de tratarse de partículas que decoran el Cu superficial.

Los trabajos de Zhu et al. representan una corriente de pensamiento en torno al mecanismo de reacción para la formación de metanol sobre  $\text{Cu/CeO}_2$ . En contraste, Graciani et al., 2014 llevaron a cabo un estudio teórico basado en análisis DFT y concluyeron, en contraste con los resultados anteriores, que la interfaz Cu-Ce sería un potencial sitio activo de la reacción. Los autores argumentan que en esta zona el cerio es altamente dinámico y reactivo, y alterna su estado de oxidación entre +3 y +4. Por otro lado, se infirió que el intermediario más probable involucrado en el paso cinéticamente relevante es el carboxilato ( $\text{CO}_2^-$ ), en contraste con otros estudios mencionados hasta aquí que afirman que el formiato ( $\text{HCOO}^-$ )

cumpliría ese rol. Si bien se obtuvo información relativa a los catalizadores de Cu/CeO<sub>2</sub>, los resultados no son concluyentes respecto del rol promotor del TiO<sub>2</sub> como soporte y solo se mencionó que hay un efecto positivo en la cinética y que la estructura del catalizador permanece inalterable. Behrens, 2014 afirma que el trabajo realizado por Graciani et al. es relevante debido a que a partir de él se evidencian similitudes entre los comportamientos de Cu/CeO<sub>2</sub> y Cu/ZnO. En efecto, el autor constata que en ambos casos se observa que el cobre por si solo exhibe una actividad menor en comparación con la presencia de promotor, que la naturaleza reducible del CeO<sub>2</sub> o ZnO juegan un rol relevante en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> y que las mejoras evidenciadas estarían relacionadas con el carácter dinámico de los sitios activos que se originan en la interfaz entre metal y óxido. No obstante, Behrens, 2014 critica las conclusiones de Graciani et al. debido a que estas se habrían obtenido bajo un análisis DFT muy específico, poco representativo del comportamiento real del catalizador. En la misma línea del trabajo realizado por Graciani et al., 2014, se han llevado a cabo estudios teóricos que han permitido obtener información relevante para el estudio del efecto promotor de óxidos metálicos en la síntesis de metanol. Sharma et al., 2021 analizaron el efecto de utilizar TiO<sub>2</sub> como soporte para el Cu y observaron un incremento importante en la actividad catalítica asociada a la interfaz entre el metal y el soporte que, según los autores, podría actuar como sitio de fuerte adsorción de los intermediarios de reacción y facilitar la activación de CO<sub>2</sub>. Además, se mencionó que, si bien la ruta de síntesis de metanol mediante formiatos se favorece cinética y termodinámicamente, la inestabilidad de uno de los intermediarios en superficie hace que se reduzca el rendimiento de la reacción. Así, en concordancia con lo indicado por Graciani et al., los autores propusieron que el metanol se formaría primero a través del CO producido mediante la r-WGSR, para luego reaccionar mediante hidrogenaciones sucesivas hacia CH<sub>3</sub>OH. Esta hipótesis respecto del mecanismo de reacción ha sido nuevamente propuesta por J. Zhang et al., 2022. Por otro lado, Senanayake et al., 2016 estudiaron catalizadores de CeO<sub>2</sub>/Cu y observaron que la actividad catalítica crece de manera importante a medida que el contenido de CeO<sub>2</sub> aumenta pero, una vez que la superficie de Cu queda completamente cubierta por el promotor, la velocidad de formación de metanol se hace cero. De aquí se dedujo que la reacción ocurriría en la interfaz entre el óxido y el metal. Los resultados mostraron además que hay un estado del catalizador con alta concentración

de iones  $\text{Ce}^{3+}$  que son capaces de estabilizar especies carboxilato, formadas a partir de  $\text{CO}_2$  adsorbido en superficie y reconocidas por varios autores como los intermediarios de reacción en desmedro del formiato. A medida que el contenido de  $\text{CeO}_2$  aumentaba, se constató que el film de óxido perdía defectos, afectando la interacción con el Cu y la formación del estado de oxidación preferente 3+ para resultar en 4+. Estas conclusiones también fueron expuestas por Rodriguez et al., 2015. En contraste, W. Wang et al., 2020 proponen que la formación del estado de oxidación  $\text{Ce}^{3+}$  está acompañado de la formación de vacancias de oxígeno en superficie y sugieren que la adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre el catalizador ocurre en forma de carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) sobre estas vacancias. Luego, estos formarían formiatos bi y monodentados que actuarían como intermediarios de reacción clave para la síntesis de metanol.

Por otro lado, A. Chen et al., 2019 analizan en detalle la estructura de catalizadores Cu/ $\text{CeO}_2$  para la WGSR. Concluyen, a partir de diferentes análisis, que el Cu se depositaría sobre las imperfecciones del  $\text{CeO}_2$ , en especial sobre aquellas de tipo escalón, y que la forma y tamaño de las partículas de metal quedaría determinada por la fuerte interacción entre Cu y soporte. De igual manera que para estudios anteriores, se vuelve a constatar un efecto sinérgico dado por los átomos de  $\text{Ce}^{3+}$ . En este caso, los autores proponen que se forma un enlace del tipo  $\text{Cu}^+-\text{O}_v-\text{Ce}^{3+}$  en la interfaz metal-soporte, donde  $\text{O}_v$  representa las vacancias de oxígeno, y que este enlace sería activo para la WGSR permitiendo la adsorción de CO en el  $\text{Cu}^+$  y de agua en el  $\text{Ce}^{3+}$ . Estas conclusiones se replican en el trabajo de Bu et al., 2016 quienes además plantean una analogía para la r-WGSR en la que el  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$  se adsorberían sobre el  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Cu}^+$  respectivamente. De la misma forma concluyen que el rol del Cu en los catalizadores es el de mantener al cerio en su forma reducida y que el sitio activo sería la interfaz entre ambas especies, resultando en el siguiente ciclo catalítico: (i) Las partículas de CuO se reducen fácilmente en una atmósfera de  $\text{H}_2$ , (ii) consecuentemente se reduce el  $\text{CeO}_2$ , generando vacancias de oxígeno, (iii) el  $\text{CO}_2$  se adsorbe y reacciona sobre el  $\text{Ce}^{3+}$ , oxidando este último hacia  $\text{Ce}^{4+}$  y (iv) el Cu se reduce formando  $\text{Cu}^+$  y manteniendo al Ce en su estado reducido (III) (figura 1.3).



**Figura 1.3:** Comparación de los mecanismos de activación de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> sobre catalizadores Cu, CeO<sub>x</sub> y CeO<sub>x</sub>/Cu. Imagen extraída de Bu et al., 2016. Copyright 2016 American Chemical Society.

Por su parte van de Water et al., 2018 estudiaron catalizadores Cu/CeO<sub>2</sub> para la formación de metanol a partir de mezclas CO/H<sub>2</sub>. Los autores observan, en concordancia con otros estudios (Chinchen et al., 1987), que el CO<sub>2</sub> es la principal fuente de carbono para la síntesis de metanol. En concordancia con lo indicado por Chen et al, los autores fundamentan sus conclusiones en que los carbonilos serían más estables al encontrarse adsorbidos sobre Cu<sup>+</sup> (Bera et al., 2009) y a partir de ello afirman que la hidrogenación directa del CO en superficie sería el mecanismo de reacción predominante, en concordancia con Graciani et al., 2014. Finalmente, Chang et al., 2017 estudiaron más en detalle la velocidad de reacción, conversión y selectividad sobre catalizadores CuCeTiO<sub>2</sub>. El autor resume los beneficios de usar CeO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> como soporte en 3 puntos: favorecen la adsorción de CO<sub>2</sub> y disminuyen tanto el tamaño de los cristales de CuO como la temperatura de disociación de hidrógeno en superficie. A partir de lo expuesto en su trabajo, se concluye que existe un consenso entre los autores acerca de que el CeO<sub>2</sub> es capaz de mejorar significativamente la dispersión del cobre en superficie. Además, se observó que la presencia de Ti favorece la formación de vacancias de oxígeno y la reducción de CuO. Finalmente, se constató un importante incremento en la actividad de los catalizadores ternarios por lo que se concluyó que existe un efecto sinérgico al añadir TiO<sub>2</sub> y que este estaría asociado a la formación de mayor cantidad de sitios activos. No obstante, tanto la conversión de CO<sub>2</sub> como el rendimiento hacia metanol presentaron un

máximo para contenidos de Ce en torno al 40%. Por su parte, C.-S. Chen et al., 2020 reportan resultados asociados con la oxidación de CO en CuCe/TiO<sub>2</sub>. Proponen que el cobre se encontraría altamente disperso en la superficie y que estas pequeñas partículas podrían incorporarse a la estructura cristalina del soporte al generar una transferencia de electrones entre CuO y Ti<sup>3+</sup>, ocasionando la formación de Cu<sup>+</sup>. Además, sugieren que la baja concentración de CeO<sub>2</sub> resultaría en una elevada concentración de Ce<sup>3+</sup>, que el soporte TiO<sub>2</sub> juega un rol fundamental en el incremento de la dispersión y que, al encontrarse sobre SiO<sub>2</sub>, partículas más grandes de CuO se formarían en desmedro de sitios interfaciales Cu-Ce. Así, los autores resumen sus resultados en que existiría un efecto sinérgico que combinaría las ventajas del TiO<sub>2</sub> con las del CeO<sub>2</sub>, ocasionando una promoción de la oxidación de CO.

De cualquier forma, no existe un consenso entre los diferentes autores respecto del rol del CeO<sub>2</sub>, el sitio activo de la reacción y el mecanismo que siguen las especies. Existe aún entonces espacio para investigar y optimizar las propiedades de estos catalizadores.

## 1.4. Hipótesis

De acuerdo con las conclusiones presentadas en la literatura, las cuales se resumen en las secciones anteriores, se proponen las siguientes hipótesis para este estudio.

- La formación de metanol sobre  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$  ocurre siguiendo un mecanismo RWGS - hidrogenación de CO, mediante el cual el CO se genera en la interfaz entre cobre y  $\text{CeO}_2$  sin la asistencia de hidrógeno.
- La síntesis de metanol ocurre también a través de un segundo mecanismo, siguiendo la hidrogenación de formiatos adsorbidos en la superficie de Cu.
- El efecto promotor del  $\text{CeO}_2$ , en términos de actividad y selectividad, se relaciona con la concentración de  $\text{Ce}^{3+}$  y de vacancias de oxígeno, así como con el efecto que estas tendrían en la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  y favorecer la formación de metanol.

## 1.5. Objetivos

Con el propósito de dar respuesta a las hipótesis planteadas anteriormente, es necesario relacionar resultados experimentales, particularmente información espectro-cinética, con las propiedades estructurales de los catalizadores, de tal forma de esclarecer cual es la secuencia de pasos elementales que permiten la transformación de reactivos en productos. Mediante la comprensión del mecanismo de reacción se dispondrá de las herramientas para el diseño racional de catalizadores de cobre promovidos por  $\text{CeO}_2$  y su posterior escalamiento. Así, el objetivo general de esta tesis es **comprender, desde un punto de vista estructural y mecanístico, el comportamiento de los catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$  en la síntesis de metanol a partir de  $\text{CO}_2$** . En particular, se buscará cumplir con los siguientes objetivos específicos:

- Esclarecer el rol del  $\text{CeO}_2$  a nivel estructural como promotor de la síntesis de metanol a partir de  $\text{CO}_2$ .
- Estudiar el rol del  $\text{TiO}_2$  como soporte de los catalizadores promovidos por  $\text{CeO}_2$ , tanto en términos cinéticos como a nivel estructural.
- Proponer una secuencia de pasos elementales para la formación de metanol y monóxido de carbono sobre catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$  consistente con las observaciones experimentales.
- Derivar un modelo macrocinético que represente de manera satisfactoria el comportamiento del catalizador y cuyos parámetros permitan una correcta descripción del rol del  $\text{CeO}_2$  y el  $\text{TiO}_2$ .



# Capítulo 2

## Antecedentes teóricos

En las siguientes secciones, se presentan antecedentes teóricos relacionados con la síntesis de metanol, conceptos generales y específicos de catálisis, cinética y termodinámica, así como un análisis exhaustivo de los criterios a cumplir para la correcta medición de la velocidad de reacción generada por un catalizador.

## 2.1. Comportamiento de la fase gas

Con el fin de estudiar el comportamiento de la mezcla reactiva en fase gas utilizada para la síntesis de metanol, se dispone de la ecuación de estado cúbica Soave-Redlich-Kwong (SRK) (Redlich and Kwong, 1949). La correcta implementación de esta expresión es de vital importancia para el ajuste de datos experimentales a modelos cinéticos. Si bien existen autores que afirman que para la síntesis de metanol se puede asumir que la mezcla se comporta como un gas perfecto (Stoica et al., 2015), en este estudio se utilizaron las fugacidades para hacer frente a la incertidumbre generada por los catalizadores experimentales y las diferentes presiones de operación que se alejan del rango de idealidad. Redlich-Kwong-Soave proponen la siguiente ecuación de estado:

$$P = \frac{RT}{\tilde{v} - b} - \frac{a}{\tilde{v}(\tilde{v} + b)} \quad (2.1)$$

O bien, en términos del factor de compresibilidad como polinomio cúbico,

$$Z^3 - Z^2 + (A - B^2 - B)Z - AB = 0 \quad (2.2)$$

Mediante su aplicación, se pueden obtener propiedades de interés para el modelo de la reacción de síntesis de metanol, como la fugacidad de cada componente en mezcla o el factor de compresibilidad para cuantificar las desviaciones respecto del comportamiento ideal. En el caso de mezclas multicomponente, los valores de  $a$  y  $b$  en la ecuación (1) se pueden estimar asumiendo reglas de mezclado cuadrática y lineal para cada parámetro respectivamente. Así, para la fase gas, se tiene:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (2.3)$$

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (2.4)$$

Donde, los parámetros  $a_i$ ,  $b_i$  y  $k_{ij}$  refieren al parámetro de interacción de cada fluido puro, el covolumen y el parámetro de interacción binaria entre las especies  $i$  y  $j$  respectivamente.

Los dos primeros se calculan a partir de las propiedades críticas y factores acéntricos de cada compuesto, mientras que los  $k_{ij}$  se encuentran tabulados (Løvik, 2001). Finalmente, el coeficiente de fugacidad del  $i$ -ésimo componente en términos del factor de compresibilidad para la ecuación de estado RKS se expresa de acuerdo con la ecuación 2.5.

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln Z - B - \frac{A}{B} \left( \frac{2a^*}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left( 1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (2.5)$$

Donde, los valores de  $A$  y  $B$  se calculan a partir de  $a$  y  $b$  respectivamente según  $A = \frac{aP}{(RT)^2}$  y  $B = \frac{bP}{RT}$ . Los parámetros asociados con las especies puras se definen de acuerdo con las siguientes relaciones:

$$a_i = a_{c,i} \alpha_i \quad (2.6)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (2.7)$$

$$a_{c,i} = 0.42747 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}^2} \quad (2.8)$$

$$\alpha_i^{0.5} = 1 + m_i \left( 1 - \sqrt{T_{R,i}} \right) \quad (2.9)$$

$$m_i = 0.48508 + 1.55171 \omega_i - 0.15613 \omega_i^2 \quad (2.10)$$

$$a^* = \sum_j y_j a_{ij} \quad (2.11)$$

Finalmente, la fugacidad empleada en los modelos cinéticos se calcula a partir de la definición del coeficiente de fugacidad y se tiene  $\hat{f}_i = \hat{\phi}_i y_i P$ .

## 2.2. Modelos macrocinéticos

La velocidad de reacción se define como la cantidad de producto generado en un determinado tiempo, medida en moles o gramos, y depende de las concentraciones de las especies involucradas en la reacción así como de la temperatura a través de la constante cinética. Es específica para cada transformación que se lleva a cabo y usualmente se expresa en términos del volumen de reactor, la superficie o la masa de catalizador. Es posible medir cuan im-

portante es el impacto de cada especie en la velocidad mediante los órdenes de reacción. Así, si una especie posee un orden positivo, un incremento en su concentración resultará en un aumento de la velocidad de reacción. Si se le asocia un orden nulo, entonces su concentración no tiene impacto alguno y si el orden es negativo se observará una disminución en la velocidad toda vez que aumente la concentración. Además, por regla general, la velocidad de reacción incrementa de manera exponencial con la temperatura y esta última se relaciona con la constante cinética mediante la ecuación de Arrhenius (ecuación 2.12).

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (2.12)$$

La catálisis heterogénea, por su parte, ocurre mediante la adsorción de los reactivos desde una fase fluida, usualmente gaseosa, en la superficie sólida del catalizador. La adsorción de las especies ofrece un camino alternativo de menor energía para llevar a cabo la reacción y, por lo tanto, permite que esta suceda más rápido. Los productos formados en superficie son desorbidos de vuelta a la fase fluida (Chorkendorff and Niemantsverdriet, 2017). La adsorción y desorción de especies ocurren en, o están cercanas al equilibrio termodinámico y, por lo tanto, existe una constante de adsorción que las caracteriza. Así, en catálisis heterogénea, además de depender de las concentraciones y la temperatura, la velocidad de reacción también es función de estas constantes de adsorción. Este fenómeno es espontáneo y exotérmico, lo que hace posible que se facilite la reacción.

Tradicionalmente, los modelos cinéticos utilizados para describir la velocidad de reacciones químicas que ocurren mediante catálisis heterogénea se dividen en dos grandes categorías: los modelos microcinéticos, en los que se consideran todos los pasos que siguen las especies a lo largo de la reacción con sus respectivas constantes de equilibrio determinadas mediante análisis fundamentales como DFT, y los macrocinéticos. Estos últimos, más sencillos que los primeros, permiten aproximar adecuadamente la velocidad de reacción y, en procesos a mayor escala, considerar los efectos de las limitaciones de transporte mediante la incorporación de un término de eficiencia global. La derivación de modelos macrocinéticos pasa por la aplicación de simplificaciones inherentes a ellos, como por ejemplo:

- Considerar que, entre todos los pasos elementales que se llevan a cabo para transformar reactivos en productos, hay uno que ocurre más lento o que, equivalentemente, posee mayor energía de activación en términos comparativos. Esta reacción recibe el nombre de paso cinéticamente relevante, RDS por sus siglas en inglés, mientras que las demás se consideran en quasi-equilibrio termodinámico (QEA).
- Considerar que, entre todas las especies que se adsorben, muchas de ellas se desorben o reaccionan inmediatamente mientras que otras ocupan gran parte de la superficie constantemente. Estas últimas reciben la denominación de especies más abundantes en superficie, MARI por sus siglas en inglés, y usualmente se determinan por técnicas de caracterización experimental como espectroscopía FTIR.

Un ejemplo de este tipo de modelos, que considera todas las suposiciones presentadas anteriormente, es la expresión de velocidad del tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW):

$$r [\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] = \frac{(\text{término cinético})(\text{término termodinámico})}{(\text{término de adsorción o bloqueo de sitios})^n} \quad (2.13)$$

Aquí, el término cinético contiene constantes cinética y de equilibrio asociadas con la reacción directa del paso cinéticamente relevante (RDS) y de aquellos quasi equilibrados anteriores al RDS. Por otro lado, el término termodinámico se asocia con la cercanía al equilibrio termodinámico y su valor fluctúa entre 0 y 1, donde 0 refiere a que la reacción alcanzó esta condición. Finalmente, el término de adsorción corresponde al balance de sitios superficiales, en el que intervienen todos los intermediarios de reacción considerados como abundantes en superficie (MARI) y en el que  $n$  se relaciona con el número de especies involucradas en el paso cinéticamente relevante.

En resumen, el enfoque LHHW resulta en una expresión cinética que permite predecir el comportamiento de la reacción en presencia del catalizador, mediante la implementación de suposiciones como el paso cinéticamente relevante, reacciones elementales cuasiequilibradas y la definición de intermediarios abundantes en superficie (Motagamwala and Dumesic, 2020).

## 2.3. Constantes de equilibrio

En el estudio de reacciones reversibles como la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  y la r-WGSR es importante considerar que el avance queda limitado por el equilibrio termodinámico, descrito a su vez por la constante de equilibrio. Este estado se alcanza toda vez que se minimice la energía total del sistema y, en consecuencia, las velocidades de las reacciones directa e inversa se igualen. En esencia, la constante de equilibrio es única para cada reacción y se define como el producto de las actividades en el equilibrio de cada especie involucrada en la reacción, elevada a su respectivo coeficiente estequiométrico. Para sistemas en fase gas, la actividad se reemplaza por la fugacidad de cada especie y se obtiene:

$$K_j = \prod_i f_i^{\nu_j} \quad (2.14)$$

Así, la constante de equilibrio permite relacionar las concentraciones de cada especie una vez alcanzado el equilibrio termodinámico y, de acuerdo con el Principio de Le Châtelier, esta condición solo se puede modificar mediante cambios en la concentración de los componentes, la temperatura y la presión del sistema. En particular, la ecuación de Van't Hoff permite relacionar dos constantes de equilibrio a diferente temperatura toda vez que se disponga del cambio de entalpía (Chorkendorff and Niemantsverdriet, 2017).

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.15)$$

En términos generales, cuando se tiene una constante  $K_j \gg 1$ , se dice que el equilibrio está del lado de los productos o que se favorece la reacción directa, mientras que cuando  $K_j \ll 1$  el equilibrio está del lado de los reactivos y se favorece la reacción inversa. Para las reacciones de síntesis de metanol a partir de  $\text{CO}_2$  y r-WGSR, se tienen las siguientes dependencias de las constantes de equilibrio con la temperatura (tabla 2.1).

Estas expresiones fueron determinadas experimentalmente por G. Graaf et al., 1988, sin embargo otros autores (G. H. Graaf and Winkelman, 2016) han optimizado la estimación

**Tabla 2.1:** Constantes de equilibrio (G. Graaf et al., 1988)

Reacción	Constante de equilibrio
$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$\log(K_p) = -10.592 + \frac{3066}{T}$
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$\log(K_p) = 2.029 - \frac{2073}{T}$

de las constantes de equilibrio mediante el ajuste de los resultados provenientes de varias fuentes. Las expresiones obtenidas para estimar las constantes de equilibrio se presentan a continuación. Los parámetros se encuentran tabulados en la sección de Anexos.

$$\ln(K_p) = \frac{1}{RT} \left[ a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 + a_6T^5 + a_7T \ln(T) \right] \quad (2.16)$$

El concepto de equilibrio termodinámico es relevante en el estudio de catalizadores y debe tenerse en cuenta al momento de medir la cinética generada experimentalmente por estos.

## 2.4. Mediciones cinéticas

Existen diferentes factores que pueden afectar la velocidad de una reacción química. En un reactor convencional en el que se emplean catalizadores heterogéneos, las limitaciones de transporte de energía, materia y momentum generan gradientes de temperatura, concentración y presión que pueden resultar en la formación de puntos calientes en el catalizador, desactivación y menor conversión de la esperada (Froment et al., 1990). Por otro lado, reacciones químicas reversibles ocurrirán siempre limitadas por el equilibrio termodinámico, en cuyo punto la velocidad de reacción directa será igual a aquella de la reacción inversa (Fogler, 2010). Para estos sistemas reactivos, hay una conversión de equilibrio límite que la reacción puede alcanzar antes de que la velocidad neta sea cero. De esta forma, si lo que se busca en un reactor de laboratorio es medir la cinética de la reacción, sin la influencia de los fenómenos mencionados anteriormente, se debe asegurar que el régimen de operación sea el adecuado para registrar la actividad del catalizador, esto es:

- Genere conversiones bajas que permitan asegurar la lejanía respecto del equilibrio termodinámico o, equivalentemente, valores bajos del término de cercanía al equilibrio. De esta forma, la velocidad de la reacción inversa será baja respecto de la directa y su efecto en la velocidad neta, aquella que se mide en el laboratorio, será despreciable.
- Minimice gradientes interfaciales de concentración y temperatura y, además, que el régimen de flujo sea lo suficientemente turbulento para despreciar la dispersión axial en el reactor. Así, se logra que el único efecto apreciable en las mediciones sea la cinética de la reacción.

Toda vez que se cumplan las condiciones anteriores, la cinética medida en el reactor de laboratorio será la intrínseca de la reacción, es decir, la velocidad directa sin el efecto de ningún tipo de limitaciones y, en consecuencia, los datos serán los adecuados para conocer el comportamiento real del catalizador y la construcción y ajuste de un modelo cinético. Con el objetivo de cuantificar las desviaciones respecto del comportamiento diferencial y régimen cinético en el reactor se dispone de criterios que permiten discriminar a partir de los datos experimentales obtenidos si las condiciones anteriores se cumplen.

### 2.4.1. Flujo pistón

Para determinar si la dispersión axial en el reactor es despreciable y, por lo tanto, si se cumple la aproximación de flujo pistón, el número de Bodenstein (Bo) es de utilidad. Este se define como la razón entre los flujos difusivo y convectivo y para valores grandes, la dispersión axial puede despreciarse. En general, esto se cumple para  $Bo > 100$ . A continuación, se presentan las definiciones de este y otros grupos adimensionales (Fogler, 2010).

$$Bo = Pe \frac{L}{d_p} \quad (2.17)$$

Donde,  $L$  y  $d_p$  corresponden al largo del lecho y el diámetro medio de partículas respectivamente, y  $Pe$  corresponde al número de Peclet definido según:



$$\frac{1}{\text{Pe}} = \frac{0,3}{\text{Re}_p \text{Sc}} + \frac{0,5}{1 + \frac{3,8}{\text{Re}_p \text{Sc}}} \quad (2.18)$$

Aquí,  $\text{Re}_p$  y  $\text{Sc}$  corresponden a los números de Reynolds partícula y de Schmidt respectivamente. Para cada uno se tiene:

$$\text{Re}_p = \frac{ud_p}{\nu} \quad \text{Sc} = \frac{\nu}{D_{i,j}} \quad (2.19)$$

### 2.4.2. Limitaciones de transporte

A escala de planta piloto e industrial, las limitaciones de transferencia de calor y materia comienzan a desempeñar un rol dominante en las velocidades de reacciones llevadas a cabo mediante catálisis heterogénea. Froment et al., 1990 reportan que, de todas ellas, la transferencia de calor externa al pellet catalítico y la difusión interna a este son las que generan mayor impacto. La aparición de estos fenómenos a escala de laboratorio puede ser problemática debido a que la reacción química se va a llevar a cabo tan rápido como los fenómenos de transporte lo permitan. Así, si la difusión intrapartícula es muy lenta respecto de los demás fenómenos, se dice que esta limita la velocidad de reacción o que domina el proceso. Por otro lado, si la transferencia de calor externa es muy lenta, las mediciones pueden resultar en la aparición de puntos calientes en el lecho y, por lo tanto, en la desactivación del catalizador y la obtención de valores experimentales poco representativos del comportamiento real del catalizador. De esta forma, toda vez que se lleve a cabo un estudio cinético, es imperativo que las mediciones experimentales se realicen en ausencia de limitaciones de transporte. De lo contrario, la velocidad obtenida en el laboratorio no corresponderá al régimen cinético propiamente tal.

En cuanto a las limitaciones de transferencia de calor externas al pellet catalítico, Mears, 1971, propone el siguiente criterio para su evaluación. En efecto, la temperatura en el seno del fluido será aproximadamente la misma que aquella en la superficie del catalizador siempre y cuando se cumpla la siguiente relación:

$$\frac{(-\Delta H) r_{obs} \rho_b d_p}{2h_f T} < 0.15 \frac{RT}{E_a} \quad (2.20)$$

Aquí,  $h_f$  es el coeficiente de transferencia de calor externo al pellet catalítico y se estima a partir de la siguiente correlación para el número de Nusselt:

$$\text{Nu} = \frac{d_p h_f}{k} = 2 + 0.6 \cdot \text{Re}^{1/2} \text{Pr}^{1/2} \quad (2.21)$$

Donde,  $k$  corresponde a la conductividad térmica de la mezcla gaseosa que fluye alrededor del pellet y Pr es el número de Prandtl, definido en la ecuación (2.22).

$$\text{Pr} = \frac{c_{p,m} \mu_m}{\text{MM}_m \lambda_m} \quad (2.22)$$

### 2.4.3. Cercanía al equilibrio termodinámico

El último parámetro de interés para concluir respecto del régimen diferencial del reactor es la cercanía al equilibrio termodinámico  $\eta$ . Su valor permite discriminar cuan cerca de alcanzar el valor de equilibrio se encuentra el avance de la reacción y se define según la siguiente expresión:

$$\eta = \frac{1}{K_{eq}} \prod_i \hat{f}_i^{\nu_j} \quad (2.23)$$

Aquí, se observa que si los valores de las fugacidades en la productoria corresponden a los del equilibrio termodinámico, entonces el conjunto es igual a la constante de equilibrio y por lo tanto  $\eta = 1$ . Para estudios cinéticos se busca que el parámetro  $\eta$  tenga el menor valor posible, lo que representa una baja influencia de la reacción inversa en la velocidad neta medida en el laboratorio. Sin embargo, Wei and Iglesia, 2004 proponen corregir la velocidad según la cercanía al equilibrio de acuerdo con la siguiente expresión:

$$r_d = \frac{r_n}{1 - \eta} \quad (2.24)$$

Donde,  $r_d$  y  $r_n$  refieren a las velocidades directa y neta respectivamente. En el caso de la síntesis de metanol, y considerando únicamente la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  como fuente de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , hay dos reacciones que alcanzarán el equilibrio termodinámico.

## 2.5. Caracterización de catalizadores

### 2.5.1. Reducción con temperatura programada (TPR)

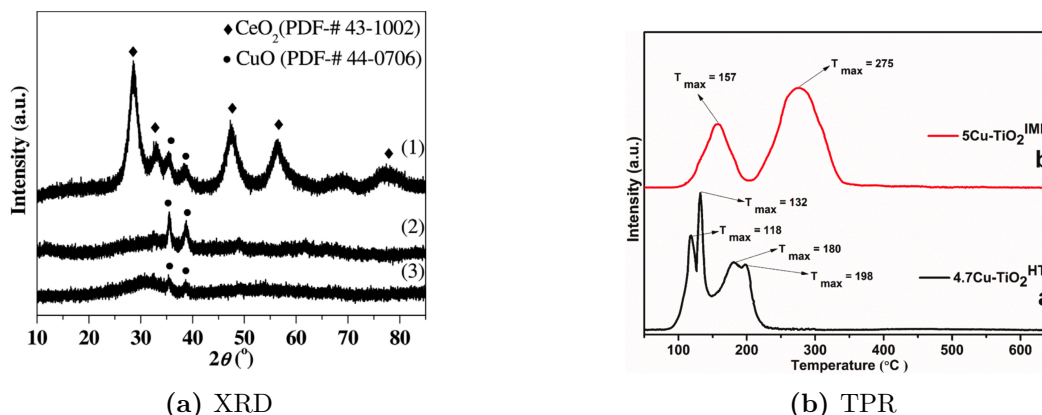
La reducción con temperatura programada consiste en una técnica en la cual el catalizador se pone en contacto con una atmósfera reductora a la vez que se aumenta la temperatura del sistema de manera lineal. Usualmente, la composición del gas de salida se mide utilizando un espectrómetro de masa (MS) o un detector TCD. TPR entrega información relevante acerca de la temperatura requerida para la reducción completa del catalizador, así como de la composición de la superficie de este. En una gráfica de TPR, el área bajo la curva representa el consumo total de agente reductor utilizado, usualmente expresado en moles de gas por mol de metal. Así, de acuerdo con esta información, se puede inferir acerca de la dispersión de la fase metálica en superficie y cuan reducidos se encuentran el metal y el soporte (Chorkendorff and Niemantsverdriet, 2017). A continuación, se presenta un ejemplo de gráfica obtenida mediante TPR (ver figura 2.1).

### 2.5.2. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X se utiliza para el estudio de la estructura cristalina del catalizador. A partir de la información entregada por la medición, se pueden identificar los distintos componentes de la estructura cristalina, obtener indicios acerca del tamaño de las partículas en la muestra y de las distintas fases formadas luego de la síntesis. En efecto, mediante la ecuación de Scherrer se relacionan el tamaño medio de los cristales con el ancho de la banda asociada a esta especie en el difractograma (Chorkendorff and Niemantsverdriet, 2017):

$$\langle L \rangle = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2.25)$$

Donde  $\langle L \rangle$ ,  $\lambda$ ,  $\beta$  y  $\theta$  corresponden al tamaño medio de los cristales, la longitud de onda de los rayos X, el ancho del pico asociado con el cristal y la posición angular del pico en el difractograma respectivamente. Por otro lado,  $K$  corresponde a un factor que puede ser igual a 1 ó 0.94 dependiendo de la forma de medición del ancho de los picos.



**Figura 2.1:** Ejemplos de resultados obtenidos mediante análisis de Reducción con Temperatura Programada y Difracción de Rayos X. Imágenes extraídas de Chang et al., 2017.

### 2.5.3. Microscopía por transmisión de electrones (TEM)

La microscopía por transmisión de electrones, TEM por sus siglas en inglés, es una técnica que permite observar y medir el tamaño y forma de partículas soportadas. En ella, parte de un haz de electrones dirigido hacia la muestra la atravesará sin alterar su energía mientras que la fracción restante sufrirá una disminución. Los cambios energéticos se registran y forman una imagen en dos dimensiones de la muestra estudiada, en la que muchas veces es posible distinguir entre soporte y partículas soportadas. La imagen obtenida se escala mediante óptica de electrones con el fin de conseguir una representación visible al ojo humano (Chorkendorff and Niemantsverdriet, 2017). A partir del correcto análisis de las imágenes obtenidas por TEM, y a través el uso de softwares apropiados, es posible estimar el tamaño medio de partículas de metal sobre el soporte. Así, toda vez que se disponga de información acerca del metal, se puede calcular la dispersión del catalizador asumiendo partículas esféricas mediante la siguiente ecuación:

$$D = 6 \frac{V_m}{a_m} \frac{1}{d_p} \quad (2.26)$$

Donde,  $V_m$  y  $a_m$  corresponden al volumen y área de un átomo de metal respectivamente y  $d_p$  es el diámetro de partícula medio medido desde las imágenes TEM.

## 2.6. Efecto cinético de isótopos (KIE)

El efecto cinético de isótopos, KIE por sus siglas en inglés, es un parámetro que permite cuantificar el efecto de un componente en la velocidad de formación de productos mediante la medición de la cinética generada por los catalizadores frente a mezclas reactivas en las que uno de los reactivos se cambia por su isótopo. Si se considera que las presiones parciales de los demás componentes permanecen inalterables, entonces el KIE queda definido de acuerdo con la siguiente expresión:

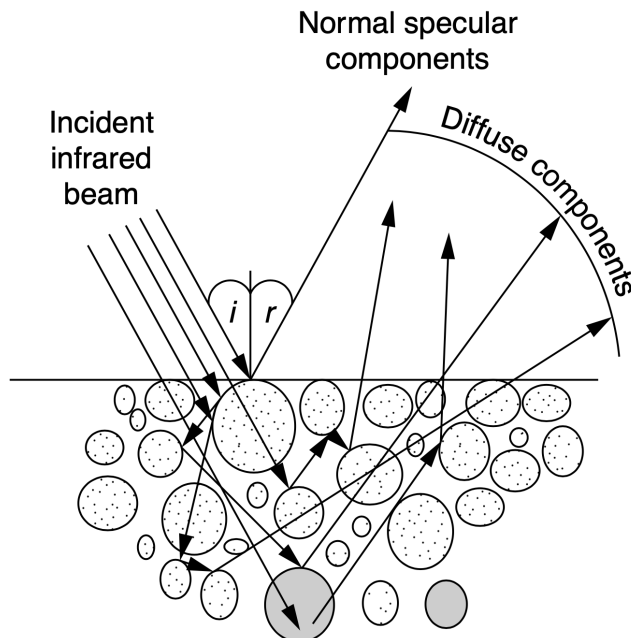
$$\text{KIE} = \frac{k_L}{k_H} \quad (2.27)$$

Donde  $k_L$  y  $k_H$  hacen referencia a las constantes cinéticas de las reacciones sin isótopo ( $L$ ) y con isótopo ( $H$ ). De esta forma, valores del KIE cercanos a 1 se asocian con un efecto leve del isótopo en la velocidad de reacción y, en consecuencia, se puede concluir que la especie intercambiada no forma parte de los enlaces que se activan. Esta técnica es de utilidad debido a que permite descartar qué pasos de una secuencia son candidatos a ser el RDS. En la relación con las secciones anteriores, debido a que las expresiones cinéticas consisten de además de balances de sitios y parámetros termodinámicos, la ecuación (2.27) es válida bajo condiciones muy específicas. De esta forma, en el caso de la síntesis de metanol, se calculó y analizó el KIE en términos de la razón de velocidades. El estudio del KIE luego de la medición con deuterio ( $D_2$ ) es de utilidad para discriminar si el metanol y el CO se forman siguiendo hidrogenaciones sucesivas como se ha propuesto en otros trabajos (Graciani et al., 2014) o para determinar cuál es el paso cinéticamente relevante en ambas reacciones.

## 2.7. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS)

Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy es una técnica utilizada en catálisis para la identificación de especies adsorbidas en superficie. El principio en el que se fundamenta es el mismo utilizado en la espectroscopia de rayos IR por transmisión y consiste en la absorción de ciertas longitudes de onda infrarroja por parte de los enlaces en las moléculas con las que la radiación se encuentra, resultando en vibraciones moleculares. Estas vibraciones se registran mediante un detector y se presentan en espectros infrarrojos capaces de entregar información acerca de las especies presentes en superficie. Usualmente se utiliza radiación infrarroja media, con longitud de onda entre  $400\text{ cm}^{-1}$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$  (Armaroli et al., 2004).

DRIFTS es capaz de arrojar las mismas señales y espectros que una medición por transmisión, con la ventaja que no es necesario formar delgadas pastillas de catalizador comprimido de manera mecánica. En efecto, en DRIFTS la muestra se posiciona en un pequeño reactor a través del cual se hace circular el gas de reacción. Además, se hace incidir un rayo IR directamente sobre el catalizador y la información reflejada por la muestra se recupera mediante espejos que dirigen la radiación directamente hacia el detector. Sin embargo, debido a que la radiación se refleja constantemente al interior de la muestra y luego se superpone a la señal especular, la calidad de los espectros obtenidos mediante DRIFTS no siempre poseen la misma intensidad que aquellos recogidos por transmisión (ver figura 2.2). De esta forma, la superposición con la radiación normal especular representa el principal inconveniente para DRIFTS en comparación con el método de transmisión y, por lo tanto, la preparación de la muestra y el montaje en la celda de medición juegan un papel fundamental en la medición. La correcta obtención de datos mediante DRIFTS depende de distintos factores, dentro de los que se encuentran: índice de refracción de la muestra, dimensión y cantidad de partículas, densidad del lecho, homogeneidad, concentración y coeficiente de absorción. Así, se prefieren tamaños de partícula menores a  $10\ \mu\text{m}$ , correspondiente a la longitud de onda media de la radiación IR y se busca que la superficie del lecho catalítico preparado sea lo más plana



**Figura 2.2:** Generación de radiación difusa en una muestra de catalizador. Figura extraída de Armaroli et al., 2004.

posible, con el propósito de reducir a un mínimo la reflexión normal especular. Por otro lado, la técnica no es capaz de entregar información cuantitativa de los intermediarios en superficie pero sí provee evidencia relevante acerca de la evolución en la intensidad de cada señal, directamente relacionado con la concentración de especies. Toda vez que se acople el uso de la celda DRIFTS con un espectrómetro de masa (MS), se podrá seguir el curso de la reacción y realizar mediciones cinéticas, al mismo tiempo que se detectan los intermediarios en superficie. Además, su implementación utilizando una celda de bajo volumen muerto permite la realización de experimentos en estado transiente.

## 2.8. Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis (SSITKA)

Con el propósito de abordar una de las limitaciones de DRIFTS (no es capaz de cuantificar por sí sola los intermediarios en superficie), se implementa la técnica SSITKA, mediante la cual se pueden estudiar 2 parámetros de interés para la caracterización *in situ*: tiempo de

residencia en superficie y cantidad de intermediarios. La técnica consiste en el cambio súbito de composición en el flujo de alimentación, reemplazando únicamente uno de los componentes por su isótopo, pero manteniendo todas las demás variables en estado estacionario. De esta forma, es de extrema relevancia que las presiones, temperaturas y caudales entre las líneas del sistema estén equilibradas y que la celda del equipo tenga un volumen muerto bajo, de tal forma que el efecto registrado mediante DRIFTS y a la salida de este sea exclusivamente aquel generado por el isótopo. Al momento de funcionar todos los equipos en paralelo y utilizar el cambio isotópico, la técnica recibe el nombre de DRIFTS/MS - SSITKA (Shannon and Goodwin Jr, 1995).

En el proceso de síntesis de metanol a partir de  $\text{CO}_2$  se utiliza  $^{13}\text{CO}_2$  como isótopo en desmedro del deuterio debido a que este último puede dar origen a distintos tipos de moléculas de metanol y su seguimiento mediante el MS se hace más complejo. Además, la reactividad del  $\text{D}_2$  es distinta de la del  $\text{H}_2$ , resultando en una modificación del estado estacionario del sistema. La técnica opera mediante el cambio súbito de composición de alimentación en un instante denominado  $t_0$ . Luego, se puede seguir el cambio en los intermediarios de reacción observados mediante DRIFTS y la velocidad de reacción a través del MS. Toda vez que se disponga de la velocidad de formación de un producto P sin isótopo ( $r_p(t)$ ), se puede estimar la cantidad, en moles, de intermediarios de reacción ( $N_p$ ) que conducen a este producto mediante la siguiente expresión:

$$N_p = \int_{t_0}^{\infty} r_p(t) dt \quad (2.28)$$

Donde, debido a que el proceso se lleva a cabo en estado estacionario,  $r_p = r_p(t) + r_p^*(t)$ , con  $r_p$  y  $r_p^*(t)$  correspondientes a las velocidades de formación del producto P en estado estacionario y a partir del isótopo, respectivamente. Así, dado a que la velocidad en estado estacionario se conoce de antemano mediante las mediciones cinéticas, solo es necesario medir el decaimiento de una de las velocidades, usualmente la del compuesto sin marcar, para obtener la otra. Por otro lado, se definen las respuestas transientes normalizadas  $F_p(t)$  como:

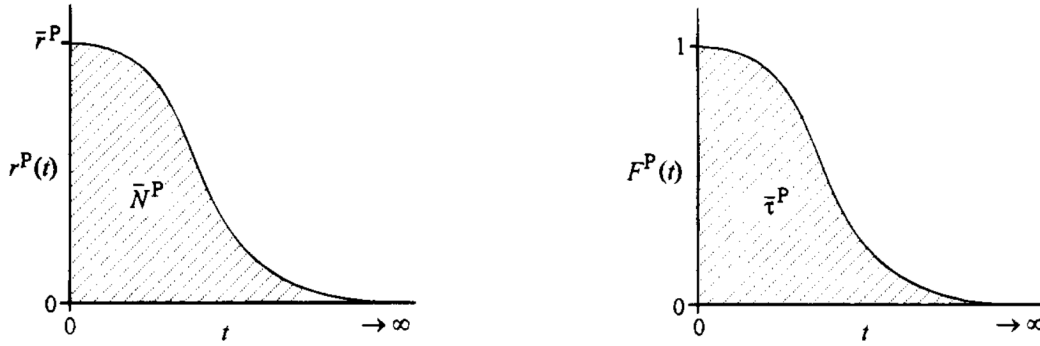
$$F_p(t) = \frac{r_p(t)}{r_p} \quad (2.29)$$



Donde, en directa relación con la expresión presentada para las velocidades en estado estacionario, se tiene  $F_p^*(t) = 1 - F_p(t)$ . A partir de ellas, es posible estimar el tiempo de residencia medio en superficie de los intermediarios de reacción que conducen al producto P ( $\tau_p$ ) a partir de la siguiente relación:

$$\tau_p = \int_{t_0}^{\infty} F_p(t) dt = \int_{t_0}^{\infty} \frac{r_p(t)}{r_p} dt = \frac{N_p}{r_p} \quad (2.30)$$

Reordenando la ecuación 2.30 se llega a que  $r_p = \frac{1}{\tau_p} N_p$ . De esta forma,  $\frac{1}{\tau_p}$  representa una constante cinética de pseudo primer orden y que, en consecuencia, se asocia con la TOF intrínseca de los intermediarios de reacción en superficie. Un ejemplo de respuestas típicas obtenidas mediante análisis SSITKA se presenta a continuación.



**Figura 2.3:** Respuestas obtenidas luego del cambio isotópico en análisis SSITKA. Figuras extraídas de Shannon and Goodwin Jr, 1995.

Por otro lado, es necesario corregir el tiempo de residencia estimado mediante SSITKA a través de la inyección de un trazador que permita estimar el tiempo asociado con el volumen muerto del reactor. Usualmente, este trazador es un gas inerte como Ar o He y la integración de su señal a la salida del reactor resulta en  $\tau_I$ , obteniéndose:

$$\tau_p = \tau_p^m - \tau_I \quad (2.31)$$

De aquí la importancia que la celda utilizada en el análisis SSITKA posea el menor volumen muerto posible, con el fin de reducir a un mínimo los errores de las mediciones registradas.

Shannon and Goodwin Jr, 1995 proponen en su trabajo una serie de mecanismos de reacción en los que se varía el número de sitios activos y el tipo de reacciones que se llevan a cabo. Finalmente, SSITKA presenta la desventaja que los tiempos de residencia que se miden se encuentran sujetos al error ocasionado por la readsorción de especies en superficie. Para hacer frente a esta incertidumbre, Shannon and Goodwin Jr, 1995 proponen realizar mediciones a diferentes velocidades especiales y extrapolar los resultados a tiempo de residencia cero. De esta forma, se obtiene un valor inicial sin la influencia de la readsorción de componentes.

# Capítulo 3

## Metodología

A continuación se presentan las metodologías utilizadas para las mediciones cinéticas, caracterizaciones y análisis por espectroscopia en las diferentes muestras de  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$  y  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$ . Se abordan conceptos relacionados con TPR, XRD, DRIFTS, SSITKA, y los distintos experimentos realizados en cada caso.

### 3.1. Síntesis de catalizadores

Se sintetizaron catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$  y  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$  por impregnación húmeda modificada empleando aditivos orgánicos bifuncionales con el fin de mejorar la dispersión del metal en la superficie del soporte. El primero en reportar resultados acerca de este método fue Soled et al., 2006, quienes utilizaron trietanolamina (TEA) como aditivo para mejorar la distribución de Ru sobre  $\text{SiO}_2$ . El objetivo era introducir un compuesto que pudiese interactuar tanto con el soporte como con el metal y, para este propósito, TEA es un buen candidato debido a que cae dentro de la categoría de especies que poseen funciones amina para formar enlaces con el metal, e hidroxilo o carboxilo para la interacción con el soporte.

Para los catalizadores de  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$  y  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$ , si bien se ha reportado con anterioridad acerca del efecto positivo del  $\text{CeO}_2$  en la dispersión del metal, se empleó la impregnación húmeda modificada de todas formas con el fin de asegurar la distribución homogénea del cobre. Se mantuvo constante la concentración de cobre en 6 wt.% y la masa de soporte en 5 g para todas las muestras. Así, se modificó únicamente el contenido de  $\text{CeO}_2$  de tal forma que la relación molar  $\frac{n_{\text{Ce}}}{n_{\text{Cu}}+n_{\text{Ce}}}$  variara entre 0 y 0.6. Finalmente, en concordancia con el método propuesto por Soled et al., se utilizó TEA como aditivo orgánico para la preparación de los catalizadores, en una relación molar con el contenido de metal igual a 1:2 (metal:TEA). En lo que sigue, los distintos catalizadores se identificarán como  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2 - \alpha$  y  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2 - \alpha$ , donde  $\alpha$  representa la fracción de  $\text{CeO}_2$ .

Se emplearon los siguientes reactivos para la síntesis de los catalizadores:

- Precursor de cobre: nitrato de cobre tri-hidratado,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Merck, CAS no. 10031-43-3, 99,5%)
- Precursor de cerio: nitrato de cerio hexahidratado,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck, CAS no. 10294-41-4, 98,5%)
- Soporte: óxido de titanio,  $\text{TiO}_2$  (Merck, CAS no. 13463-67-7, 99,0%)
- Soporte: óxido de sílice,  $\text{SiO}_2$  (Saint-Gobain Tipo: SS61138,  $231 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )

- Trietanol amina (TEA) (Merck, CAS no. 102-71-6, 99%)

Ambos nitratos se diluyeron en 100 mL de agua destilada manteniendo las proporciones molares indicadas anteriormente. Luego de agitar, se agregó el volumen correspondiente de aditivo TEA. La impregnación húmeda en el soporte se realizó al interior de un vaso de precipitado agitado en el que se añadió la mezcla de precursores y la masa correspondiente de  $\text{TiO}_2$  o  $\text{SiO}_2$ . Posteriormente, el agua se eliminó de la mezcla mediante evaporación en un rotavapor conectado a una bomba de vacío y un sistema de destilación, con temperatura de vapor de  $85^\circ\text{C}$ . La mezcla obtenida en forma de pasta húmeda se dejó secar en una estufa a  $65^\circ\text{C}$  por 24 horas. Posteriormente, se calcinaron las muestras en una mufla con aire estático a  $275^\circ\text{C}$  por 1 hora, manteniendo una rampa de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Con el fin de asegurar una calcinación homogénea, se dividió la muestra entre varios crisoles introducidos en simultáneo en la mufla.

Por otro lado, los equipos de medición descritos más adelante, utilizan partículas de catalizador con diámetros específicos:

- Para las mediciones a 30 y 50 bar se requiere de un diámetro entre 250 y 500  $\mu\text{m}$ . Se utilizó una prensa mecánica, proveniente de la compañía Datona<sup>®</sup>, a través de la cual cada catalizador se comprimió bajo 7 ton métricas de fuerza. Luego, la tableta obtenida se depositó en la parte superior de dos tamices de 500 y 250  $\mu\text{m}$ . Cada muestra se mantuvo en un agitador mecánico (tamizador vibratorio AS 200 digit, Retsch<sup>®</sup>) durante 5 minutos con amplitud de vibración de 2.2 mm. Este proceso se repitió todas las veces que fuese necesario hasta obtener 1 g de catalizador en el tamaño de partícula adecuado para el funcionamiento del reactor.
- Para las mediciones a 8 bar se requiere de un diámetro entre 108 y 380  $\mu\text{m}$ . Se utilizó una prensa mecánica y tamices para la obtención del tamaño de partícula adecuado.

Se sintetizaron catalizadores variando el contenido de promotor ( $\text{CeO}_2$ ) en ellos. Así, se modificó la cantidad de  $\text{CeO}_2$  añadida en cada caso de tal forma de obtener razones  $\frac{n\text{Ce}}{n\text{Ce}+n\text{Cu}}$  iguales a 0, 0.15, 0.30, 0.45 y 0.60.

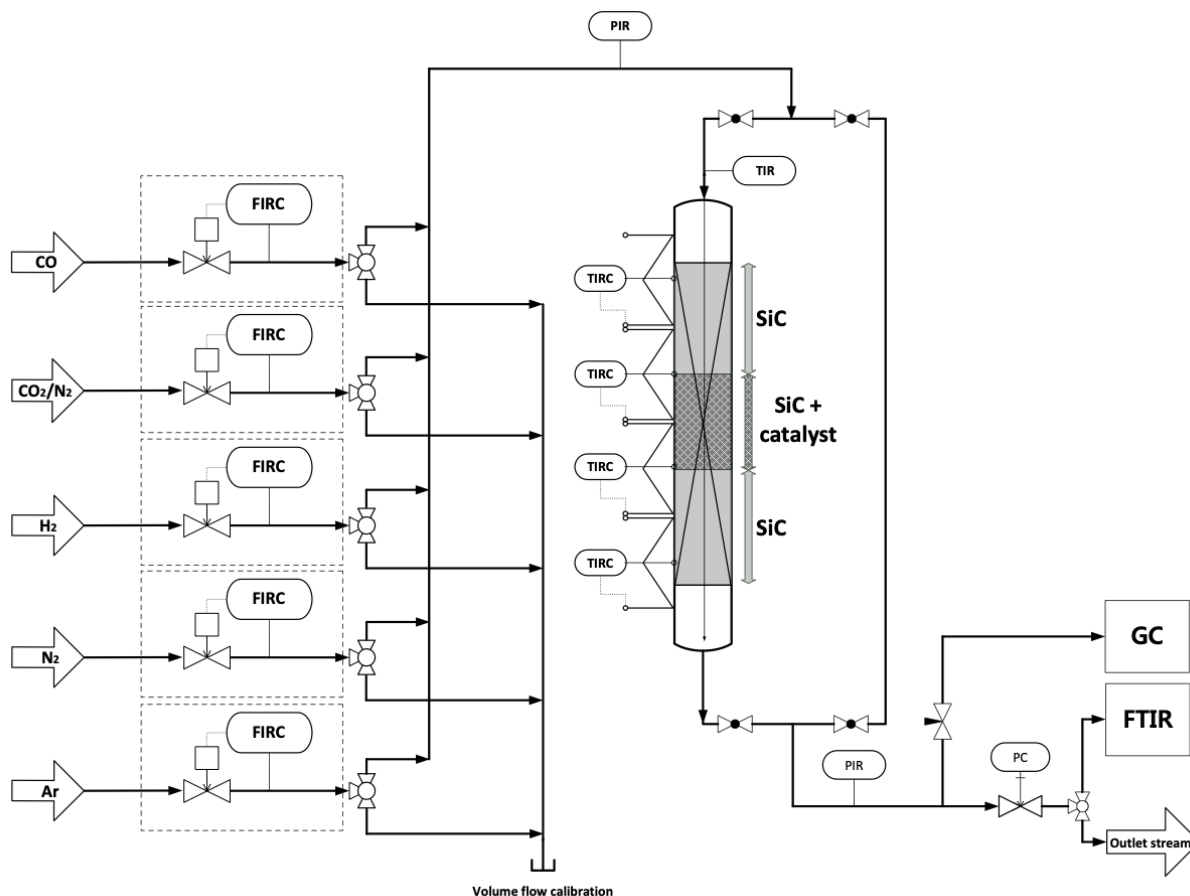
## 3.2. Mediciones cinéticas

### 3.2.1. Mediciones cinéticas a 30 y 50 bar

Las mediciones cinéticas a 30 y 50 bar se llevaron a cabo en un reactor de lecho empacado de laboratorio, ubicado en las instalaciones del Institute of Catalyst Research and Technology (IKFT) en el Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Alemania. Un diagrama de flujo del esquema experimental se presenta en la figura a continuación. El reactor consiste de un tubo de acero inoxidable 1.4571 (X6CrNiMoTi17-12-2) con diámetro interno de 12 mm y longitud total de 460 mm. El equipo, calefaccionado mediante 4 resistencias eléctricas (Horst GmbH), está diseñado para operar a temperaturas máximas de 370°C y presiones de hasta 150 bar. Todas las líneas y conexiones están calefaccionadas mediante resistencias eléctricas flexibles (Horst GmbH). Las líneas de descarga del reactor se mantienen siempre a una temperatura mínima de 180°C con el propósito de evitar condensación de agua. Para controlar la presión, se cuenta con una válvula de manipulación manual (Emerson Electric Co.) ubicada a la salida del sistema, justo antes de los analizadores de gases. El caudal se reguló mediante controladores de flujo másico (MFC, Bronkhorst High-Tech B.V.), usando modos de control proporcionales-integrales-derivativos (PID).

Para el análisis de la composición de la corriente de descarga, se empleó un espectrómetro IR (FTIR) CX4000 (Gasmeter Technologies). El equipo se encuentra equipado con un detector de Mercurio-Cadmio-Telururo (MCT) capaz de analizar hasta 50 gases diferentes en paralelo. Además, está programado para registrar una medición cada 20 segundos, por lo que permite seguir el curso de la reacción casi de manera instantánea e identificar oportunamente el estado estacionario de cada condición de operación. El principio de medición por espectroscopía IR ocurre a través de la excitación de los componentes de la mezcla gaseosa con dipolos diferentes de cero por medio de ondas electromagnéticas. Así, algunos compuestos no son visibles mediante esta técnica, como es el caso de  $H_2$  y  $N_2$ .

Los controladores de flujo másico siempre operaron en conexión con un software provisto por Bronkhorst High-Tech B.V., FlowDDE. Se utilizó Lab-box (HiTec Zang GmbH), para registrar las mediciones de presión, temperatura y controlar el sistema de calefacción del reactor



**Figura 3.1:** Esquema del sistema de medición experimental ubicado en el instituto IKFT, Karlsruhe Institute of Technology

en sus 4 zonas. Además, Lab-box posee una interfaz que permite programar experimentos en los que se modifiquen los flujos y temperaturas para que puedan ejecutarse sin supervisión.

Bajo estas condiciones y esquema experimental se estudiaron los catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ , sintetizados de acuerdo con la metodología presentada en la sección anterior, y se estudió la cinética generada por estos y el efecto de las presiones parciales de los reactivos en la velocidad de reacción. Antes de comenzar las mediciones experimentales, se ejecutaron las siguientes 2 etapas:

1. **Carga del catalizador:** Se montó la cama catalítica para cada experimento ubicando una sección de material inerte SiC en el tope y en el fondo (20 g y 40 g respectivamente) y el catalizador diluido en SiC en el medio. Se utilizó 1 g de catalizador en cada lecho.

2. **Reducción del catalizador:** Una vez realizados el montaje y la prueba de presión, se redujo el catalizador según el procedimiento descrito más adelante.

Se estudiaron los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2$  preparados según el método descrito en la sección 4.1, variando la razón molar de  $\frac{n_{\text{Ce}}}{n_{\text{Cu}+n_{\text{Ce}}}}$  como se indica en la tabla 3.1. Con el fin de asegurar una operación isotérmica en el reactor, se diluyó el catalizador con carburo de silicio (SiC) en una razón másica 1:2.

**Tabla 3.1:** Catalizadores preparados

$\frac{n_{\text{Ce}}}{n_{\text{Ce}+n_{\text{Cu}}}$ / -	Muestra $\text{TiO}_2$	Muestra $\text{SiO}_2$
0	Cu/ $\text{TiO}_2$	Cu/ $\text{SiO}_2$
0.15	CuCeO <sub>x</sub> / $\text{TiO}_2$ -0.15	CuCeO <sub>x</sub> / $\text{SiO}_2$ -0.15
0.30	CuCeO <sub>x</sub> / $\text{TiO}_2$ -0.30	CuCeO <sub>x</sub> / $\text{SiO}_2$ -0.30
0.45	CuCeO <sub>x</sub> / $\text{TiO}_2$ -0.45	CuCeO <sub>x</sub> / $\text{SiO}_2$ -0.45
0.60	CuCeO <sub>x</sub> / $\text{TiO}_2$ -0.60	CuCeO <sub>x</sub> / $\text{SiO}_2$ -0.60

Cada análisis se inició con la reducción *in situ* de las muestras. Para ello, se utilizó una corriente a presión atmosférica de  $\text{H}_2$  (Air Liquide 99,9999%) de 100 mL<sub>STP</sub>/min por cada gramo de catalizador. Se dispuso de una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta 365°C, y se mantuvo esta condición por 3 horas y media. Para cada muestra, se decidió llevar a cabo la reacción a diferentes presiones (30 y 50 bar), temperaturas (220, 240, 260 y 280°C) y concentraciones de reactivo, siendo la primera de estas variables la única que debió manipularse de manera manual, y la última de ellas la de estabilización más rápida. Así, se dispuso que por cada presión de operación se evaluaran 4 temperaturas diferentes y, por cada una de ellas, se analizaran 7 presiones parciales distintas. Todos los experimentos se ejecutaron con un flujo volumétrico total de 150 mL<sub>STP</sub>/min. La planificación de los experimentos se presenta a continuación en la tabla 3.2, en la que las presiones parciales se encuentran divididas por la presión total del sistema y, como tal, representan la fracción molar en la fase gas.



**Tabla 3.2:** Experimentos realizados para cada muestra.

P / bar	T / °C	$y_{\text{H}_2}$	$y_{\text{CO}_2}$	$y_{\text{N}_2}$
30, 50	220, 240, 260, 280	0.45	0.20	0.35
		0.45	0.15	0.40
		0.45	0.10	0.45
		0.45	0.05	0.50
		0.60	0.15	0.25
		0.50	0.15	0.35
		0.30	0.15	0.55

Se obtuvieron resultados de velocidades, conversiones y selectividades a diferentes condiciones de temperatura, presiones parciales, y presión total que permitieron estimar energías de activación aparentes, órdenes aparentes, constantes cinéticas, entre otros parámetros de interés. Todos los flujos molares y volumétricos se calcularon mediante el modelo de ecuación de estado RKS presentado en el capítulo de Antecedentes Teóricos con una función en MATLAB<sup>®</sup> desarrollada para este propósito (ver Anexo 5).

Para cada experimento presentado en la tabla 3.2, el tiempo de contacto de la muestra con la mezcla reactiva (ToS por sus siglas en inglés) fue de 1 hora, esto con el fin de asegurar el estado estacionario para las mediciones en cada condición. Luego de ello, los puntos seleccionados para el análisis fueron aquellos correspondientes a los últimos 10 minutos de medición. Finalmente, con el fin de medir la desactivación del catalizador, se registró un punto de referencia a 220°C, 30 bar y composición en proporción estequiométrica cada cierto tiempo. Estas mediciones fueron más frecuentes en las primeras pruebas debido a que, como es usual en catalizadores utilizados para síntesis de metanol, la desactivación es más rápida al inicio y, para ToS mayores, la actividad tiende asintóticamente a un valor constante. Todos los ensayos realizados para cada muestra se presentan en la tabla 3.2. Además, a partir de la tabla 3.3 se observa que aquellos experimentos a 30 bar fueron realizadas primero, seguidas por las de 50 bar. En suma, se ejecutaron un total de 280 mediciones.

**Tabla 3.3:** Programación de experimentos para cada muestra

30 / bar	50 / bar
220°C	220°C
Punto de referencia	240°C
240°C	260°C
Punto de referencia	280°C
260°C	Punto de referencia
Punto de referencia	
280°C	
Punto de referencia	

Finalmente, dadas las condiciones experimentales descritas anteriormente, se estudió el efecto de la alimentación de CO (99.99%, Air Liquide) a distintas temperaturas para la muestra  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2 - 0.60$ . Se modificó la razón  $\text{CO}/\text{CO}_x$  en la alimentación al reactor entre 0 y 0.45.

### 3.2.2. Mediciones cinéticas a 8 bar

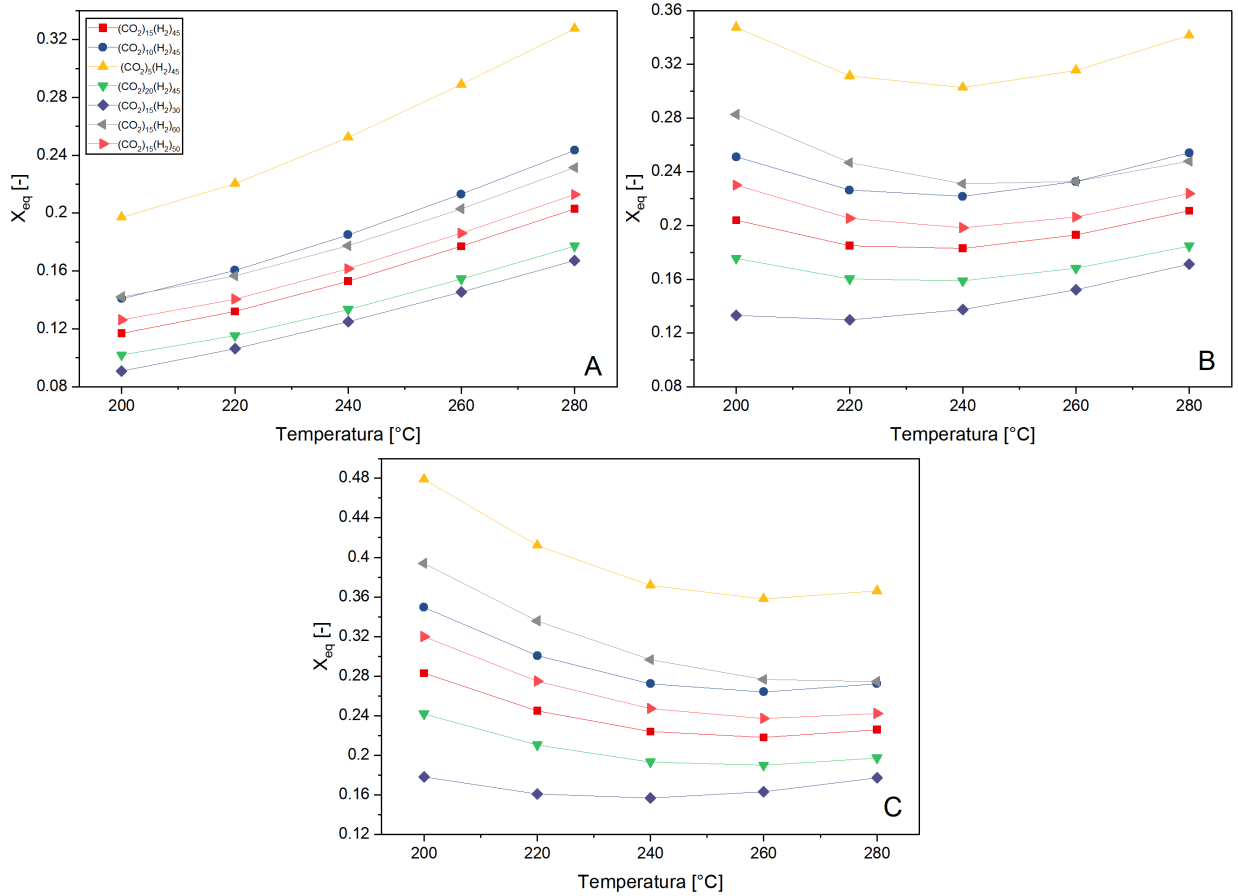
Las mediciones cinéticas a 8 bar se llevaron a cabo en un reactor de laboratorio (8 mm de diámetro) de lecho fijo ubicado entre dos secciones de lana de cuarzo, en dependencias del laboratorio CarboCat, Universidad de Concepción. El catalizador sin diluir (200 mg) se ubicó entre ambas zonas y los caudales se controlaron mediante controladores de flujo másico (Kofloc 8500). La presión del sistema se ajustó de manera precisa mediante un back pressure regulator (Equilibar). El análisis de los gases a la salida del equipo se realizó mediante un cromatógrafo de gases (SRI 8610C) equipado con detectores TCD, FID y FID con metanador, capaz de registrar mediciones cada 20 minutos. Utilizando este esquema experimental, se estudió la cinética de los catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$  y  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$  a 8 bar y 4 temperaturas diferentes (220, 240, 260 y 280°C) para un flujo de alimentación de 20  $\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$  y una razón entre reactivos  $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$ . Cada condición se mantuvo por al menos 4 horas con el propósito de asegurar el estado estacionario en las mediciones y que el cromatógrafo fuese capaz de registrar suficientes puntos experimentales. La desactivación del catalizador se midió mediante el registro de un punto de referencia a 280°C al principio y

final de los ensayos. Por otro lado, se llevaron a cabo análisis del efecto cinético de isótopos (KIE)(D<sub>2</sub> 99.999%, Air Liquide) y del efecto de la velocidad espacial (GHSV) para la muestra CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.60. En ambos casos, se estudió la velocidad de reacción a 240°C, 8 bar y composición estequiométrica H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 3:1. Se ensayaron flujos desde 10 a 40 mL<sub>STP</sub>/min con intervalos de 5 mL<sub>STP</sub>/min y, en el caso del KIE, se extrapolaron los resultados a tiempo de residencia cero para obtener una medición sin el efecto termodinámico y la cobertura de de sitios.

### 3.3. Equilibrio termodinámico y limitaciones de transporte

Con el propósito de justificar que las mediciones experimentales se efectuaron sin la influencia de la reacción inversa, es decir lejos del equilibrio termodinámico, y por lo tanto que los resultados representan la cinética intrínseca, se calculó la conversión de equilibrio de CO<sub>2</sub> para cada una de las condiciones estudiadas. Se empleó el software AspenPlus<sup>®</sup> con el modelo Soave-Redlich-Kwong (RKS) para describir la fase gas y el reactor REQUIL para el cómputo de las concentraciones en el equilibrio. Así, para cada condición de presión, temperatura y composición de alimentación se obtuvieron resultados de conversión de equilibrio. Estos se presentan en la figura 3.2. La información es relevante debido a que permitió comparar las conversiones obtenidas experimentalmente en los estudios cinéticos respecto de las de equilibrio y, por lo tanto, argumentar acerca de la validez de los datos obtenidos. En general, y como era de esperarse, la conversión de equilibrio para la síntesis de metanol es baja y no supera el 50% bajo ninguna de las condiciones estudiadas.

Por otro lado, mediante el software AspenPlus<sup>®</sup> en combinación con el modelo de ecuación de estado cúbica RKS, se calcularon los números de Sc de cada especie en la mezcla alimentada al reactor para cada presión, temperatura y composición. Luego, se estimó el número de Bodenstein (Bo) y su valor no descendió de 2000 bajo ninguna circunstancia. De esta forma, se concluyó que el régimen de caudal en el reactor ocurre sin dispersión axial.



**Figura 3.2:** Conversión de equilibrio en función de la temperatura.

A: 8 bar, B: 30 bar, C: 50 bar. Condiciones de alimentación corresponden a las indicadas en la tabla 3.2.

En la misma línea, se analizaron las limitaciones de transporte asociadas con la transferencia de calor. Experimentalmente, no se observaron variaciones de temperatura axial mayores a 1°C. En cuanto al  $\Delta T$  interfacial entre el catalizador sólido y el flujo gaseoso, se aplicó el criterio de Mears para transferencia de calor. Las propiedades de la mezcla gaseosa ( $Pr$ , viscosidad, densidad y conductividad térmica) se estimaron a partir de una simulación en el software AspenPlus<sup>®</sup>. Se reformuló la expresión de Mears, ecuación (2.20), de tal forma que se obtuvo:

$$\frac{(-\Delta H) E_a r_{obs} \rho_b d_p}{2h_f RT^2} < 0.15 \quad (3.1)$$

La energía de activación  $E_a$  empleada fue aquella determinada a partir de los datos experimentales que se presentarán en secciones posteriores. Por su parte la densidad del lecho  $\rho_b$  se calculó al dividir la masa de catalizador entre el volumen ocupado por la cama catalítica en el reactor. Se estimó el término a la izquierda en la ecuación (3.1) para todos los puntos experimentales de la muestra  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2\text{-0.60}$ , haciendo uso de la velocidad y entalpía asociadas con la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$ . Los resultados mostraron que el valor del parámetro no se acerca a 0.15 bajo ninguna circunstancia (ver Anexo 7) y que, por lo tanto, las limitaciones de transferencia de calor interfacial son despreciables.

Finalmente, se calcularon las cercanías al equilibrio para cada punto experimental estudiado mediante las concentraciones medidas a la salida del reactor y la definición de este parámetro dado por la ecuación (2.23). En ningún caso se obtuvo un valor superior a 1% de cercanía. Esto además está en línea con las conversiones de equilibrio mostradas anteriormente, las cuales contrastan con las bajas conversiones alcanzadas en el reactor (ver sección de resultados). Finalmente, estudios anteriores demostraron que el tamaño de partícula es adecuado para reducir al mínimo las limitaciones de transferencia de materia. De esta forma, se justificó que el equipo utilizado para las mediciones operaba en ausencia de limitaciones de transporte y lejos del equilibrio termodinámico y, por lo tanto, es adecuado para la medición de la cinética generada por los catalizadores.

## 3.4. Caracterizaciones

### 3.4.1. Reducción de temperatura programada ( $\text{H}_2\text{-TPR}$ )

Los análisis de reducción de temperatura programa se llevaron a cabo, en primer lugar, con el propósito de estudiar la estructura del catalizador y discriminar las fases presentes de acuerdo con su temperatura de reducción. Por otro lado, se buscaron indicios acerca de la formación de vacancias de oxígeno y la interacción del cobre con  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ . Los experimentos se realizaron en un equipo ChemBET TPR (Quantachrome) utilizando reactores de cuarzo de acuerdo con la siguiente metodología:

- Purgar la superficie de la muestra utilizando un flujo de 30 mL<sub>STP</sub>/min de Ar y calentar hasta 365°C, manteniendo una rampa de calentamiento de 5°C/min. Enfriar inmediatamente hasta temperatura ambiente en la misma atmósfera de inerte.
- Reducir el catalizador utilizando un flujo de 30 mL<sub>STP</sub>/min de una mezcla 10%vol. H<sub>2</sub>/Ar (H<sub>2</sub> 9.94%, Linde) a 365°C, manteniendo una rampa de calentamiento de 5°C/min.

El consumo de H<sub>2</sub> se registró con un detector TCD configurado con atenuación igual a 32 y sensibilidad 120. Luego de la identificación de los picos asociados con cada especie, se determinó el área bajo la curva mediante reglas de cuadratura numérica en MATLAB<sup>®</sup>. Para determinar el consumo de H<sub>2</sub>, se calibró el área con la medición H<sub>2</sub>-TPR de un catalizador Cu/SiO<sub>2</sub>.

### 3.4.2. Microscopía por transmisión de electrones (TEM)

Se registraron imágenes de los catalizadores CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> y CuCeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> mediante microscopía por transmisión de electrones (TEM) con un equipo JEOL/JEM-1200 EX II. Por cada muestra, se dispuso de 10 imágenes diferentes a partir de las cuales se midió el tamaño de las partículas de cobre detectadas en superficie. Para ello, se implementó el software de análisis ImageJ. Se calculó el diámetro medio de partículas ( $d_p = \sum_i d_i/n_{tot}$ ) y a partir de él se estimó la dispersión del cobre en los catalizadores según la siguiente ecuación:

$$D = \frac{6V_m}{a_m d_p} \quad (3.2)$$

Donde,  $V_m$  y  $a_m$  corresponden al volumen y área moleculares de cobre respectivamente, los cuales para efectos prácticos se encuentran tabulados (Ertl et al., 1997).

### 3.4.3. Difracción de Rayos-X (XRD)

Con el propósito de identificar las fases cristalinas formadas luego de la síntesis de los catalizadores, se caracterizó la superficie de estos mediante XRD. Para ello, se utilizó un difractómetro Bruker AXS D4 con radiación CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0.154$  nm) a una velocidad de

0.02°/s para un rango de medición entre 5 y 90°. Los resultados fueron analizados y las fases identificadas mediante el software HighScore Plus.

#### 3.4.4. Adsorción de CO

Se registró la adsorción de CO sobre catalizadores CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> ( $\alpha = 0, 0.15, 0.45$ ) y CuCeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> ( $\alpha = 0, 0.15, 0.45$ ) en un espectrómetro Nicolet iS50 FTIR equipado con un detector DTGS. La celda de transmisión con ventanas de KRS-5 fue operada con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. Las muestras se redujeron *in situ* con 20 mL<sub>STP</sub>/min de H<sub>2</sub> a 300°C (5°C/min) por 1 hora. Luego, la celda se evacuó hasta 10<sup>-4</sup> mbar a la misma temperatura, para luego ser enfriada hasta -160°C. Finalmente, se alimentaron diferentes concentraciones de CO con el propósito de identificar los sitios superficiales.

### 3.5. Tratamiento de datos

#### 3.5.1. Indicadores de rendimiento

Luego del estudio cinético de los catalizadores, estos se compararon de acuerdo con indicadores de rendimiento, entre los que se encuentran la velocidad de formación, la conversión y la selectividad hacia metanol. La definición de cada indicador para el caso particular de la síntesis de metanol y la r-WGSR a partir de CO<sub>2</sub> se presenta a continuación:

$$r_j = \frac{\dot{n}_i}{1 + 2y_{\text{MeOH},o}} y_{j,o} \quad (3.3)$$

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{y_{\text{CO},o} + y_{\text{MeOH},o}}{y_{\text{CO}_2,i} (1 + 2y_{\text{MeOH},o})} \quad (3.4)$$

$$S_j = \frac{r_j}{\sum_k r_k} \quad (3.5)$$

Donde, los subíndices  $j$ ,  $i$  y  $o$  refieren al  $j$ -ésimo componente, las condiciones de alimentación y de descarga, respectivamente. Bajo la expresión para la velocidad subyace la suposición, correctamente justificada más adelante, que el reactor opera en régimen diferencial. Además, el término  $\frac{1}{1+2y_{\text{MeOH},o}}$  se asocia con la contracción volumétrica exhibida por la síntesis de

metanol a partir de  $\text{CO}_2$ . El análisis del gran volumen de datos obtenidos se llevó a cabo de manera sistemática en el software MATLAB<sup>®</sup> con una función especialmente desarrollada para este propósito. Todas las composiciones y presiones parciales se calcularon de acuerdo con las fugacidades estimadas a partir de la ecuación de estado cúbica RKS. A partir de las composiciones, se estimó la cercanía al equilibrio termodinámico para cada experimento y reacción mediante la definición dada por la ecuación 2.23 y, a partir de ella, se corrigieron las velocidades de acuerdo con la expresión 2.24.

Por otro lado, se determinaron los órdenes aparentes respecto de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  en ambas reacciones. Para ello, se implementó una ley de potencia respecto de cada reactivo para cada temperatura de operación. La linealización de la ecuación resultó en la expresión que se presenta a continuación.

$$\ln(r_i) = \ln(k) + \alpha \ln(\hat{f}_{\text{H}_2}) + \beta \ln(\hat{f}_{\text{CO}_2}) \quad (3.6)$$

De acuerdo con las condiciones de flujo entregadas en la tabla 3.2 se observa que existen 4 situaciones en las que la concentración inicial de  $\text{CO}_2$  permanece constante y otras 4 en las que la concentración de  $\text{H}_2$  lo hace. Así, para cada reacción, presión y temperatura, se evaluó el orden aparente respecto de hidrógeno ( $\alpha$ ) y dióxido de carbono ( $\beta$ ). Las regresiones lineales se resolvieron en MATLAB<sup>®</sup>.

Finalmente, para cada catalizador se estimó la energía de activación aparente mediante la linealización de la expresión de velocidad, obteniéndose:

$$\ln(r_i) = -\frac{E_{app,i}}{RT} + C \quad (3.7)$$

Donde  $C$  representa una constante y el subíndice  $i$  cambia según la reacción de formación de monóxido de carbono o de metanol.



### 3.5.2. Análisis estadístico

El gran volumen de datos analizados hace necesaria la implementación de modelos estadísticos para la estimación de errores e intervalos de confianza asociados con cada indicador calculado. Se empleó un intervalo de confianza al 95% para la media de acuerdo con la siguiente expresión:

$$IC_{95\%} = \bar{X} \pm 1.96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (3.8)$$

Donde  $\sigma$ ,  $\bar{X}$  y  $n$  representan la desviación estándar, la media aritmética y el número de datos de la muestra respectivamente. Por otro lado, el error estándar asociado con las regresiones lineales de la ecuación 3.6 se estimó de acuerdo con las siguientes expresiones. Aquí,  $x$  e  $y$  corresponden a las abscisas y ordenadas de la regresión lineal respectivamente.

$$S_B = \frac{S}{\sqrt{S_{xx}}} \quad (3.9)$$

$$S = \sqrt{\frac{SS_e}{n} - 2} \quad (3.10)$$

$$SS_e = S_{yy} - BS_{xy} \quad (3.11)$$

$$S_{xy} = \sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n} \quad (3.12)$$

$$S_{xx} = \sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n} \quad (3.13)$$

$$S_{yy} = \sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n} \quad (3.14)$$

$$B = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \quad (3.15)$$

## 3.6. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS)

### 3.6.1. Equipo DRIFTS

Se llevaron a cabo mediciones DRIFTS utilizando una celda de bajo volumen muerto en un sistema Praying Mantis (Harrick). Esta celda de acero inoxidable es capaz de operar a temperaturas de hasta 910°C al encontrarse en vacío. La zona interior se encuentra aislada y su temperatura se controla mediante un sistema Harrick ATK-024-3. El domo se compone de 3 ventanas, dos de ellas fabricadas de ZnSe. El enfriamiento del equipo se realiza mediante un sistema de bombeo con agua utilizando un caudal siempre superior a 388 mL/min. Adicionalmente, el equipo Praying Mantis cuenta con 5 espejos que dirigen la radiación IR directamente sobre la muestra y luego hacia el detector.

La radiación difusa reflejada fue recogida por un instrumento Nicolet 6700 FTIR (Thermo Fischer) equipado con un detector MCT-A que permite mediciones con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. El detector debe operar a temperaturas lo más bajas posible por lo que se utilizó N<sub>2</sub> líquido a 77K. La visualización y análisis de los espectros y resultados se llevó a cabo mediante el software Omnic (Thermo Fischer). Todos los experimentos se realizaron con un divisor de haz de KBr, resolución de 4 cm<sup>-1</sup>, espaciado de 1.928 cm<sup>-1</sup>, apertura del detector de 100% y velocidad de 1.8988. Además, las señales obtenidas fueron lo suficientemente intensas como trabajar siempre con ganancia unitaria. Los espectros FTIR se midieron mediante la herramienta Series de Omnic utilizando 10 barridos.

El análisis de los gases a la salida de la celda se llevó a cabo mediante un espectrómetro de masa Pfeiffer Vacuum, resultando las mediciones en una configuración *operando* - DRIFTS. Se siguió el curso de las señales  $m/z$  28, 31, 40 y 44 para las especies CO, CH<sub>3</sub>OH, Ar y CO<sub>2</sub>, respectivamente. De acuerdo con los espectros de masa presentados en la base de datos del NIST, a la señal  $m/z$  28 se le debe restar la contribución del CO<sub>2</sub> (i.e. 10% de  $m/z$  44) para obtener el efecto neto del monóxido de carbono. El control de los caudales de los gases de

la mezcla reactiva se realizó mediante controladores de flujo másico Kofloc 8500 y el sistema se presurizó hasta 6 bar (abs) mediante reguladores de presión (back pressure regulators, Equilibar). Todas las corrientes que ingresaron al equipo se encontraron siempre diluidas en argón (99.99%, Air Liquide), gas escogido como control interno para las comparaciones en el MS. Los gases utilizados fueron CO<sub>2</sub> (AirGas 99.99%), H<sub>2</sub> (99.99%, Air Liquide) y He (99.99%, Air Liquide) en diferentes proporciones dependiendo de la situación que se desease registrar.

La configuración experimental dispone de una válvula de 4 vías para alternar rápidamente entre dos sistemas de reacción aislados entre ellos. De esta forma, en combinación con la celda de bajo volumen muerto, el sistema permite la ejecución satisfactoria de experimentos en estado transiente.

#### 3.6.2. Mediciones experimentales

Previo a todas las mediciones experimentales, se realizó una reducción *in-situ* de la muestra con el propósito de obtener un fondo libre de señales asociadas con especies carbonosas. Esta reducción se llevó a cabo con un flujo de 25 mL<sub>STP</sub>/min 80% H<sub>2</sub>/20% Ar a 300°C por 1 hora luego de mantener una rampa de calentamiento de 5°C/min. Luego, se realizaron las mediciones DRIFTS en estado estacionario y transiente descritas a continuación para las muestras con fracción de CeO<sub>2</sub> igual a 0.60, 0.30, 0.15 y para aquellas sin promoción (Cu/TiO<sub>2</sub> y Cu/SiO<sub>2</sub>).

#### Cambio de temperatura

Manteniendo constante el flujo en 25 mL<sub>STP</sub>/min y la composición de alimentación en 60% H<sub>2</sub>/20% CO<sub>2</sub>/20% Ar, se modificó la temperatura del sistema entre 220°C y 280°C con incrementos de 20°C. En estos experimentos, interesan las mediciones en estado estacionario, las cuales se registraron cada 10 minutos a partir de media hora después de alcanzarse la temperatura de operación deseada. A partir de las mediciones cinéticas registradas por el MS se determinó la energía de activación aparente asociada con cada catalizador.

**Cambio de composición  $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Ar} \rightarrow \text{He}/\text{H}_2/\text{Ar}$** 

Manteniendo la temperatura y la presión constantes en  $240^\circ\text{C}$  y 6 bar (abs) respectivamente, se alternó entre dos composiciones de alimentación sin modificar el caudal total de  $25 \text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ :  $20\% \text{ CO}_2/60\% \text{ H}_2/20\% \text{ Ar} \rightarrow 20\% \text{ He}/60\% \text{ H}_2/20\% \text{ Ar}$ . En estos experimentos, interesan las mediciones en estado transiente que se registraron mediante Series luego de modificarse la condición de flujo. Por cada catalizador se realizaron 4 cambios para asegurar la reproducibilidad de los resultados. Las diferentes herramientas disponibles en Series permitieron estudiar con precisión el desplazamiento de picos y el cambio en su intensidad en función del tiempo.

**Adsorción de  $\text{CH}_3\text{OH}$** 

Manteniendo la temperatura y la presión constantes en  $240^\circ\text{C}$  y 1 bar (abs) respectivamente, se alternó entre dos corrientes de alimentación diferentes. Se analizó la respuesta del catalizador luego de los cambios  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ar} \rightarrow \text{CO}_2/\text{D}_2/\text{Ar}$  y  $\text{CO}_2/\text{D}_2/\text{Ar} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}/\text{Ar}$  con el fin de estudiar el equilibrio entre formiatos y metanol en fase fluida. Para ello, se utilizó un saturador de teflón a través del cual se hizo circular una corriente  $6 \text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$  de  $\text{N}_2$ . Luego de combinarse con Ar, la concentración volumétrica de  $\text{CH}_3\text{OH}$  fue de 3%.

**Cambio de composición  $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Ar} \rightarrow \text{CO}_2/\text{D}_2/\text{Ar}$** 

Manteniendo la temperatura y la presión constantes en  $240^\circ\text{C}$  y 6 bar (abs) respectivamente, se alternó entre dos composiciones de alimentación sin modificar el caudal total de  $25 \text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ :  $20\% \text{ CO}_2/60\% \text{ H}_2/20\% \text{ Ar} \rightarrow 20\% \text{ CO}_2/60\% \text{ D}_2/20\% \text{ Ar}$ . En estos experimentos, interesan las mediciones en estado transiente y estacionario que se registraron mediante Series luego de modificarse la condición de flujo. Por cada catalizador se realizaron 4 cambios para asegurar la reproducibilidad de los resultados. Las diferentes herramientas disponibles en Series permitieron estudiar con precisión el desplazamiento de picos y el cambio en su intensidad en función del tiempo.

## 3.7. Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis (SSITKA)

Se realizaron análisis DRIFTS/MS-SSITKA utilizando la misma configuración experimental descrita en la subsección anterior y los resultados se analizaron de acuerdo con la información presentada en el capítulo 3 (Shannon and Goodwin Jr, 1995). Los experimentos se llevaron a cabo a 220°C y 2 bar (abs). De acuerdo con lo indicado en la bibliografía, análisis a diferentes tiempos de residencia deben llevarse a cabo con el propósito de obtener una medición sin el efecto de la readsorción de productos. Sin embargo, para las muestras CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> la respuesta del metanol frente al cambio isotópico fue muy lenta, haciendo impracticable la medición a tiempos de residencia altos. De esta forma, los experimentos se llevaron a cabo con un flujo de 20 mL<sub>STP</sub>/min únicamente siguiendo el cambio 70% vol. H<sub>2</sub>/10% vol. <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>/<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/20% vol. Ar → 70% vol. H<sub>2</sub>/10% vol. <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>/20% vol. Ar. Ambos sistemas se encontraban separados por la misma válvula de 4 vías descrita anteriormente, lo que permitió alternar rápidamente entre las dos corrientes y la celda de bajo volumen muerto. La configuración utilizada para el espectrómetro IR fue la misma indicada para los experimentos DRIFTS. Luego del cambio isotópico, la señal *m/z* 33 permitió seguir el curso de la formación de <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>OH.

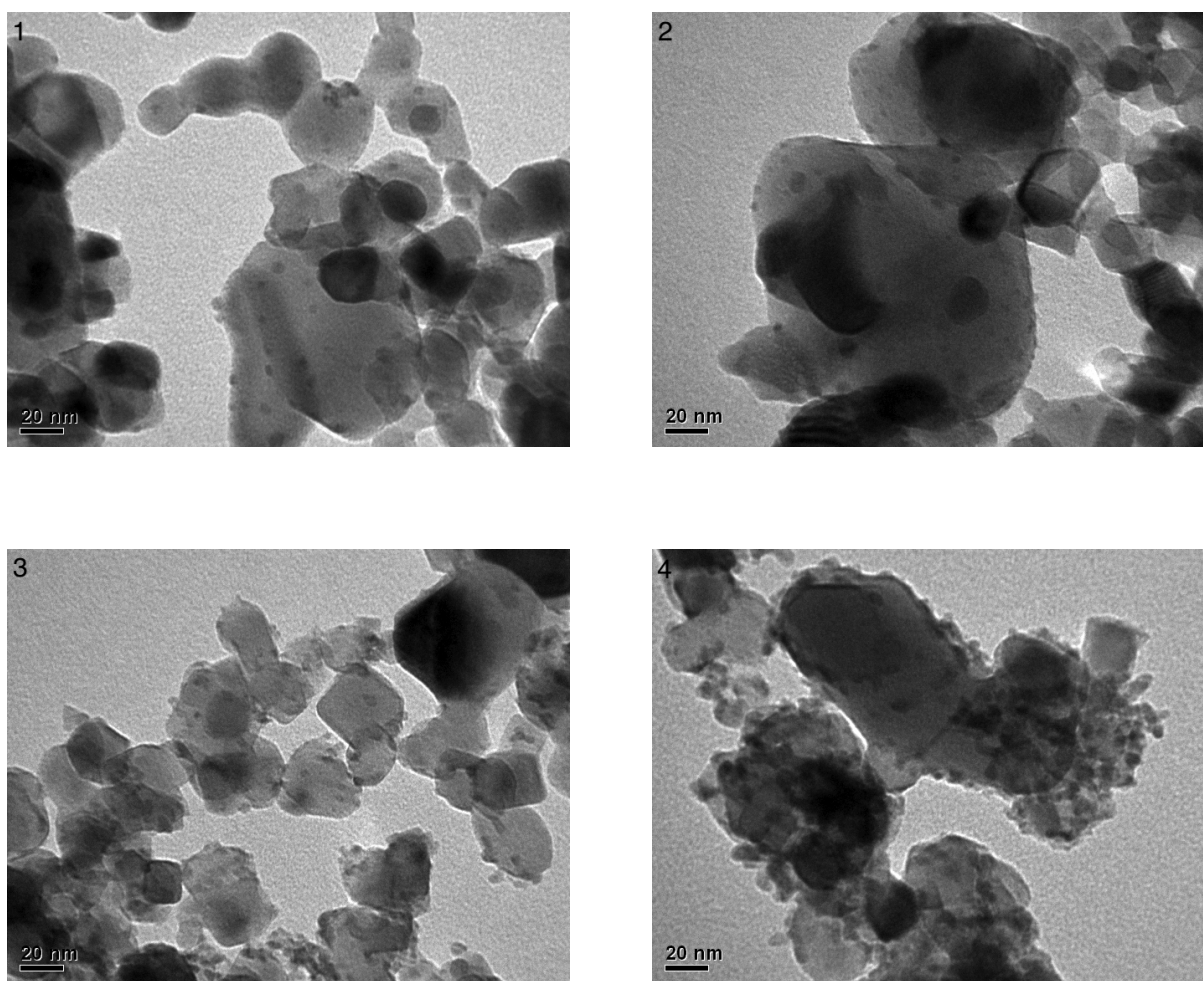
## Capítulo 4

# Caracterización de catalizadores

En las siguientes secciones, se expone la información y conclusiones obtenidas a partir de las de caracterizaciones realizadas sobre los catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$  y  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$ . En particular, se presentan los resultados del análisis por TEM,  $\text{H}_2$ -TPR, XRD y adsorción de CO.

## 4.1. Catalizadores $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$

Mediante el análisis de las imágenes TEM según la metodología expuesta en el capítulo anterior, se determinó el tamaño medio de las partículas de cobre en los catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$  y, a partir de este valor, se calculó la dispersión del metal en las muestras. Los resultados se presentan en la tabla 4.1 y algunas de las imágenes TEM analizadas se exponen en la figura 4.1. La distribución del tamaño de partículas se presenta en el Anexo 6. En primer lugar, se observa que el método de preparación generó dispersiones del metal cercanas a 30% para todos los catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ .



**Figura 4.1:** Imágenes TEM representativas. (1)  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ -0.15, (2)  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ -0.30, (3)  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ -0.45 y (4)  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ -0.60.

De esta forma, no se evidencia un impacto significativo del CeO<sub>2</sub> en el tamaño de las partículas de cobre, obteniéndose una dispersión aproximadamente constante. No obstante, la identificación y medición del diámetro a medida que aumenta el contenido de promotor resulta cada vez más compleja, como se evidencia a través de las fotografías TEM, de las distribuciones cada vez más amplias y de los errores más grandes. Esto puede atribuirse a la formación de aglomerados constituidos por cobre y óxido de cerio de mayor tamaño a medida que aumenta la concentración de este último. A su vez, esto sugiere una alta afinidad entre el cobre y el CeO<sub>2</sub>, el cual se depositaría a su alrededor y sobre él, resultando en una fuerte interacción entre metal y promotor. Estas observaciones concuerdan con las de otros autores (Zhu et al., 2020, Senanayake et al., 2016) quienes concluyen que, toda vez que el CeO<sub>2</sub> está presente como soporte de los catalizadores, se observa un incremento significativo en la dispersión del cobre, indicativo de la fuerte interacción existente entre metal y promotor.

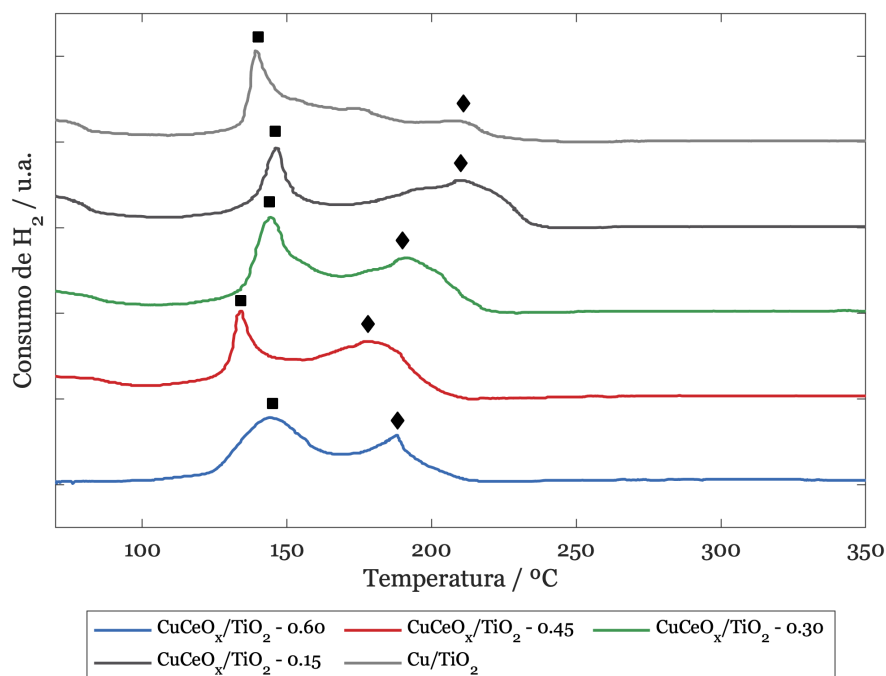
**Tabla 4.1:** Propiedades de los catalizadores CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>

	$\bar{d}_p$ / nm	$D$ / %	H <sub>2</sub> :Cu / -
Cu/TiO <sub>2</sub>	3.15 ± 0.16	36.80 ± 1.40	1.51
CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> -0.15	3.72 ± 0.22	27.85 ± 1.73	2.32
CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> -0.30	3.41 ± 0.21	30.38 ± 2.04	3.41
CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> -0.45	3.06 ± 0.31	33.87 ± 3.73	4.28
CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> -0.60	2.74 ± 0.19	37.82 ± 2.86	3.20

Por otro lado, las curvas de H<sub>2</sub>-TPR para todos los catalizadores CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> se presentan en la figura 4.2. A través de ellas, se distinguen con claridad dos picos de reducción, el primero de ellos a temperaturas cercanas a 150°C y el segundo aproximadamente a 200°C. Además, en la tabla 4.1 se exponen los valores de razón de consumo H<sub>2</sub>:Cu, determinados asumiendo una estequiometría H<sub>2</sub>:Cu = 1:1 (i.e. H<sub>2</sub> + CuO → Cu + H<sub>2</sub>O) y utilizando Cu/SiO<sub>2</sub> como patrón de calibración para la señal del TCD.

A partir de los resultados de la tabla 4.1 se constata que el consumo de hidrógeno es mayor a la razón estequiométrica Cu:H<sub>2</sub> = 1:1 requerida para la reducción completa del cobre. Otros autores (Bu et al., 2016) han reportado acerca de la reducción preferente del CeO<sub>2</sub> en la vecindad de los clusters de cobre. Bu et al. concluyeron que el cobre cumpliría el rol de





**Figura 4.2:** Curvas de  $\text{H}_2$ -TPR obtenidas para los catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ .  $30 \text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ ,  $10\% \text{ vol. H}_2/\text{Ar}$ ,  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

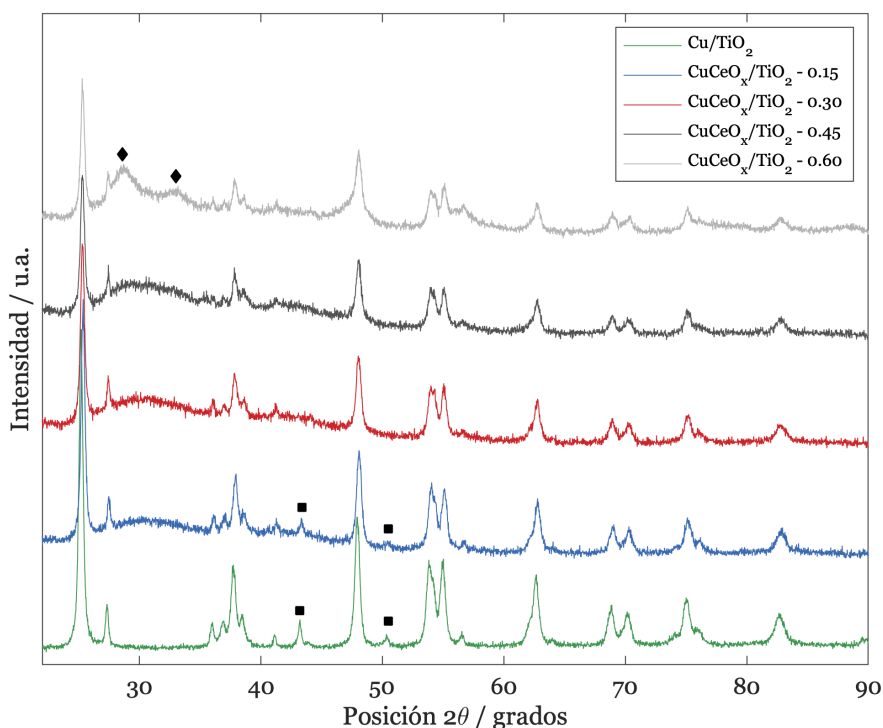
reducir el cerio y mantenerlo en su estado  $\text{Ce}^{3+}$  luego de disociar el  $\text{H}_2$ . Esta sinergia entre ambas especies explicaría la razón de consumo de hidrógeno mayor a 1 observada a partir de los TPR y reafirma la fuerte interacción observada entre metal y promotor a partir de las imágenes TEM. De esta forma, se infiere que los picos corresponden a la reducción completa del cobre y la reducción parcial del óxido de cerio, principalmente de aquellos átomos en contacto estrecho con el cobre. En concordancia con otros autores (Zabilskiy et al., 2021, Zhu et al., 2020), se propone que el pico ubicado alrededor de  $150^\circ\text{C}$  estaría asociado con la reducción de  $\text{Cu(II)}$  altamente disperso, mientras que aquel en  $200^\circ\text{C}$  correspondería a la reducción del seno de los clusters de cobre y la reducción parcial de las partículas de  $\text{Ce(IV)}$  hacia  $\text{Ce(III)}$ , con la consecuente generación de vacancias de oxígeno. Otros autores (C.-S. Chen et al., 2020) proponen que la señal ubicada a temperaturas más bajas estaría relacionada con partículas de cobre altamente disperso e incorporado en la matriz cristalina del  $\text{TiO}_2$ .

Por otra parte, se observa que, a medida que aumenta el contenido de  $\text{CeO}_2$ , la posición del pico de reducción parcial se desplaza hacia temperaturas menores, consistente con que la presencia de  $\text{CeO}_2$  favorecería la disociación de hidrógeno. Finalmente, se constata que la

razón de consumo de H<sub>2</sub> permanece aproximadamente constante a partir de fracciones de CeO<sub>2</sub> iguales a 0.30. En vista de que la dispersión no varía con el contenido de promotor y que los picos de reducción del cobre disperso no cambian, se propone, en directa relación con lo sugerido por otros autores (A. Chen et al., 2019), que con el añadido inicial de CeO<sub>2</sub> (i.e.  $\alpha = 0.15$ ) se generan sitios interfaciales, los cuales se reducirían formando un complejo Cu<sup>0</sup> - Cu<sup>+</sup> - O<sub>v</sub> - Ce<sup>3+</sup>. Estos sitios han sido propuestos con anterioridad como activos para la síntesis de metanol a partir de CO<sub>2</sub> (Graciani et al., 2014). En contraste, para concentraciones altas de promotor, no se generarían nuevos sitios, probablemente debido a que los clusters de cobre se quedarían sin espacio disponible a su alrededor o en su superficie, resultando en el comportamiento asintótico observado para el consumo de hidrógeno y consistente con las observaciones en las imágenes TEM. De verificarse esta hipótesis se comprobaría que el Ce<sup>4+</sup> se reduciría preferentemente en la vecindad de los átomos de cobre. Finalmente, para la muestra sin promoción se observan dos picos de reducción, relacionados con la reducción de cobre altamente disperso y del seno de los clusters de cobre respectivamente. Sin embargo, de todas formas se aprecia una razón de consumo de H<sub>2</sub> mayor a 1 para Cu/TiO<sub>2</sub> (tabla 4.1), por lo que se sugiere que el soporte TiO<sub>2</sub> también se reduce.

Se analizaron las muestras CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> mediante *ex situ* XRD y los resultados se presentan gráficamente en la figura 4.3. En todos los espectros se observan señales asociadas con ambas fases del óxido de titanio: rutilo en las posiciones  $2\theta$  27.5, 36.1, 56.6 y 74.3° (ICSD 98-003-3837) y anatasa en 25.3, 37.0, 37.8, 38.7, 48.1, 54.0, 55.1, 62.7, 68.9, 70.4, 75.1 y 82.7° (ICSD 98-020-2243). Por otro lado, para las muestras Cu/TiO<sub>2</sub> y CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.15 se detectan señales asociadas con cobre metálico en  $2\theta$  43.4° (ICSD 98-005-3247) relacionada específicamente con la faceta de Cu(111), y otra en 50.2° de Cu(200). Sin embargo para los demás catalizadores soportados en TiO<sub>2</sub> estas señales desaparecen. Esta primera observación sugeriría que el añadido de CeO<sub>2</sub> impactaría en la dispersión del metal en los catalizadores, ocasionando que las partículas dejen de ser visibles por XRD para fracciones de promotor mayores a 0.15. Si bien a primera vista esto podría contrastar con las conclusiones obtenidas mediante el análisis de las imágenes TEM en el sentido de que la dispersión sí dependería

del contenido de  $\text{CeO}_2$ , es importante recalcar que la medición por TEM solo considera una fracción de las partículas totales y los resultados están sujetos al criterio de quien realiza los análisis. De esta forma, las fotografías podrían haber mostrado un cluster lo suficientemente grande como para no ser considerado mediante TEM pero sí medido a través de XRD. De cualquier forma, el hecho de que no se detecten señales asociadas con cobre a partir de fracciones de promotor iguales a 0.30 sugiere que las partículas grandes habrían desaparecido por completo de las muestras y que las mediciones por TEM se ajustarían a los valores reales.



**Figura 4.3:** Difractogramas XRD obtenidos para los catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ . Cuadrado: cobre metálico ( $\text{Cu}^0$ ), diamante:  $\text{CeO}_2$ , todas las demás señales asociadas con anatasa o rutilo.

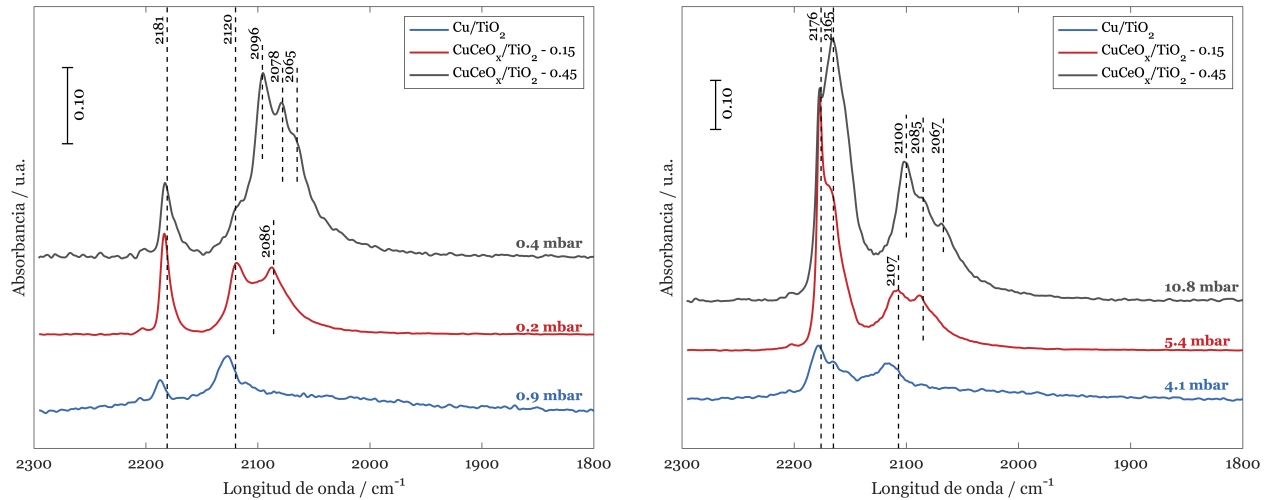
Por otra parte, solo en la muestra con mayor contenido de promotor se observan con claridad señales asociadas con cristales de  $\text{CeO}_2$ , en particular de los átomos de Ce con estado de oxidación es 4+ (i.e.  $28.6^\circ$  y  $33.0^\circ$  (ICSD 98-062-1716) relacionados con  $\text{Ce}(111)$ ). Para fracciones menores, se aprecia la aparición de un lomo asociado con la fase amorfa de  $\text{CeO}_2$ , probablemente atribuida a átomos de promotor altamente dispersos que no alcanzan a formar cristales. De esta forma, en directa relación con las hipótesis planteadas a partir de  $\text{H}_2$ -TPR, se sugiere que para fracciones mayores de promotor no habría suficiente espacio

para acomodar todas las partículas de CeO<sub>2</sub> alrededor del cobre, ocasionando la formación de clusters de CeO<sub>2</sub> cada vez más grandes y el crecimiento de la fase Ce<sup>4+</sup> de átomos que no están en contacto estrecho con el metal. De acuerdo con la discusión para los resultados de H<sub>2</sub>-TPR, estas últimas serían las especies que se reducirían de manera preferente. En síntesis, los cristales de CeO<sub>2</sub> serían lo suficientemente grandes como para ser detectados por XRD solo a partir de fracciones de promotor iguales a 0.60.

Finalmente, se llevaron a cabo análisis de adsorción de CO a temperaturas criogénicas de acuerdo con la metodología presentada en el capítulo anterior. De acuerdo con la literatura, las bandas en 2090 cm<sup>-1</sup> se relacionan con CO adsorbido sobre Cu<sup>0</sup> con carácter metálico, particularmente sobre Cu(110) (Arenas et al., 2008, Z. Liu et al., 2011, Sakakini et al., 2000). Mientras, la contribución en 2060 cm<sup>-1</sup> corresponde a CO sobre otro tipo de cobre metálico (Nielsen et al., 2021, Martin et al., 2016). Las señales en la zona de 2106 cm<sup>-1</sup> se asocian con CO adsorbido sobre Cu(311), con un desplazamiento desde 2090 cm<sup>-1</sup> debido a que la superficie se encuentra más libre de electrones (Sakakini et al., 2000). Por otro lado, se ha reportado que las bandas con máximos en la región 2118 - 2140 cm<sup>-1</sup> se relacionan con CO - Cu<sup>+1</sup>, las cuales además presentan una característica irreversible bajo condiciones de desorción (i.e. permanecen en la superficie del catalizador debido a su estabilidad en superficie) (Arenas et al., 2008, Fisher and Bell, 1997, Martin et al., 2016). En cuanto al promotor CeO<sub>2</sub>, A. Chen et al., 2019 reportan que las señales asociadas con CO - Ce<sup>3+</sup> y CO - Ce<sup>4+</sup> se presentan en 2154 y 2167 cm<sup>-1</sup>, respectivamente (C. Yang et al., 2014, C. Yang et al., 2017). Sin embargo, dependiendo de la temperatura, los autores mencionan que la banda relacionada con Ce<sup>4+</sup> desaparece para  $T > 100$  K, mientras que aquella de Ce<sup>3+</sup> se desplaza hacia 2170 - 2173 cm<sup>-1</sup>. Finalmente, mencionan que las señales en  $\sim 2170$  cm<sup>-1</sup>, además de corresponder con Ce<sup>3+</sup>, pueden atribuirse con CO adsorbido fuertemente sobre sitios interfaciales que involucren defectos en la superficie del catalizador.

Los resultados se presentan gráficamente en la figura 4.4. A partir de ellos se observa que el catalizador Cu/TiO<sub>2</sub> exhibe una señal en  $\sim 2120$  cm<sup>-1</sup> relacionada con CO - Cu<sup>+</sup>, mientras la región de CO - Cu<sup>0</sup> permanece inhabitada (i.e.  $\lambda < 2100$  cm<sup>-1</sup>). Por otra parte,

la banda en  $2187\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  se atribuiría a  $\text{CO} - \text{Ti}^{4+}$ . Con el añadido inicial de  $\text{CeO}_2$  (i.e. catalizadores con  $\alpha = 0.15$ ) se aprecia la aparición de la señal de  $\text{Cu}^0$  en  $2086\text{ cm}^{-1}$ . Se demuestra así que el promotor es capaz de reducir el efecto SMSI en las muestras  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$ , ocasionando la generación de la señal asociada con cobre metálico. En lo respectivo a las señales en  $\sim 2170\text{ cm}^{-1}$ , estas incrementan de manera relevante cuando se añade  $\text{CeO}_2$ , indicativo de la aparición de los átomos de  $\text{Ce}^{3+}$ .



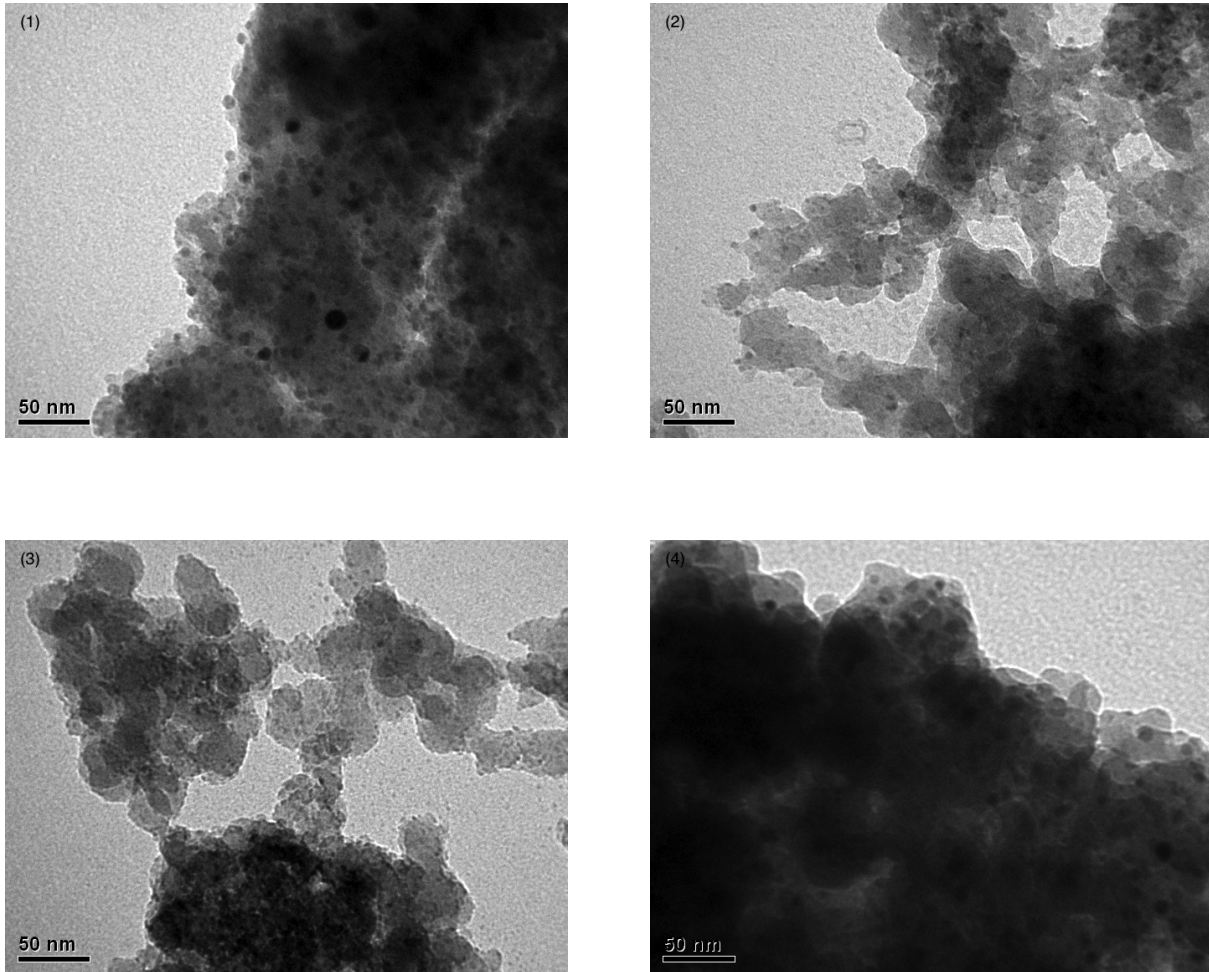
**Figura 4.4:** Adsorción de  $\text{CO}$  a  $-160^\circ\text{C}$  y bajas y altas presiones parciales de  $\text{CO}$  para catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ .

En cuanto a los catalizadores con mayor contenido de promotor (i.e.  $\alpha = 0.45$ ), al igual que el caso anterior, se observa que la intensidad de las señales de cobre metálico aumentan respecto de los catalizadores con menor concentración de esta especie, sugeriendo nuevamente de la capacidad del  $\text{CeO}_2$  de generar sitios de cobre metálico. Bajo estas condiciones y debido a la elevada concentración de  $\text{Cu}^0$ , la señal de  $\text{Cu}^+$  se aprecia únicamente como un hombro de la primera.

## 4.2. Catalizadores $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$

Siguiendo la misma metodología que para  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ , se determinó el tamaño medio de las partículas de cobre en los catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$  y, a partir de este valor, se calculó la dispersión del metal en estas muestras. Los resultados se presentan en la tabla 4.2 y ejemplos de algunas de las imágenes TEM analizadas se exponen en la figura 4.5.

La distribución del tamaño de partículas se presenta en el Anexo 6. En primer lugar, se evidencia que el método de preparación generó dispersiones del metal entre 20 y 35% para los catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$ .



**Figura 4.5:** Imágenes TEM representativas. (1)  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$ -0.15, (2)  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$ -0.30, (3)  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$ -0.45 y (4)  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$ -0.60.

Los valores de dispersión obtenidos fueron, en la mayoría de los casos, menores que para  $\text{CuCeO}_2/\text{TiO}_2$ . De manera análoga a los resultados de  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ , no hay un efecto considerable en la dispersión del metal al modificar el contenido de  $\text{CeO}_2$ . Sin embargo, sí se observa un impacto en esta variable al modificar el soporte del catalizador puesto que se constatan tamaños de partícula mayores para  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$  que para  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ . Nuevamente se dificulta la medición para mayores contenidos de  $\text{CeO}_2$ , imágenes a través de las cuales se evidencia la formación de aglomerados más grandes, en directa relación con lo con-

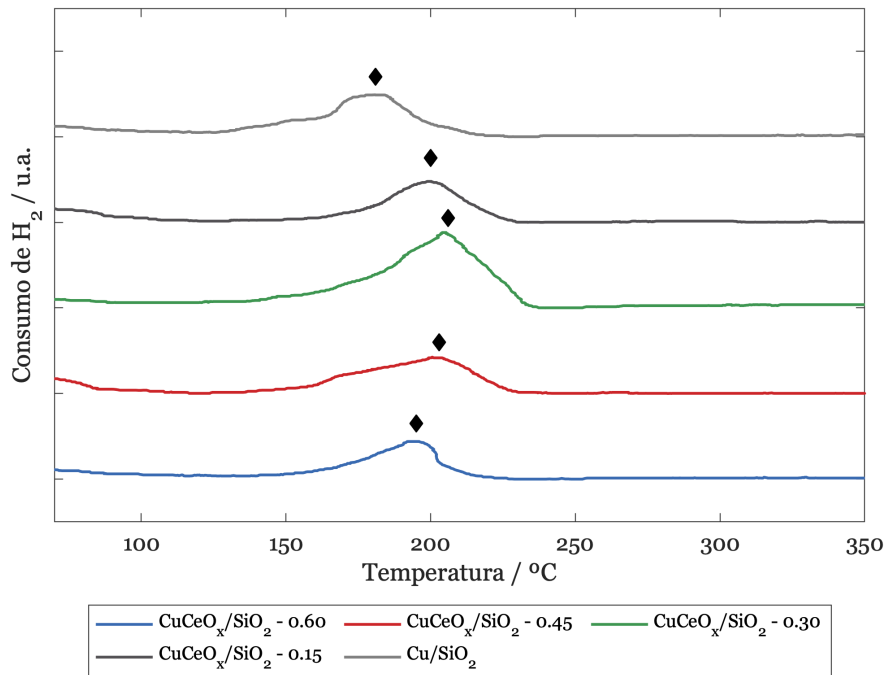
statado para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>. Esto se evidencia, además, a través de los errores y desviaciones crecientes con el contenido de promotor, y sugiere nuevamente la existencia de una afinidad entre las partículas de cobre y las de CeO<sub>2</sub>, la cual se mantendría independientemente del soporte del catalizador.

**Tabla 4.2:** Propiedades de los catalizadores CuCeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>

	$\bar{d}_p$ / nm	$D$ / %	H <sub>2</sub> :Cu / -
Cu/SiO <sub>2</sub>	6.00 ± 0.33	19.02 ± 0.95	0.99
CuCeO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> -0.15	6.89 ± 0.54	15.02 ± 0.69	1.14
CuCeO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> -0.30	4.12 ± 0.25	28.36 ± 1.50	1.16
CuCeO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> -0.45	2.94 ± 0.11	37.55 ± 1.26	1.04
CuCeO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> -0.60	3.84 ± 0.45	33.35 ± 2.55	0.91

Por otra parte, los resultados del análisis de reducción de temperatura programada (H<sub>2</sub>-TPR) para CuCeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> se presentan en la figura 4.6. Estos contrastan con aquellos obtenidos para los catalizadores CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> debido a que exhiben un único pico de reducción para temperaturas cercanas a 200°C. De acuerdo con lo expuesto anteriormente, esta señal se atribuiría a la reducción del seno de los clusters de cobre y a la reducción parcial del CeO<sub>2</sub>. Esto concuerda con la dispersión más baja medida a través de imágenes TEM en los catalizadores CuCeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> y que, por lo tanto, no se detecten señales de reducción a temperaturas cercanas a 150°C (i.e. aquellas asociados con el cobre altamente disperso). Por otro lado, los resultados vuelven a contrastar con los de CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> al comparar las razones de consumo H<sub>2</sub>:Cu. Aquí, este parámetro permanece aproximadamente constante y levemente mayor a 1 (i.e. ~ 16% mayor para CuCeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> - 0.15 y 0.30) independientemente del contenido de promotor. Esto sugiere nuevamente que el cobre se estaría reduciendo completamente y que el CeO<sub>2</sub> lo haría de manera parcial, en concordancia con lo observado por otros autores (van de Water et al., 2018, Shan et al., 2003, Tang et al., 2005). Este resultado evidencia la existencia de una sinergia entre el cobre, el CeO<sub>2</sub> y el TiO<sub>2</sub> al promover la reducción del catalizador, la cual no estaría relacionada solo con el soporte TiO<sub>2</sub> debido a que se comprobó que el catalizador Cu/TiO<sub>2</sub> exhibe una razón de consumo de hidrógeno baja en comparación con los catalizadores promovidos. Al comparar ambas familias de catalizadores, se observa que estas presentan comportamientos

diferentes, donde  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$  presenta una tendencia asintótica con el contenido de  $\text{CeO}_2$  mientras  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$  no lo hace. De esta forma, se propone que la reducción del soporte contribuiría a la razón de consumo  $\text{H}_2:\text{Cu}$ , explicando los resultados obtenidos. Hasta ahora, la información reportada en la bibliografía ha estado abocada al estudio de la interfaz  $\text{Cu} - \text{CeO}_x$ , pero el efecto estructural y mecanístico ocasionado por el  $\text{TiO}_2$  no se ha analizado más en detalle.

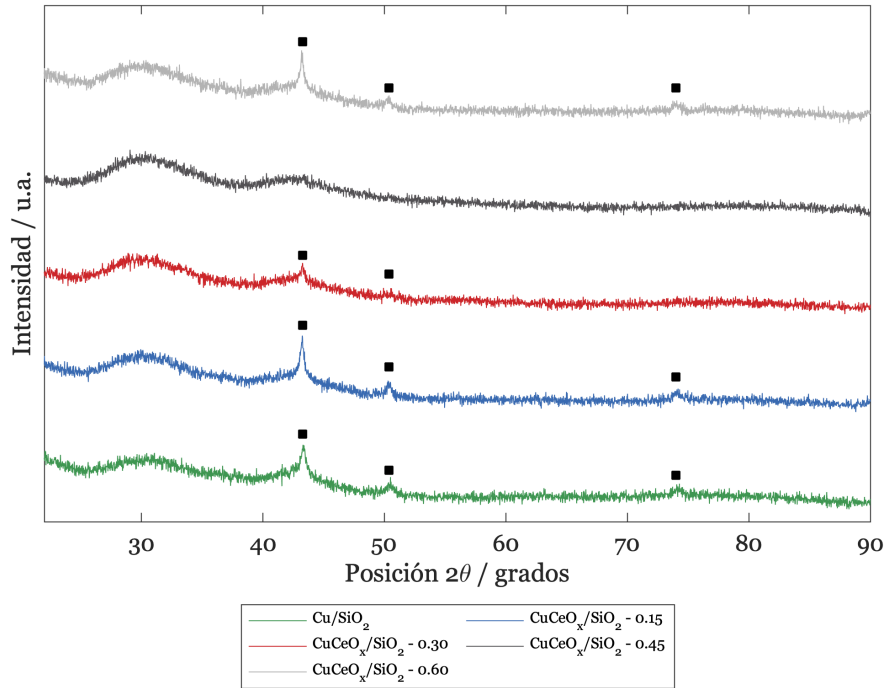


**Figura 4.6:** Curvas de  $\text{H}_2$ -TPR obtenidas para los catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$ . 30 mL<sub>STP</sub>/min, 10% vol.  $\text{H}_2/\text{Ar}$ , 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Por otra parte, se evaluaron los catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$  mediante *ex situ* XRD. Los resultados se presentan gráficamente en la figura 4.7. El lomo ubicado alrededor de 30 $^\circ$  corresponde con  $\text{SiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$  amorfas, mientras que los picos indicados corresponderían con las mismas señales de cobre identificadas para los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2$ . Por otro lado, de manera análoga a  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ , no se aprecian señales asociadas con  $\text{CeO}_2$  cristalino para ninguna de las concentraciones estudiadas, consistente con que esta especie se encontraría altamente dispersa. Sin embargo, los resultados contrastan con el catalizador anterior en el sentido de que los picos correspondientes con los cristales de cobre son apreciables incluso en  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2 - 0.60$ , sugerente de una dispersión sistemáticamente más baja, concordante



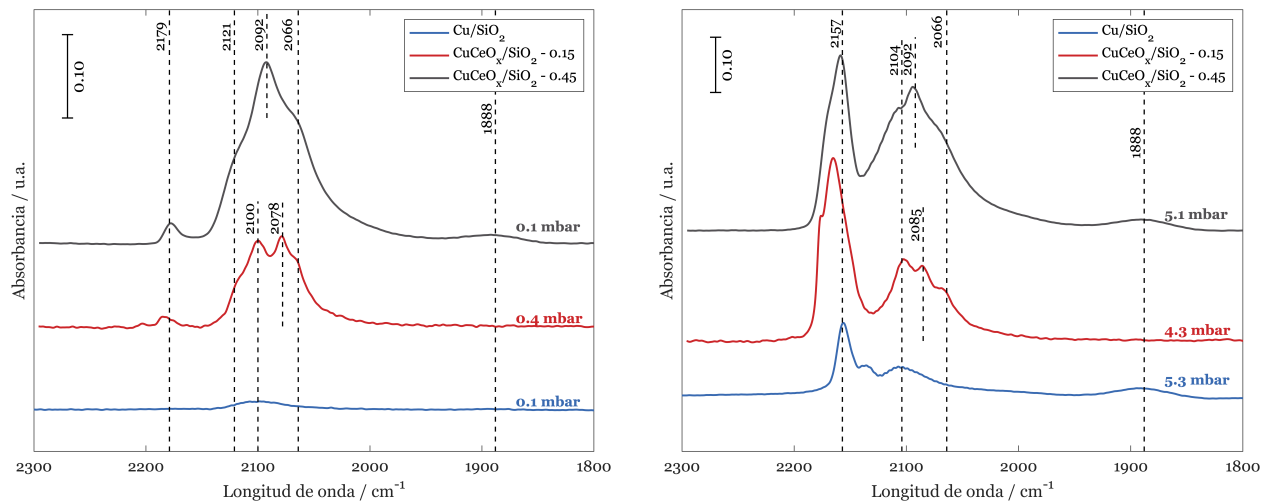
con los resultados a partir de TEM y  $\text{H}_2$ -TPR, e indicativo del impacto que el  $\text{TiO}_2$  tendría sobre esta variable. Además, de acuerdo con la observación anterior, se infiere que el  $\text{SiO}_2$  tendría además un efecto en la dispersión del  $\text{CeO}_2$ , evitando que se formen cristales de esta especie de un tamaño detectable por XRD.



**Figura 4.7:** Difractogramas XRD obtenidos para los catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$ . Cuadrado: cobre metálico ( $\text{Cu}^0$ ).

De acuerdo con los resultados de adsorción de CO (figura 4.8),  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  presenta una banda relacionada con cobre metálico pero ninguna asociada con  $\text{Cu(I)}$ , situación contraria a lo observado para  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$ . En este último caso, el mismo fenómeno se aprecia a presiones más altas de CO (figura 4.8). Estas diferencias demuestran el SMSI existente entre  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Cu}$ , a través del cual se generan especies de  $\text{Cu}$  con estado de oxidación  $1+$ . Por otra parte, los resultados exhiben la aparición de  $\text{Cu}^+$  en  $2118\text{ cm}^{-1}$  para las muestras soportadas en  $\text{SiO}_2$ , lo que comprobaría que el  $\text{CeO}_2$  se relaciona con la generación de  $\text{Cu}^+$  luego de la reducción de los sitios interfaciales, en concordancia con lo concluido por otros autores (A. Chen et al., 2019, Bu et al., 2016). En la misma línea, en el caso de  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2 - 0.15$  se observa la aparición de mayor cantidad de bandas de  $\text{Cu}^0$  en comparación con  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$ , las cuales además se sitúan en la región  $< 2100\text{ cm}^{-1}$  y, como tal, corresponden

a sitios de cobre diferentes que se generan con el añadido de  $\text{CeO}_2$  (figura 4.8). De esta forma, se infiere que la incorporación de  $\text{CeO}_2$  provoca un efecto estructural asociado con la modificación de los sitios de cobre. Para  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2 - 0.15$  y  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2 - 0.45$  se observa la aparición de una banda en  $1888 \text{ cm}^{-1}$ , probablemente atribuida a la adsorción de CO mediante enlace puente, característico de clusters de cobre más grandes. Esto concuerda con la discusión anterior en el sentido de que el  $\text{TiO}_2$  tendría la capacidad de dispersar de mejor manera el metal y generar partículas más pequeñas que no serían capaces de adsorber moléculas de CO de esta forma. Finalmente, tanto en los catalizadores soportados sobre  $\text{SiO}_2$  como en aquellos soportados sobre  $\text{TiO}_2$ , se aprecia la formación y el crecimiento de la señal en  $\sim 2170 \text{ cm}^{-1}$  asociada con  $\text{Ce}_{3+}$ . Sin embargo, sobre  $\text{TiO}_2$  la intensidad de esta última sería mayor por la contribución que la señal de  $\text{Ti}^{4+}$  tendría en esta región.



**Figura 4.8:** Adsorción de CO a  $-160^\circ\text{C}$ , bajas y altas presiones parciales de CO para catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$ .

# Capítulo 5

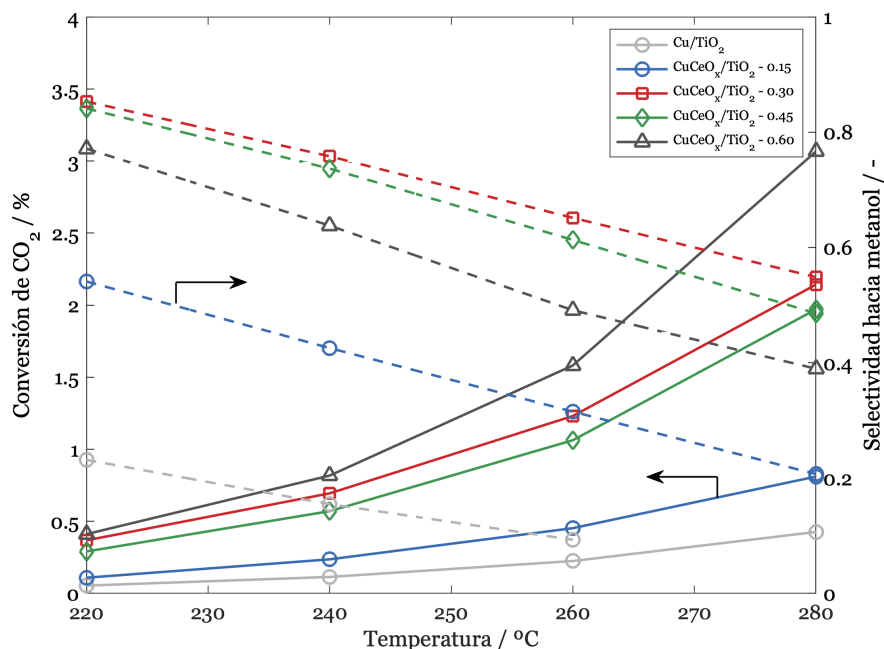
## Mediciones cinéticas

A continuación se presentan los resultados de las mediciones cinéticas realizadas para los catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$  y  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ . Estos se analizan en términos de conversión, selectividad, velocidad de reacción, TOF, y además se estudian efectos de KIE, GHSV y órdenes aparentes.

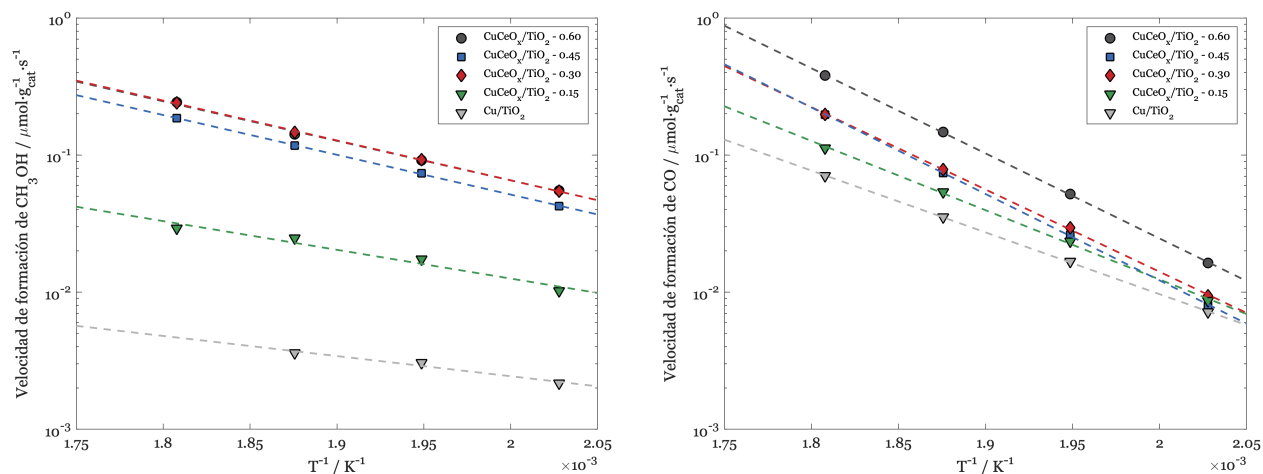
## 5.1. Resultados cinéticos CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>

Las conversiones de CO<sub>2</sub> y selectividades calculadas para cada muestra CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> se presentan en la figura 5.1. El comportamiento observado en función de la temperatura es el esperado de acuerdo a la dependencia de la constante cinética con esta variable y la naturaleza exotérmica de la formación de metanol. Además, se constata que tanto la conversión como la selectividad hacia metanol aumentan gradualmente con el contenido de CeO<sub>2</sub>. Este efecto es particularmente apreciable entre Cu/TiO<sub>2</sub> y CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-0.60 y, sin embargo, no genera una diferencia significativa entre las muestras con fracción de CeO<sub>2</sub> 0.3 y 0.45. En efecto, la conversión y selectividad aumentan 2.5% y 0.5 respectivamente para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.60 en comparación con Cu/TiO<sub>2</sub> a 280°C, mientras que el cambio es de 0.5% y 0.15 entre CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.60 y CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.30 para las mismas condiciones. Se sugiere que esta importante promoción podría atribuirse a la generación de un nuevo tipo de sitio activo con el añadido inicial de promotor, el cual contribuiría a la conversión de CO<sub>2</sub> hacia metanol. Por otro lado, debido a que el tamaño de las partículas es poco sensible al contenido de promotor (tabla 4.1), no se puede inferir acerca de una eventual relación entre la dispersión (i.e. longitud interfacial entre Cu y CeO<sub>2</sub> o entre Cu y TiO<sub>2</sub>) y la conversión y selectividad generadas por el catalizador. No obstante, los resultados contrastan con las conclusiones de Zhu et al., 2020 quienes descartan que el CeO<sub>2</sub> promueva de alguna manera la síntesis de metanol a partir de CO<sub>2</sub> sobre catalizadores Cu/CeO<sub>2</sub>.

Por otro lado, se observa que el efecto promotor no es constante en todo el abanico de condiciones estudiadas debido a que se observan importantes promociones para añadidos iniciales de CeO<sub>2</sub>, pero este efecto adquiere un comportamiento asintótico para fracciones mayores a 0.3. Esto es particularmente evidente para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.60, para el cual la selectividad resulta menor que para las muestras con fracciones 0.30 y 0.45. El mismo comportamiento se replica para las mediciones a 30 y 50 bar (ver Anexo 2) y coincide con el fenómeno asintótico observado para el consumo de H<sub>2</sub> en los experimentos de H<sub>2</sub> - TPR sobre CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>.



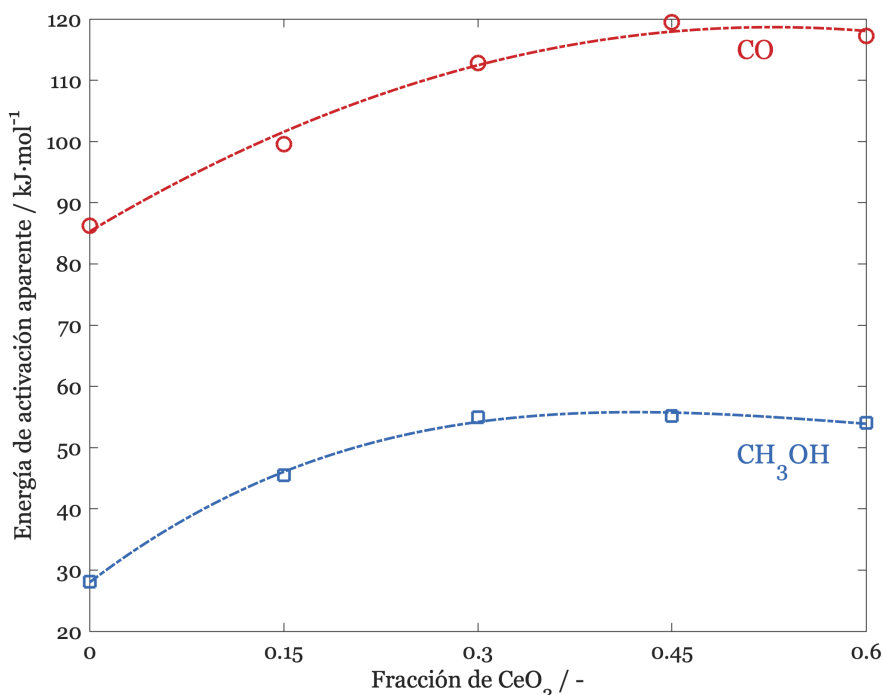
**Figura 5.1:** Conversión de  $\text{CO}_2$  y selectividad hacia metanol en función de la temperatura para los catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ .  $P = 8$  bar,  $20 \text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ , 25% vol.  $\text{CO}_2/75\%$  vol.  $\text{H}_2$ .



**Figura 5.2:** Arrhenius plot para las muestras  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ .  $P = 8$  bar,  $20 \text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ , 25% vol.  $\text{CO}_2/75\%$  vol.  $\text{H}_2$ .

Tal y como se expone en la figura 5.2, el mismo fenómeno se replica al graficar los Arrhenius plot de la síntesis de metanol, no así para la formación de CO. En efecto, se constata un incremento en la velocidad de formación de  $\text{CH}_3\text{OH}$  de al menos 1 orden de magnitud respecto de  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$ , mientras que aquella asociada con la formación de CO aumenta en mucho menor medida. Además, de acuerdo con la información presentada en la figura 5.3, las energías de activación aparentes para la formación de ambos productos aumentan con

el contenido de CeO<sub>2</sub>, consistente con la generación de un nuevo sitio activo para ambas especies. De esta forma, se verifica la hipótesis expuesta en la sección anterior, según la cual la promoción de Cu con CeO<sub>2</sub> resultaría en la formación de un nuevo sitio, el cual sería activo para la síntesis de metanol a partir de CO<sub>2</sub>, en concordancia además con lo expuesto por otros autores (A. Chen et al., 2019, Bu et al., 2016, Graciani et al., 2014). Esto ocasionaría a su vez la modificación de las energías de activación aparentes, afectando la velocidad neta de formación de metanol y, en menor cuantía, la de monóxido de carbono. De esta forma, el efecto observado en la selectividad con el contenido de promotor se debería en gran medida a una promoción de la síntesis de metanol en desmedro de una inhibición de la formación de CO. Debido a que probablemente el sitio activo para las reacciones se desplaza hacia la interfaz entre Cu y Ce, Bu et al., 2016 proponen que los clusters de cobre jugarían el único rol de disociar y distribuir el H adsorbido hacia la interfaz con el propósito de mantener el Ce en su estado reducido (III). Sin embargo, se ha reportado con anterioridad acerca de la capacidad de la superficie de cobre para formar CO a partir de CO<sub>2</sub> (Studt et al., 2014, Studt et al., 2015, Karelavic et al., 2019). De esta forma, no se puede descartar que los átomos de cobre expuestos en los catalizadores CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> sean además los sitios activos para la r-WGSR. Se sugiere entonces que los añadidos iniciales de promotor resultarían en la generación de nuevos sitios, probablemente interfaciales entre cobre y óxido de cerio, los cuales serían activos casi exclusivamente para metanol, mientras que el CO se produciría mayoritariamente en la superficie de cobre. Por otro lado, debido a que la energía de activación aparente aumenta con el CeO<sub>2</sub>, se propone que los nuevos sitios serían más lentos que aquellos presentes en Cu/TiO<sub>2</sub> para la síntesis de ambos productos. Así, estas hipótesis son capaces de explicar los resultados cinéticos en el sentido de que (i) sitios menos activos se relacionan con un incremento de la energía de activación aparente (figura 5.3) y (ii) nuevos sitios casi exclusivos para producir metanol tendrían un mayor impacto sobre la velocidad de formación de este compuesto que sobre la de CO (figura 5.2). La información presentada hasta este punto no permite confirmar o descartar las hipótesis mencionadas respecto de si los sitios activos de ambos productos coinciden o son diferentes en naturaleza.



**Figura 5.3:** Energías de activación aparentes para la formación de metanol y monóxido de carbono.  $P = 8$  bar,  $20 \text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$  25% vol.  $\text{CO}_2/75$  % vol.  $\text{H}_2$ .

Por otro lado, las energías de activación aparentes (5.3) dejan de aumentar desde fracciones de promotor iguales a 0.30, ocasionando el mismo comportamiento asintótico evidenciado anteriormente, probablemente debido a que a partir de esta concentración no se generan mayor cantidad de sitios activos. De esto se desprende además que la promoción observada estaría directamente relacionada con la cantidad de nuevos sitios activos en la interfaz  $\text{Cu} - \text{CeO}_2$  y no con modificaciones en la reactividad de estos. Así, la hipótesis de que la naturaleza del sitio activo se modifica con la concentración de promotor es poco plausible. Para explicar el comportamiento asintótico, nuevamente se sugiere que este se debería a que los clusters de cobre, los cuales no cambian de tamaño con el contenido de  $\text{CeO}_2$  como se evidenció a través de las imágenes TEM y XRD, se quedarían sin espacio para continuar formando sitios activos, hipotéticamente interfaciales. Así, para concentraciones altas de promotor se observaría el fenómeno asintótico tanto en términos de  $\text{H}_2$ -TPR, conversión, velocidad de formación y, ahora, energía de activación aparente. Este comportamiento se replica a 30 y 50 bar, indicativo de que el mecanismo de reacción y el sitio activo son independientes de la presión del sistema.

En términos comparativos, en la tabla 5.1 se presentan velocidades de formación de metanol reportadas en la literatura bajo condiciones de operación y catalizadores similares a los de este trabajo. Se observa que el catalizador industrial CuZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el más activo hacia metanol. Sin embargo, pese a los bajos contenidos de cobre para los catalizadores de este trabajo (i.e. 6% wt.), se evidencia que la actividad es mayor a la obtenida por Chang et al. 2017, Bansode et al. 2013 y Samson et al., 2014.

**Tabla 5.1:** Comparación de la velocidad de formación metanol respecto de información bibliográfica

	$r_{\text{MeOH}} / \mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	T / K	P / MPa	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	Ref
CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> - 0.60	0.24	513	3	3:1	Este trabajo
CuCeTiO <sub>x</sub>	0.13	508	3	3:1	Chang et al. 2017
CuZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.60	503	3	3:1	Li et al., 2014
Cu/SiO <sub>2</sub>	0.08	508	3	3:1	Chang et al. 2017
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	505	3	3.8:1	Bansode et al., 2013
Cu/ZrO <sub>2</sub>	0.17	513	8	3:1	Samson et al., 2014

## 5.2. Órdenes aparentes de reacción

Mediante el estudio de la reacción a diferentes concentraciones de alimentación, se determinaron los órdenes aparentes de las velocidades de formación de metanol y CO respecto de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. Los resultados se presentan a 30 bar en las figuras 5.4 y 5.5. Las mediciones a 50 bar no arrojan resultados diferentes, por lo que se concluye que los órdenes serían independientes de la presión del sistema. Se observa que el orden respecto de CO<sub>2</sub> permanece constante con la temperatura para ambas reacciones, independientemente del contenido de CeO<sub>2</sub>. Esto podría atribuirse a que la entalpía de adsorción de CO<sub>2</sub> probablemente es baja y, como tal, el proceso no se ve limitado por incrementos de temperatura como sí ocurriría para una adsorción altamente exotérmica. Por otra parte, también a partir de la figura 5.4, se constata que el orden disminuye para ambas reacciones toda vez que el contenido de CeO<sub>2</sub>



aumenta. Así, se infiere que, a medida que esto ocurre, se generan más sitios activos con la capacidad de adsorber fácilmente el  $\text{CO}_2$ , resultando en una disminución del efecto de la presión parcial de esta especie sobre las velocidades de formación de ambos productos. Esta hipótesis coincide con las conclusiones de Chang et al., 2017 obtenidas mediante análisis  $\text{CO}_2$ -TPD, mediante las cuales se constató que el  $\text{CeO}_2$  mejoraba la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, para mayores agregados de promotor, se aprecia el mismo comportamiento asintótico con la concentración de  $\text{CeO}_2$  descrito anteriormente. Nuevamente, se sugiere la existencia de un elemento estructural en el catalizador, relacionado con la cantidad de sitios activos, que comenzaría a limitar la velocidad de reacción para fracciones altas de esta especie. De esta forma, se explica por qué el orden aparente respecto de  $\text{CO}_2$  permanece aproximadamente constante. Otros autores han reportado con anterioridad acerca de la afinidad que las vacancias de oxígeno, sitios ácidos Lewis, tendrían por el  $\text{CO}_2$  (Bu et al., 2016, A. Chen et al., 2019, Zhu et al., 2020). En síntesis, (i) mayor cantidad de sitios activos con vacancias de oxígeno se traducen en mayor concentración de especies carbonosas en superficie y una disminución consecuente del orden aparente de reacción respecto de  $\text{CO}_2$  y (ii) cuando se dejan de formar sitios activos (i.e. fracción de  $\text{CeO}_2$  igual o superior a 0.30), la concentración de intermediarios deja de aumentar, lo que resultaría en el comportamiento asintótico observado.

Desde el punto de vista de un modelo cinético, la magnitud de los órdenes aparentes de reacción sugiere que el  $\text{CO}_2$  se encuentra en la secuencia de pasos para formar ambos productos, así como la existencia de especies abundantes en superficie equilibradas o provenientes del  $\text{CO}_{2(g)}$ . Formiatos, carbonatos y carboxilos se han propuesto por otros autores como MASI e intermediarios de reacción (Graciani et al., 2014).

Por otro lado, a partir de la figura 5.5-a se evidencia que, a diferencia del orden respecto de  $\text{CO}_2$ , aquel respecto de  $\text{H}_2$  aumenta con la temperatura para la formación de metanol. Esto se atribuiría a que la adsorción disociativa de  $\text{H}_2$  sería altamente exotérmica y, como tal, se limitaría por altas temperaturas, resultando en que la presión parcial juegue un rol más importante al aumentar  $T$ . Además, el valor del orden aparente es siempre cercano a 1, consistente con que la síntesis de  $\text{CH}_3\text{OH}$  ocurriría siguiendo múltiples hidrogenaciones y

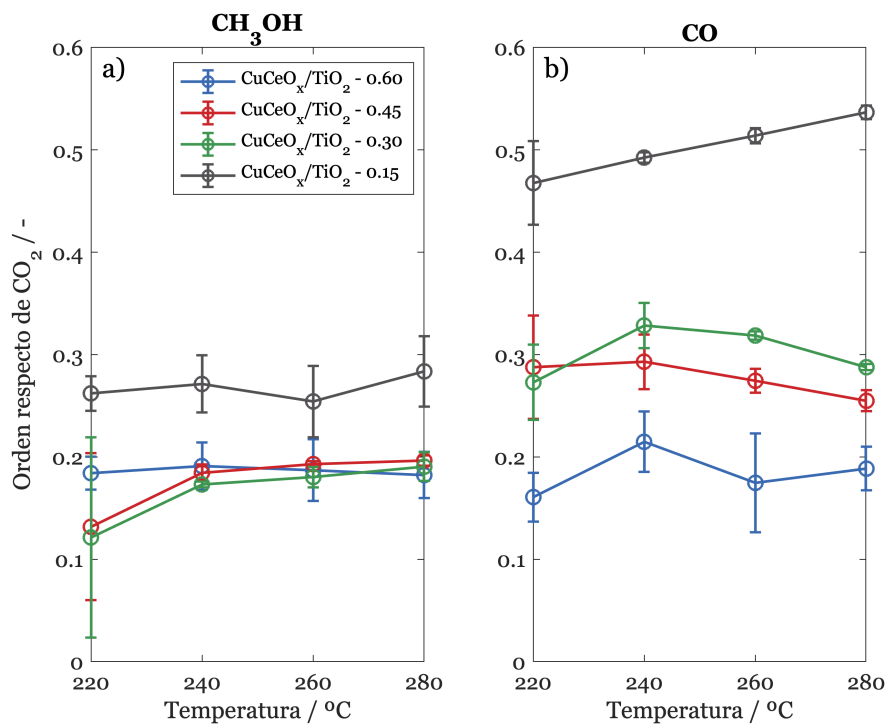


Figura 5.4: Orden aparente respecto de CO<sub>2</sub> en función de la temperatura. P = 30 bar, 150 mL<sub>STP</sub>/min.

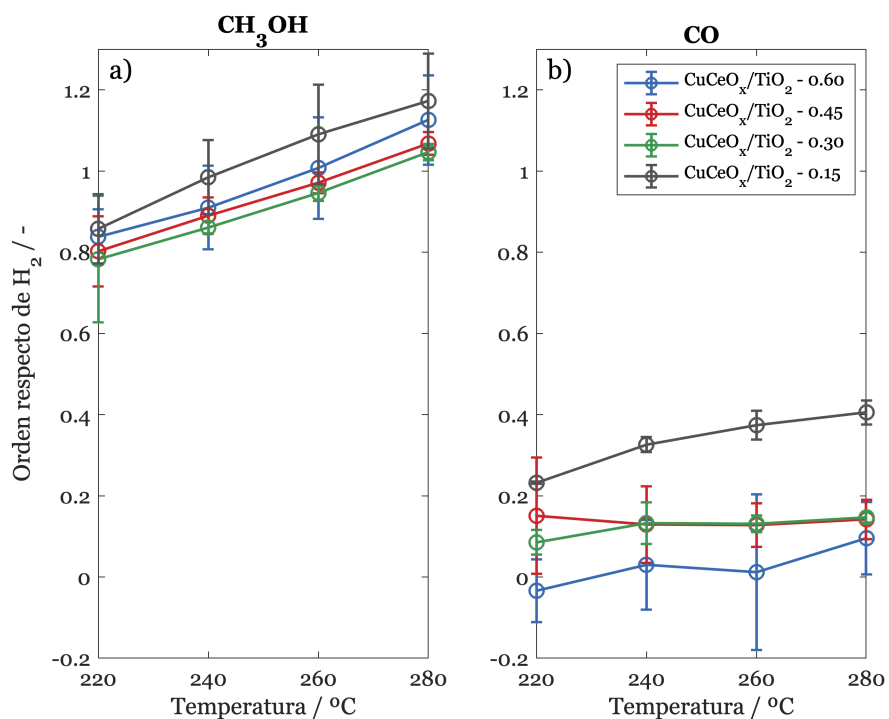
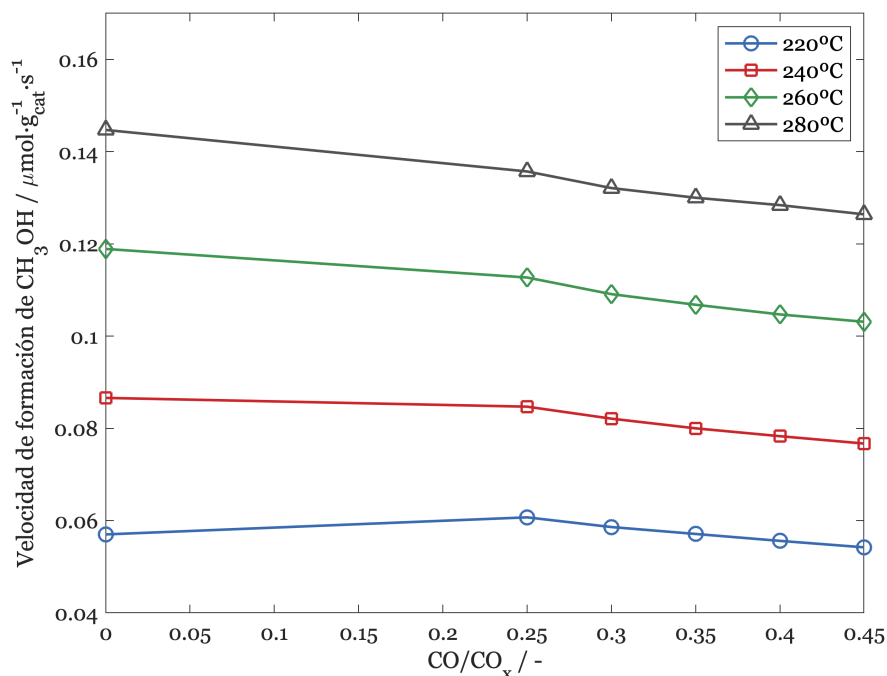


Figura 5.5: Orden aparente respecto de H<sub>2</sub> en función de la temperatura. P = 30 bar.

que, por lo tanto, la cinética sería altamente dependiente de la concentración de  $H_2$  en fase fluida. Se observa igualmente que los órdenes para la síntesis de metanol son constantes con el contenido de  $CeO_2$ , lo que concuerda con que la adsorción disociativa del hidrógeno ocurriría sobre la superficie de cobre (Lacerda de Oliveira Campos et al., 2021) y, por lo tanto, debido a que la dispersión de Cu permanece aproximadamente constante, la concentración de promotor no tendría impacto alguno en el orden aparente respecto de  $H_2$ . En la misma línea, el orden para la r-WGSR es aproximadamente igual a cero para todas las muestras excepto para  $CuCeO_x/TiO_2-0.15$ . En retrospectiva, a causa de los órdenes con comportamientos diferentes, se vuelve a sugerir que la hidrogenación de  $CO_2$  ocurriría sobre un sitio distinto de la superficie de cobre, probablemente en la interfaz entre esta especie y el  $CeO_2$ . Desde el punto de vista de un modelo cinético, los órdenes aparentes de reacción no permiten discriminar si el mecanismo de la r-WGSR ocurre asistido por hidrógeno o mediante un mecanismo redox (Studt et al., 2014) y, sin embargo, sugiere un número mínimo de hidrogenaciones previas al RDS de metanol.

Con el propósito de estudiar el efecto de los productos en la velocidad de formación de metanol, se alimentaron distintas concentraciones de  $CO_{(g)}$  a la mezcla de reacción. Los resultados se presentan en la figura 5.6 y, a partir de ellos, se aprecia que la velocidad de reacción permanece aproximadamente constante, independientemente de la temperatura y la concentración de  $CO_{(g)}$ . El leve decrecimiento constatado estaría relacionado con la disminución en la presión parcial de  $CO_{2(g)}$ , mas no con un impacto directo del  $CO_{(g)}$  en la cinética. Como consecuencia, se propone que el monóxido de carbono no formaría parte del balance de especies en superficie. Además, se verifica lo indicado por otros autores respecto a que en mezclas  $CO + CO_2$  la fuente principal de carbono sería el  $CO_2$  (Zhu et al., 2020, Studt et al., 2015).

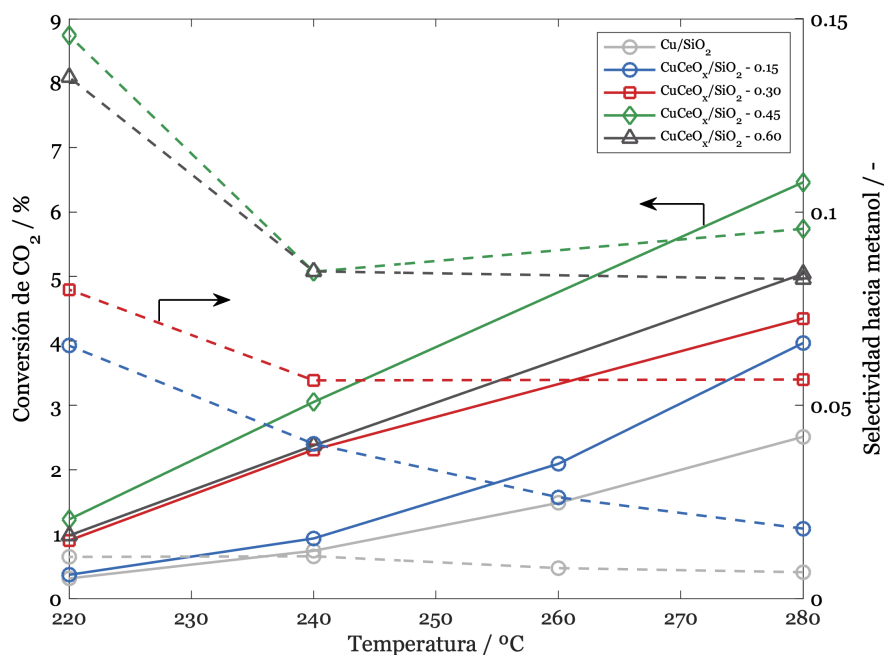


**Figura 5.6:** Efecto de la alimentación de CO en la velocidad de formación de metanol en función de la temperatura. P = 30 bar, 150 mL<sub>STP</sub>/min.

### 5.3. Resultados cinéticos CuCeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>

Los resultados cinéticos para las muestras CuCeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> se presentan en términos de conversión y selectividad en la figura 5.7. En ella, se observa un comportamiento asintótico similar a aquel descrito para los catalizadores CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>, así como la fuerte promoción inicial desarrollada luego del añadido de promotor. Nuevamente, se sugiere que este efecto se relacionaría con la generación de un nuevo sitio activo, el cual estaría abocado a la síntesis de metanol. En comparación con los catalizadores CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>, aquellos soportados en SiO<sub>2</sub> exhiben conversiones mayores y selectividades sistemáticamente menores (i.e. doble de conversión y selectividad 4 veces menor a 280°C). Así, se infiere que el TiO<sub>2</sub> juega un rol fundamental en dirigir la reacción hacia la síntesis de metanol asociado necesariamente con la inhibición de la r-WGSR debido a las conversiones menores.

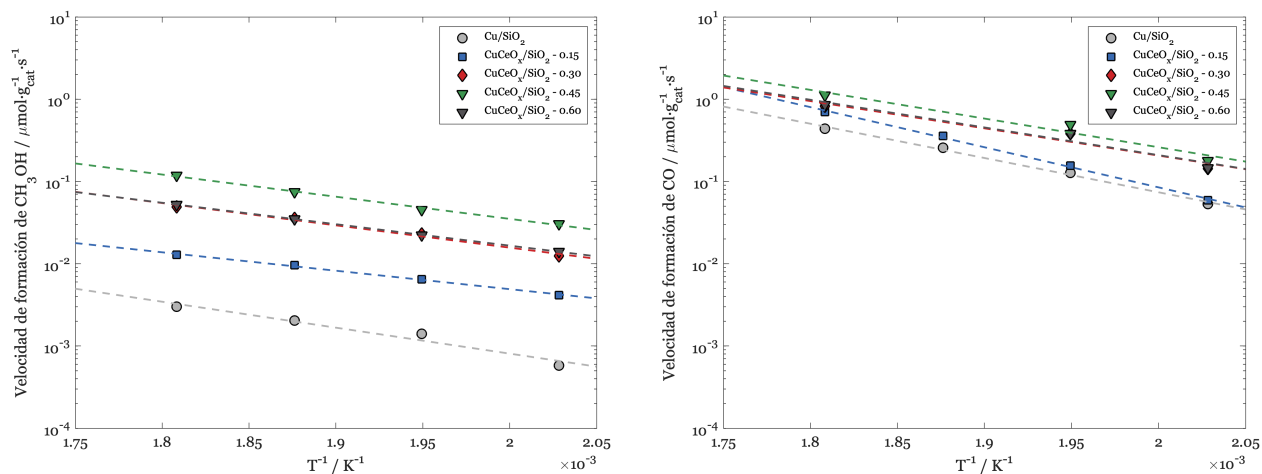
El comportamiento asintótico se aprecia de manera más clara en los Arrhenius plot para los catalizadores CuCeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (figura 5.8). En ella, se constata que la velocidad de formación de CO prácticamente no depende del contenido de CeO<sub>2</sub>, mientras que la de



**Figura 5.7:** Conversión de  $\text{CO}_2$  y selectividad hacia metanol en función de la temperatura para los catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$ .  $P = 8$  bar,  $20 \text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ ,  $25\%$  vol.  $\text{CO}_2/75\%$  vol.  $\text{H}_2$ .

$\text{CH}_3\text{OH}$  exhibe un incremento brusco al inicio y luego tiende a un valor constante. Debido a que el fenómeno es el mismo entre ambas familias de catalizadores, se propone que el efecto asintótico observado, al menos cualitativamente, se debería exclusivamente al  $\text{CeO}_2$ , mas no al soporte. Consecuentemente, se vuelve a sugerir que el sitio activo para metanol estaría relacionado con el óxido de cerio y que probablemente se trataría de la interfaz entre cobre y promotor, en una configuración  $\text{Cu}^0 - \text{Cu}^+ - \text{O}_v - \text{Ce}^{3+}$  reportada con anterioridad (A. Chen et al., 2019, Bu et al., 2016). Por otro lado, en comparación con los catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ , se observa que la velocidad de formación de CO es aproximadamente 1 orden de magnitud mayor, mientras que la de metanol permanece aproximadamente constante. De esta forma, se comprueba que la menor selectividad obtenida para los catalizadores soportados en  $\text{SiO}_2$  se atribuiría a una velocidad de formación de CO mayor, ocasionada a su vez por el cambio de soporte. Así, se infiere que el  $\text{TiO}_2$  tendría un impacto en la cinética, inhibiendo la síntesis de CO pero sin afectar la formación de metanol. De acuerdo con la información de la que se dispone hasta el momento, se propone que el SMSI existente entre Cu y  $\text{TiO}_2$  y la abundancia de  $\text{Cu}^+$  en catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$  explicarían la inhibición. Finalmente, el hecho de que el

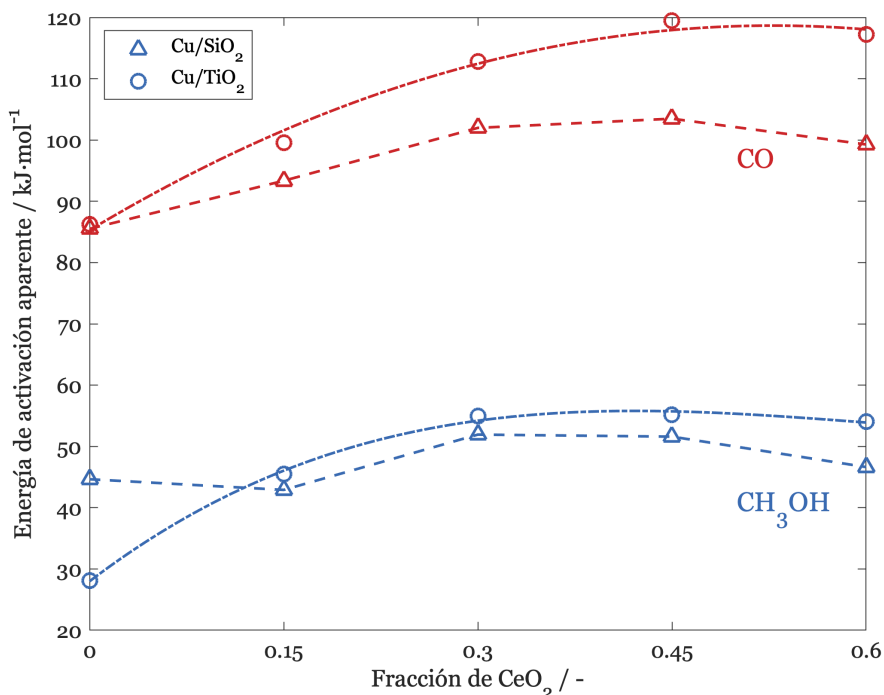
soporte afecte únicamente la cinética de una de las reacciones sugiere nuevamente, en directa relación con la discusión para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>, que los productos se formarían sobre sitios diferentes, y que aquel abocado a la síntesis de metanol sería independiente del soporte.



**Figura 5.8:** Arrhenius plot para las muestras CuCeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>. P = 8 bar, 20 mL<sub>STP</sub>/min, 25% vol. CO<sub>2</sub>/75% vol. H<sub>2</sub>.

La figura 5.9 presenta las energías de activación aparentes para los diferentes catalizadores soportados en SiO<sub>2</sub>. A partir de ella, se observa que la  $E_{act}$  para metanol tiene el mismo comportamiento y exhibe valores cercanos respecto de CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> (i.e. diferencia promedio de ~10 kJ/mol). En contraste, al aumentar el contenido de CeO<sub>2</sub>, la energía de activación aparente para CO exhibe valores sistemáticamente menores en CuCeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, aún cuando ambos catalizadores presentan un comportamiento similar con el contenido de CeO<sub>2</sub>. Estos resultados reafirman las hipótesis de que (i) los productos se generan sobre sitios diferentes en CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> y (ii) el TiO<sub>2</sub> inhibiría la síntesis de CO, sin impactar el activo sitio la de formación de metanol.

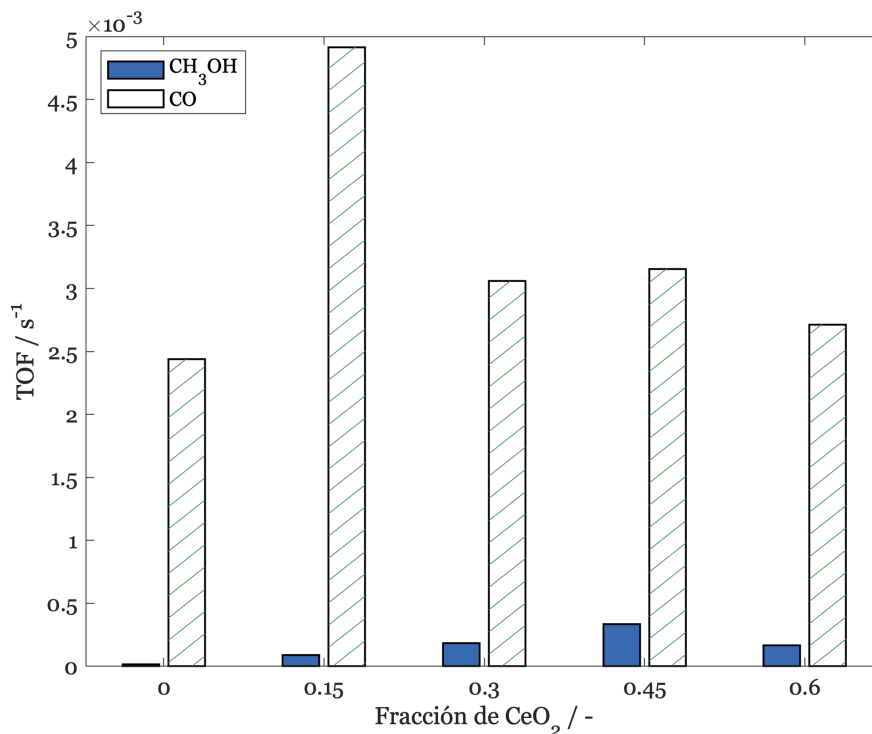
Por otra parte, las velocidades de reacción para CuCeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> normalizadas por sitio expuesto de cobre se presentan en la figura 5.10. Aquí, se vuelve a constatar el mismo comportamiento asintótico descrito anteriormente para la formación de metanol, tanto en catalizadores soportados en TiO<sub>2</sub> como en SiO<sub>2</sub>. Esto es, la velocidad de formación de esta especie aumenta hasta fracciones de promotor de 0.30 y luego permanece constante. En contraste, mientras la TOF para metanol permanece aproximadamente en los mismos valores



**Figura 5.9:** Energías de activación aparentes para la formación de metanol y monóxido de carbono.  $P = 8$  bar,  $20 \text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$  25% vol.  $\text{CO}_2/75$  % vol.  $\text{H}_2$ .

que para  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ , la TOF para CO aumenta al menos 1 orden magnitud, consistente con velocidades de formación más altas y dispersiones de cobre más bajas.

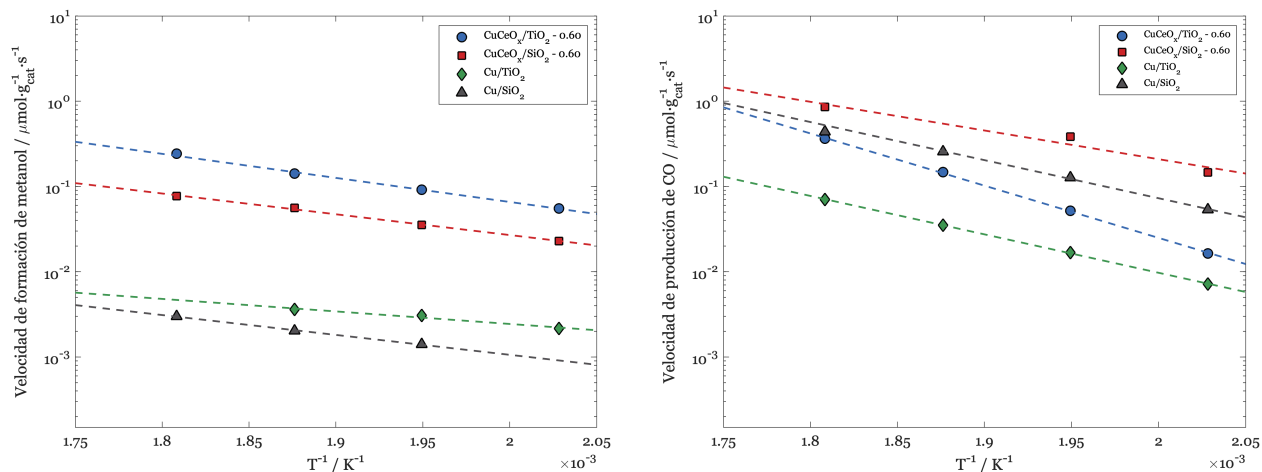
En síntesis, el  $\text{TiO}_2$  es capaz de inhibir la producción de CO sobre los catalizadores de cobre promovidos por  $\text{CeO}_2$ , ocasionando un incremento en la selectividad hacia metanol. Pese a que la dispersión de cobre resultó mayor con el soporte  $\text{TiO}_2$  y, debido a que se ha reportado que la r-WGSR sería capaz de ocurrir en la superficie del cobre (Lacerda de Oliveira Campos et al., 2021), se propone que la incorporación de Cu altamente disperso en la matriz cristalina del  $\text{TiO}_2$  (C.-S. Chen et al., 2020) generaría sitios de esta especie que serían menos activos para la síntesis de CO, lo que se conjuga además con a la existencia de un SMSI entre cobre y  $\text{TiO}_x$  (S. Liu et al., 2019, C. Zhang et al., 2022), mediante el cual las partículas de Cu quedarían parcialmente cubiertas. En cualquier caso, la disminución en la conversión y el consecuente incremento de la selectividad fundamentan estas hipótesis en el sentido que la utilización de  $\text{TiO}_2$  reduciría la cantidad de sitios disponibles para la formación de CO. En la misma línea, al menos en términos cinéticos, la implementación de  $\text{TiO}_2$  no tiene efecto alguno en la síntesis de metanol, observándose velocidades de formación en el mismo orden



**Figura 5.10:** TOF para metanol y monóxido de carbono.  $T = 260^\circ\text{C}$ ,  $P = 8$  bar,  $20$   $\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ ,  $25\%$  vol.  $\text{CO}_2/75\%$  vol.  $\text{H}_2$ .

de magnitud, un comportamiento similar para distintas concentraciones de promotor entre ambas familias de catalizadores y energías de activación aparentes similares. Un resumen de los resultados se presenta gráficamente en la figura 5.11. En concordancia con la discusión anterior, aquí se observa que la velocidad de formación de metanol se encuentra en el mismo orden de magnitud para iguales contenidos de promotor, consistente con que esta reacción sería independiente del soporte ( $\text{TiO}_2$  o  $\text{SiO}_2$ ). En contraste, los catalizadores con velocidad de producción de CO más baja son aquellos soportados en  $\text{TiO}_2$ , con diferencias de aproximadamente 1 orden de magnitud respecto de aquellos soportados en  $\text{SiO}_2$ , evidenciando nuevamente el impacto negativo del primero en la r-WGSR.



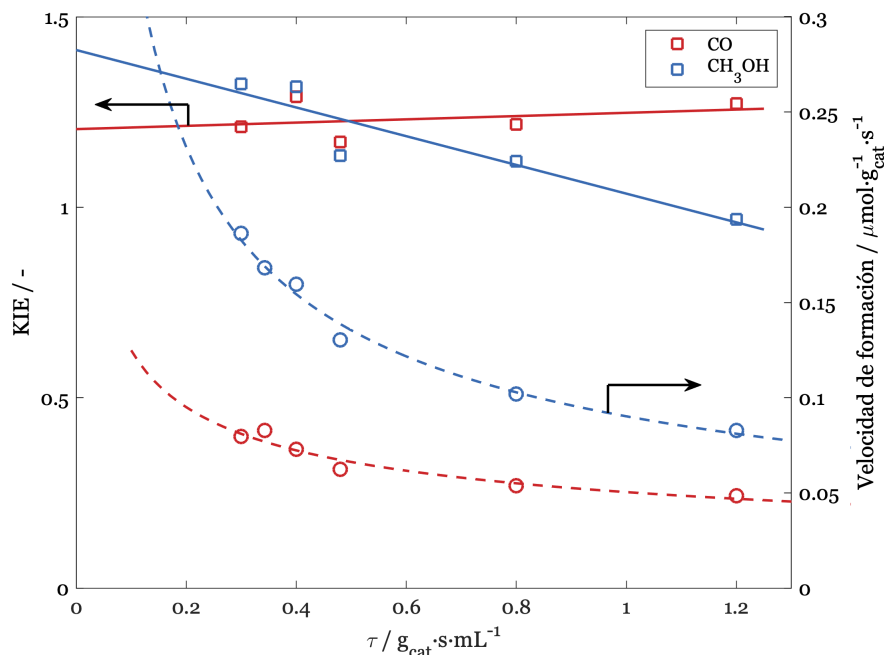


**Figura 5.11:** Arrhenius plot para distintos catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ .  $P = 8$  bar,  $20 \text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ , 25% vol.  $\text{CO}_2/75\%$  vol.  $\text{H}_2$ .

## 5.4. Efecto cinético de isótopos $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ (KIE)

Se estudió el efecto cinético del intercambio isotópico  $\text{H}_2/\text{D}_2$  sobre los catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ . Los resultados se presentan gráficamente en la figura 5.12. Las mediciones del KIE se realizaron bajo diferentes condiciones de velocidad espacial con el propósito de obtener resultados extrapolables a tiempo de residencia cero. De acuerdo con la bibliografía recopilada al momento de este estudio, no hay información disponible de análisis KIE de  $\text{H}_2/\text{D}_2$  realizado para la síntesis de metanol sobre  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ .

Se observa que ambas reacciones exhiben un KIE normal para tiempo de residencia extrapolado a cero, siendo el KIE para metanol mayor que aquel para la formación de CO. Esto contrasta con resultados de otros autores sobre  $\text{CuZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Kunkes et al., 2015) para los cuales se evidenció un KIE inverso y, sin embargo, concuerda con las conclusiones de Y. Yang et al., 2008. Por otro lado, debido a que el KIE para metanol es mayor se sugiere que el paso cinéticamente relevante de la síntesis de  $\text{CH}_3\text{OH}$  se lleva a cabo con la intervención de mayor cantidad de átomos de hidrógeno (i.e.  $\text{KIE}_{\text{CO}} \sim 1.2$  y  $\text{KIE}_{\text{CH}_3\text{OH}} \sim 1.4$ ). Además, la existencia de un efecto cinético de isótopos para la r-WGSR permite descartar el mecanismo redox, mediante el cual el  $\text{CO}_2$  reacciona en superficie sin la asistencia de hidrógeno para



**Figura 5.12:** Efecto cinético de isótopos ( $KIE = r_{H_2}/r_{D_2}$ ) y de la velocidad espacial en las velocidades de reacción.  $T = 240^\circ\text{C}$ ,  $P = 8$  bar, 25% vol.  $\text{CO}_2/75\%$  vol.  $\text{H}_2$ .

formar CO. De esta forma, se sugiere que esta reacción ocurriría siguiendo la hidrogenación de carboxilos, tal y como se ha propuesto con anterioridad para superficies de cobre (Studd et al., 2014). Otros autores han descartado, por razones energéticas, que los formiatos puedan actuar como intermediarios en la r-WGSR y, por lo tanto, estos serían espectadores de la reacción (Cámara et al., 2014, Y. Yang et al., 2010). Por otra parte, la diferencia entre los valores del KIE sugiere que estos productos se formarían siguiendo RDS diferentes, lo que ayuda a comparar la secuencia de pasos de reacción pero no permite descartar el mecanismo de reacciones en serie (r-WGSR + CO hydro) propuesto en la literatura a partir de análisis DFT sobre CeO<sub>x</sub>/Cu (Graciani et al., 2014).

En cuanto al efecto del tiempo de residencia en las velocidades de reacción, se observa un decaimiento exponencial para cada producto y un impacto más importante para la síntesis de metanol que para la formación de monóxido de carbono. Esto último podría estar relacionado con la readsorción de CH<sub>3</sub>OH en superficie para tiempos de residencia altos, en concordancia con las observaciones de otros autores para catalizadores de cobre (Kunkes et al., 2015, Larmier et al., 2017). De existir la readsorción de productos, esta

deberá tenerse en cuenta al momento del análisis de los resultados de SSITKA. Si bien el efecto de la velocidad espacial es más importante para CH<sub>3</sub>OH, ambos productos se ven afectados por cambios en esta variable, probablemente debido a que los sitios activos de ambas reacciones se están viendo comprometidos, ya sea a causa del envenenamiento de la superficie por agua o el bloqueo de sitios luego de la formación de carbonatos, según propone Zhu et al., 2020. En la misma línea, el hecho de que el comportamiento sea distinto para las dos reacciones reafirma que estas ocurren sobre sitios diferentes, lo que nuevamente apunta a un mecanismo mediante el cual el CO se generaría sobre la superficie de cobre, y el metanol lo haría en el nuevo sitio interfacial. Esto además concuerda con los resultados cinéticos.

De cualquier forma, tanto CO como CH<sub>3</sub>OH son productos primarios de las reacciones debido a que la velocidad de formación de ambos es positiva para tiempo de residencia igual a cero. A partir de esta evidencia experimental, resulta tentador descartar el mecanismo r-WGSR + CO hydro propuesto por Graciani et al., 2014, sin embargo es necesario considerar que la síntesis de metanol podría ocurrir siguiendo esta secuencia de pasos elementales, mientras que la formación de CO se llevaría a cabo a través de una ruta paralela, obteniéndose de igual forma los resultados experimentales aquí descritos.

## Capítulo 6

# Mediciones *operando* - DRIFTS y SSITKA

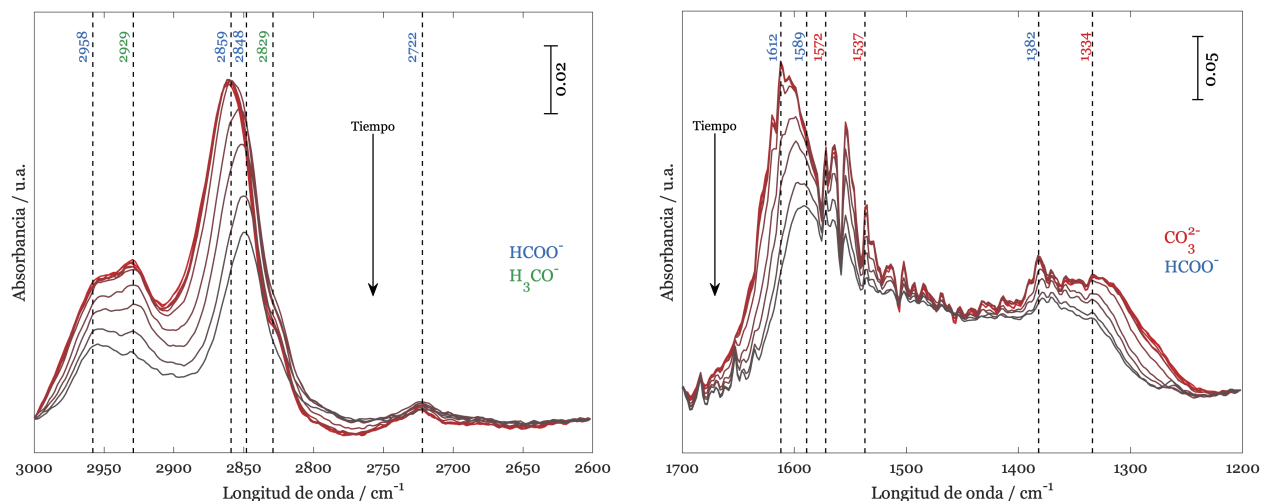
## 6.1. Resultados DRIFTS CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>

Se evaluaron los catalizadores CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> con fracciones 0.60, 0.30 y 0.15 y la muestra Cu/TiO<sub>2</sub> en *operando* - DRIFTS bajo condiciones transitorias. Los resultados se presentan gráficamente en las siguientes secciones. Para cada catalizador se realizaron mediciones DRIFTS a diferentes temperaturas y se comprobó que la energía de activación aparente fuese similar a aquella obtenida bajo régimen cinético en el reactor de laboratorio. De esta forma, se concluyó que la celda DRIFTS operaba en ausencia de fuertes limitaciones de transporte. Los resultados para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.15 son equivalentes a CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.30, por lo que estos últimos se presentan en el Anexo 10 y solo se utilizarán para efectos comparativos.

### 6.1.1. Cambio H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar → H<sub>2</sub>/He/Ar

Los resultados para el cambio H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar → H<sub>2</sub>/He/Ar sobre CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.60 se presentan en las figuras 6.1 y 6.2, mientras que los correspondientes mapas de calor se exponen en el Anexo 8. En primer lugar, el catalizador Cu/TiO<sub>2</sub> no presentó picos diferenciables del ruido propio del espectro bajo ninguna de las condiciones experimentales estudiadas. Este resultado permite relacionar la leve actividad de estos catalizadores con la baja concentración de especies en superficie, así como el efecto que el CeO<sub>2</sub> tendría en la generación de especies abundantes y el consecuente incremento en la actividad. Además, nuevamente sugiere la existencia del SMSI entre Cu y TiO<sub>x</sub> que resultaría en que no se adsorban especies sobre el cobre. Por otro lado, de acuerdo con las figuras presentadas en el Anexo 9 para los catalizadores con fracciones de CeO<sub>2</sub> 0.60 y 0.15 (figura 9.4), se observa que las señales de CO<sub>2</sub> en fase gas desaparecen completamente luego del cambio de alimentación, y que la zona de los carbonilos (i.e. 1800 - 2300 cm<sup>-1</sup>) no presenta picos asociados con CO adsorbido en la superficie. Esto es consistente con los resultados de la figura 5.6, mediante los cuales se concluyó que el CO no sería una especie abundante en superficie.

De acuerdo con la base de datos recopilada y presentada en el Anexo 3, se asociaron los picos observados en las distintas regiones con especies en superficie. Para la muestra CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.60 (figura 6.1) en la región de las vibraciones C - H (i.e. 2500 - 3000 cm<sup>-1</sup>), los picos

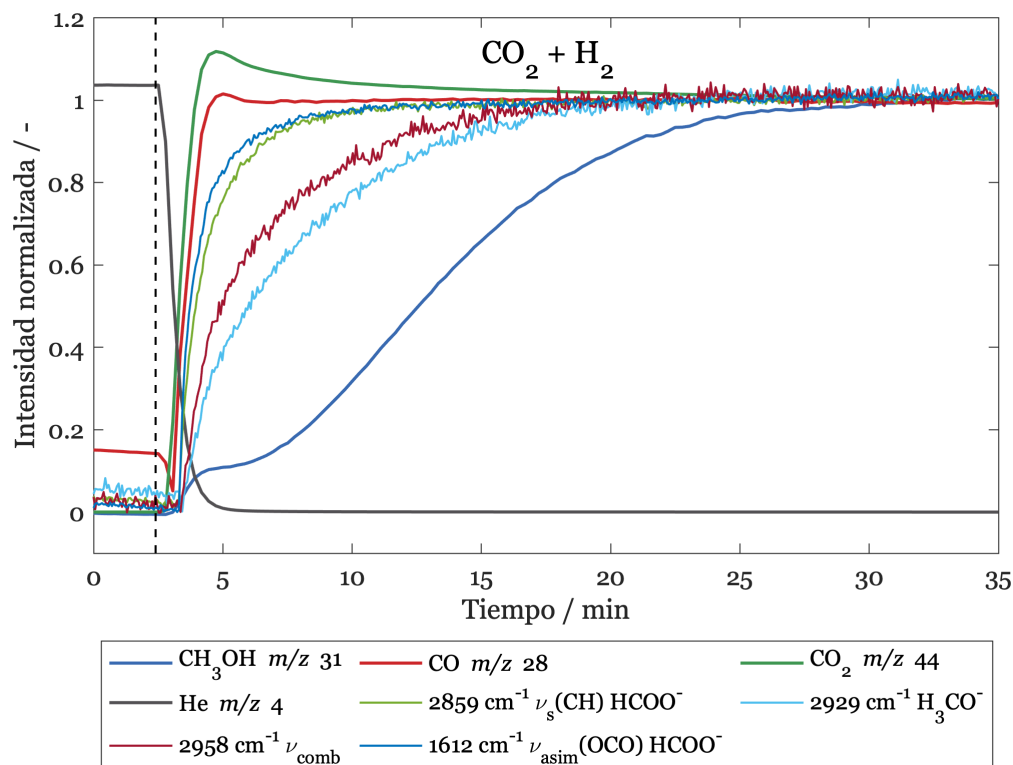


**Figura 6.1:** Evolución de los espectros FTIR luego del cambio 60% $H_2$ /20% $CO_2$ /20%Ar  $\rightarrow$  60% $H_2$ /20%He/20%Ar para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.60. T = 240°C, P = 6 bar, 25 mL<sub>STP</sub>/min.

en 2958 y 2859  $cm^{-1}$  se relacionan con vibraciones  $\nu(\text{comb})$  (i.e. combinación de vibraciones C - H y O - C - O, Rezvani et al., 2020) y  $\nu_s(\text{C-H})$  de formiatos, respectivamente. En la misma región, la banda en 2929  $cm^{-1}$  se relacionaría con metoxilos y aquella en 2722  $cm^{-1}$  con formiatos. Esta última señal se ha atribuido de igual manera a especies formilo (HCO), las cuales ayudarían a esclarecer cual sería el paso cinéticamente relevante de la ruta de formiatos o bien indicarían que la reacción estaría ocurriendo por un mecanismo distinto, por ejemplo, siguiendo una secuencia r-WGSR + hidrogenación CO. Por otro lado, en la región de vibraciones O - C - O (i.e. 1200 - 1700  $cm^{-1}$ ), se observan señales en 1606  $cm^{-1}$  y 1382  $cm^{-1}$  asociadas con vibraciones  $\nu_{\text{asim}}(\text{OCO})$  y  $\nu_{\text{sim}}(\text{OCO})$  de formiatos, respectivamente. En contraste, aquellas bandas en 1572, 1537 y 1330  $cm^{-1}$  estarían relacionadas con especies carbonato adsorbidas en superficie. Esto se verifica mediante la alimentación de 50% vol.  $CO_2$ / 50% vol. Ar sobre el catalizador reducido, en cuyos espectros se observan las mismas señales de carbonato reportadas anteriormente, con una contribución menor en  $\sim 1590$   $cm^{-1}$  de formiatos generados mediante la reacción con el  $H_2$  remanente en superficie de la etapa de reducción (Anexo 9, figura 9.11). Además, se reafirma la alta afinidad de la superficie por el  $CO_{2(g)}$ , la cual es capaz de estabilizar especies carbonosas y formar  $CO_3^{2-}$  aún en ausencia de  $H_2$ . La aparición de carbonatos podría estar relacionada con las conclusiones de Zhu et al., 2020 respecto del bloqueo de sitios interfaciales. Rezvani et al., 2020 también constatan la formación de estas especies y proponen que se producen en los sitios  $Ce^{4+}$ .

Luego del cambio de mezcla gaseosa, la evolución del espectro en la región de vibraciones C - H resulta en la desaparición del pico asociado con especies metoxilo en 2931 cm<sup>-1</sup>, consistente con la disminución en la producción de metanol. Por el contrario, la banda de combinación  $\nu(\text{comb})$  solo disminuye en intensidad y no desaparece del todo, aún cuando la concentración de metanol detectada por el espectrómetro de masa llega a cero. Un fenómeno similar se observa en la zona 2830 - 2850 cm<sup>-1</sup>, en la que el pico asociado con formiatos (i.e. 2859 cm<sup>-1</sup>) disminuye en intensidad hasta desaparecer, dejando entrever una segunda banda en 2848 cm<sup>-1</sup>, probablemente atribuible a formiatos adsorbidos sobre un sitio distinto, la cual decrece con el tiempo, mas no desaparece. En la región de vibraciones O - C - O se vuelve a constatar un comportamiento análogo en la banda de 1606 cm<sup>-1</sup>, la cual desaparece por completo al realizar el cambio de gases, pero una segunda señal se mantiene en 1593 cm<sup>-1</sup> luego de 1 hora. De esta forma, se sugiere que existirían formiatos adsorbidos sobre dos tipos de sitios diferentes, uno de ellos activo para las reacciones que se llevan a cabo y el otro espectador. Otra alternativa propuesta en la literatura es que los formiatos se generarían a partir de la descomposición de metanol en superficie y que existiría un equilibrio entre ambas especies (Rezvani et al., 2020). De cualquier modo, la concentración de los formiatos disminuiría debido a la ausencia de CO<sub>2</sub> en fase fluida y la perturbación del eventual equilibrio existente entre el CO<sub>2(g)</sub> o CH<sub>3</sub>OH<sub>(g)</sub> y los intermediarios en superficie. Finalmente, la desaparición de las señales asociadas con el CO<sub>2(g)</sub> en la región 3000 - 3500 cm<sup>-1</sup> no evidencia ningún pico relacionado con especies hidroxilo (HO<sup>-</sup>), por lo que se sugiere que (i) estos desaparecen muy rápido en ausencia de CO<sub>2</sub> en fase fluida o (ii) no serían especies abundantes en superficie, en contraste con lo propuesto en otros estudios de catalizadores promovidos por CeO<sub>2</sub> (Graciani et al., 2014, Rezvani et al., 2020).

En la figura 6.2 se presenta la evolución temporal de las señales FTIR y del espectrómetro de masa. A partir de ellas, se constata que la respuesta de la formación de CO<sub>(g)</sub> frente al cambio de condiciones de reacción es mucho más rápida que la de CH<sub>3</sub>OH<sub>(g)</sub>. En efecto, la primera señal alcanza el nuevo estado estacionario al menos 30 minutos antes que la de metanol. Por otro lado, las señales en 1612 cm<sup>-1</sup> y 2859 cm<sup>-1</sup> se recuperan rápidamente (i.e. 10 minutos) siguiendo la misma tendencia entre ellas, lo que reafirma que corresponden al mismo tipo de formiato. El aumento en la intensidad es brusco justo después de introducir



**Figura 6.2:** Evolución de las señales FTIR y del espectrómetro de masa luego del cambio  $60\%H_2/20\%He/20\%Ar \rightarrow 60\%H_2/20\%CO_2/20\%Ar$  para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.60. T = 240°C, P = 6 bar, 25 mL<sub>STP</sub>/min.

CO<sub>2(g)</sub>, consistente nuevamente con una superficie del catalizador con una alta afinidad por el CO<sub>2</sub> y que es capaz de estabilizar fácilmente las especies carbonosas que de él provienen (i.e. formiatos, carbonatos). Por otro lado, la señal correspondiente con metoxilos sigue una tendencia similar a la de metanol, con un incremento menos brusco que las de formiatos, y alcanza el estado estacionario aproximadamente 10 minutos después que HCOO<sup>-</sup>. Esto sugiere, siempre y cuando los formiatos efectivamente sean intermediarios de reacción, que el paso cinéticamente relevante de la síntesis de metanol se encontraría entre la generación de formiatos y la de metoxilos, y es consistente con los resultados de KIE y GHSV en el sentido que (i) el RDS de la síntesis de metanol involucra al menos 1 hidrógeno y (ii) los metoxilos serían visibles en superficie mediante DRIFTS debido a la importante readsorción de productos y la existencia del equilibrio  $H_3CO^* + H^* \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)} + 2^*$ . Además, la posición relativa de cada señal reafirma este mecanismo hipotético debido al orden en el que aparecen los diferentes compuestos, esto es,  $HCOO \rightarrow H_3CO \rightarrow CH_3OH_{(g)}$ . De



igual forma, estas evidencias permiten descartar a los formiatos como intermediarios de la formación de CO debido a que las señales FTIR asociadas con estas especies alcanzan el estado estacionario después que  $m/z$  28. Así, se vuelve a sugerir el mecanismo asistido por hidrógeno a través de carboxilos propuesto para la r-WGSR a partir de los resultados KIE, el cual además es consistente con lo indicado en la literatura (Studt et al., 2014). Por otro lado, debido a que se observa una señal que podría estar relacionada con formilos, resulta tentador proponer a esta especie como intermediaria de reacción de la síntesis de metanol luego de los formiatos. Sin embargo la tendencia que presenta la señal en 2722 cm<sup>-1</sup> es ruidosa y no permite correlacionar correctamente su evolución con la de metanol. No obstante, si los formilos fuesen intermediarios de reacción, la señal asociada con ellos debería disminuir de manera consecuente con la de CH<sub>3</sub>OH<sub>(g)</sub> luego del cambio CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> → He/H<sub>2</sub>. En este caso, la señal en 2722 cm<sup>-1</sup> permanece prácticamente inalterada bajo todas las condiciones transitorias analizadas, por lo que se sugiere que esta efectivamente correspondería con los formiatos espectadores propuestos anteriormente, en desmedro del HCO. Esto además es consistente con los mecanismos de síntesis de metanol a través de formiatos presentes en la literatura (Lacerda de Oliveira Campos et al., 2021, G. Graaf et al., 1988, Slotboom et al., 2020), los cuales exhiben siempre una secuencia de pasos elementales en la que no se generan formilos (i.e. HCOO<sup>-</sup> se hidrogenan hasta HCOOH o H<sub>2</sub>COOH antes de descomponerse).

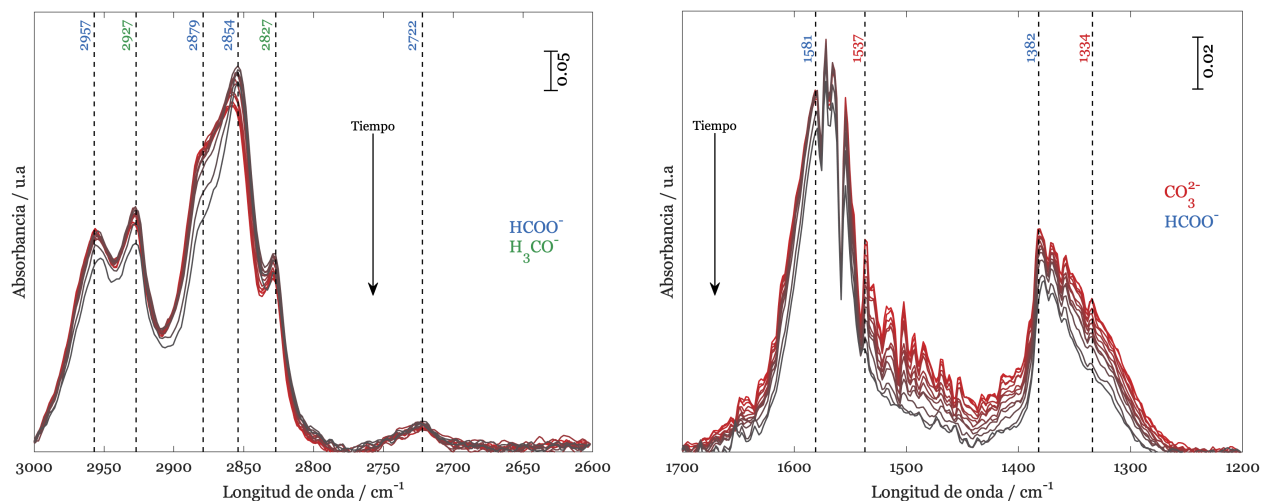
Finalmente, la curva de metanol  $m/z$  31 presenta un punto de inflexión en aproximadamente 4 minutos, sugerente de un cambio en el mecanismo de reacción o del comienzo de la readsorción de productos. Esta observación se analizará más en detalle en complemento con la información de CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.15. En síntesis, los comportamientos similares observados para las distintas señales permiten sugerir que los formiatos (i) se hidrogenan para formar metanol (i.e. son intermediarios de reacción) o (ii) siguen la tendencia de la señal de metanol únicamente debido a que se generan como resultado de la readsorción y descomposición de CH<sub>3</sub>OH<sub>(g)</sub> en superficie. Una evolución análoga de las señales se observa para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.30 (ver figura 9.13).

Los mismos análisis descritos anteriormente se llevaron a cabo para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.15 y los resultados se presentan gráficamente en las figuras 6.3 y 6.4. En primer lugar, se vuelven a observar las mismas señales que para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.60, pero estas se evidencian de manera más clara. Esto podría atribuirse a una menor cantidad de intermediarios en superficie en comparación con CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.60 (i.e. menor área bajo la curva), probablemente asociado con menor número de sitios activos, en concordancia con lo concluido en los capítulos anteriores. Las señales en 2957 y 2854 cm<sup>-1</sup> estarían relacionadas con vibraciones  $\nu(\text{comb})$  y  $\nu_s(\text{CH})$  de especies formiato, respectivamente, mientras que aquellas en 2927 y 2722 cm<sup>-1</sup> estarían asociadas con metoxilos y formiatos, respectivamente. Un segundo pico en 2827 cm<sup>-1</sup>, que para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.60 se observaba como un hombro, se aprecia con claridad y podría atribuirse con especies metoxilo, en concordancia con los experimentos de adsorción de metanol descritos más adelante. Finalmente, se observa una banda en 2879 cm<sup>-1</sup> probablemente asociada con formiatos adsorbidos sobre un sitio diferente a aquellos de 2854 cm<sup>-1</sup>.

Por otro lado, en la región de vibraciones O - C - O, se identifican inequívocamente las señales en 1581 cm<sup>-1</sup> y 1382 cm<sup>-1</sup>, asociadas con vibraciones  $\nu_{\text{asim}}(\text{OCO})$  y  $\nu_{\text{sim}}(\text{OCO})$  de formiatos, respectivamente, y aquellas en 1572, 1537 y 1334 cm<sup>-1</sup>, las cuales estarían relacionadas con carbonatos adsorbidos en superficie.

El comportamiento de los espectros luego del cambio en la fase gas, aunque similar con aquel descrito para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.60, presenta diferencias en cuanto a la evolución temporal. En efecto, en la zona de  $\sim 2850$  cm<sup>-1</sup>, si bien el hombro en 2879 cm<sup>-1</sup> disminuye en intensidad hasta desaparecer, aquellas señales en 2854 y 2957 cm<sup>-1</sup> permanecen prácticamente inalterables luego de 55 minutos. Esto reafirma la hipótesis de que, toda vez que el CeO<sub>2</sub> esté presente, los formiatos serían candidatos a actuar como intermediarios de reacción. Sin embargo, todavía es necesario descartar que los formiatos se generen por readsorción de metanol en la superficie. Por otro lado, se observa que la intensidad de la señal en 1334 cm<sup>-1</sup> relativa a la de formiatos en 1382 cm<sup>-1</sup> es menor para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.15 que para 0.60, indicativo de mayor concentración de carbonatos en este último. Se sugiere que esto estaría relacionado con la cantidad de CeO<sub>2</sub> y su eventual capacidad para formar y estabilizar CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en superficie. Además, se propone que, tanto en CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.60 como en 0.15,

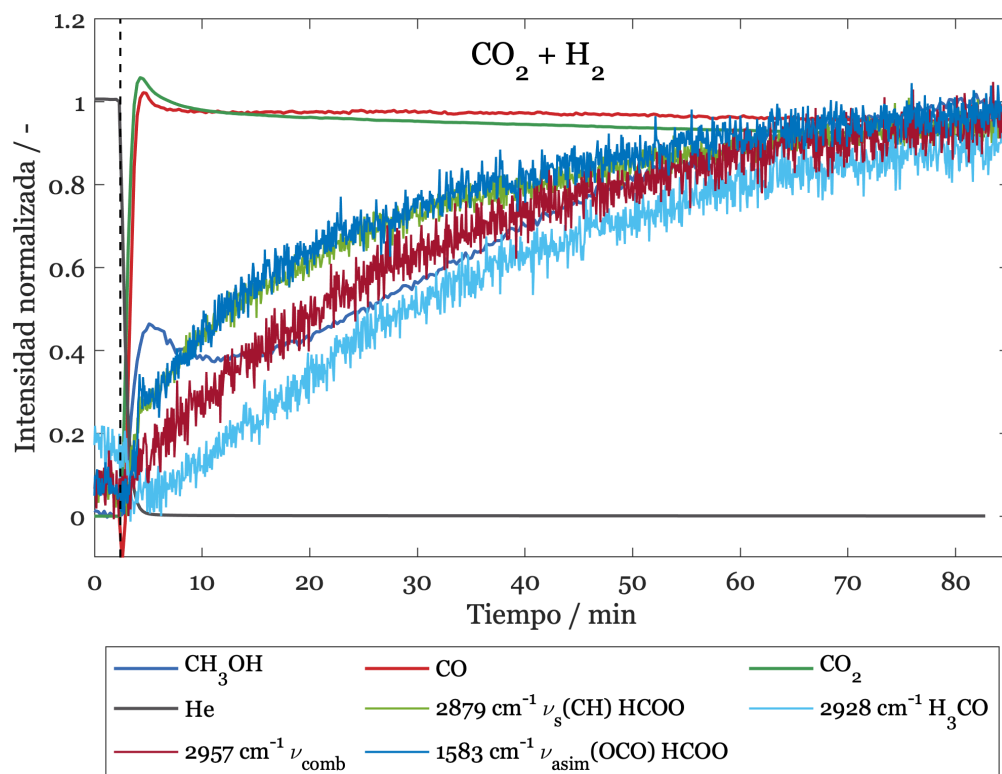
las bandas asociadas con CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> disminuyen en intensidad luego del cambio de condiciones de reacción probablemente a causa de la ausencia de CO<sub>2</sub> en fase fluida, mas no debido a que esta especie constituya un intermediario de reacción para metanol. Esta hipótesis ha sido causa de discusión científica y deberá ser evaluada más en detalle.



**Figura 6.3:** Evolución de los espectros FTIR luego del cambio 60%H<sub>2</sub>/20%CO<sub>2</sub>/20%Ar → 60%H<sub>2</sub>/20%He/20%Ar para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.15. T = 240°C, P = 6 bar, 25 mL<sub>STP</sub>/min.

La evolución de las señales FTIR y del espectrómetro de masa para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.15 se presentan en la figura 6.4. En ella se observa un comportamiento similar con aquel descrito para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.60 en el sentido de que (i) los formiatos y metoxilos siguen la tendencia del metanol detectado por el espectrómetro de masa y (ii) el orden en el que los intermediarios evolucionan coincide con un mecanismo de reacción en el que CH<sub>3</sub>OH<sub>(g)</sub> se generaría a partir de formiatos. Sin embargo, los comportamientos contrastan en que (i) la intensidad de las señales FTIR es más ruidosa, situación característica de menor concentración de especies en superficie (i.e. menor distancia entre el pico y la línea base), y (ii) la señal *m/z* de metanol exhibe un claro cambio de pendiente luego de alternar a condiciones CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>. Este punto de inflexión se observó de manera mucho menos evidente para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.60 y sugeriría la existencia de dos rutas de reacción diferentes para la síntesis de metanol, distinguibles entre ellas mediante la pendiente de la curva de intensidad en cada una de las regiones. Otra alternativa se relaciona con la readsorción de productos, en cuyo caso el régimen cinético del catalizador correspondería únicamente a la etapa inicial de la curva. Esta variación se ilustra de mejor manera en la figura 9.14 al graficar las señales en escala logarítmica para

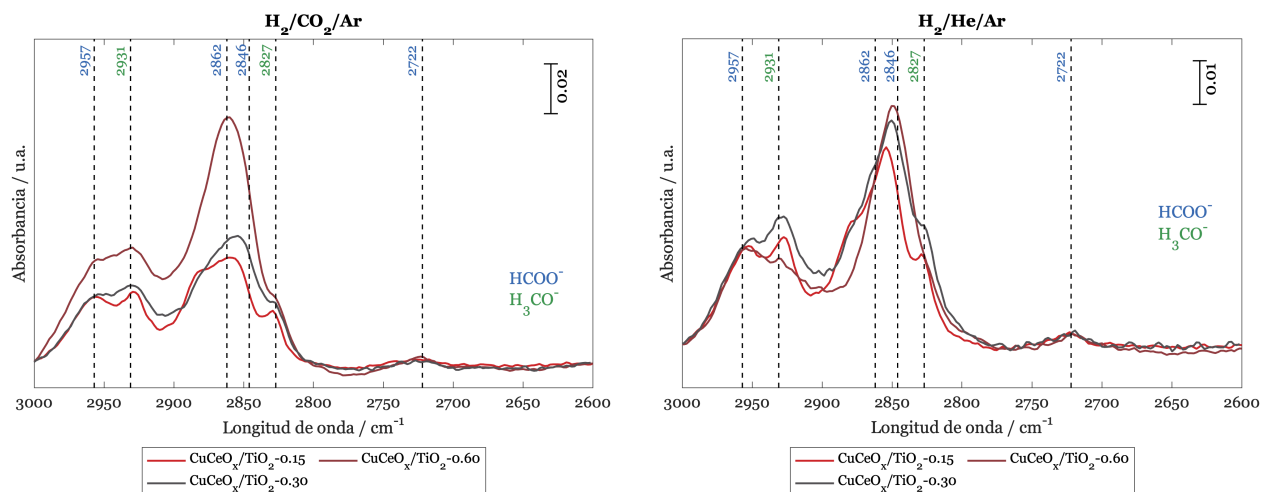
todos los catalizadores evaluados. En efecto, se observa de manera inequívoca que la señal  $m/z$  de metanol exhibe un crecimiento brusco inicial para luego adquirir una pendiente más baja. A través de esta figura también se constata que la intensidad de los picos de formiato siguen el mismo crecimiento abrupto inicial que el metanol, indicativo nuevamente de que esta especie sería intermediaria de reacción.



**Figura 6.4:** Evolución de las señales FTIR y del espectrómetro de masa luego del cambio 60%H<sub>2</sub>/20%He/20%Ar → 60%H<sub>2</sub>/20%CO<sub>2</sub>/20%Ar para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.15. T = 240°C, P = 6 bar, 25 mL<sub>STP</sub>/min.

La misma situación descrita anteriormente para los experimentos transitorios sobre CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.60 y 0.15 se observa para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.30 (ver figura 9.12). Esto es, las bandas que se presentan como hombros en  $\sim 2873$  cm<sup>-1</sup> y  $\sim 1610$  cm<sup>-1</sup> desaparecen luego del cambio de condiciones de reacción, mientras que las demás asociadas con formiatos solo disminuyen su intensidad. La comparación entre los espectros en estado estacionario para los distintos catalizadores evaluados luego del cambio CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar → He/H<sub>2</sub>/Ar se presenta en las figuras 6.5 y 6.6, los cuales permiten sintetizar la discusión planteada anteriormente. En primer lugar, se aprecia que la intensidad relativa de la señal en 2862 cm<sup>-1</sup>

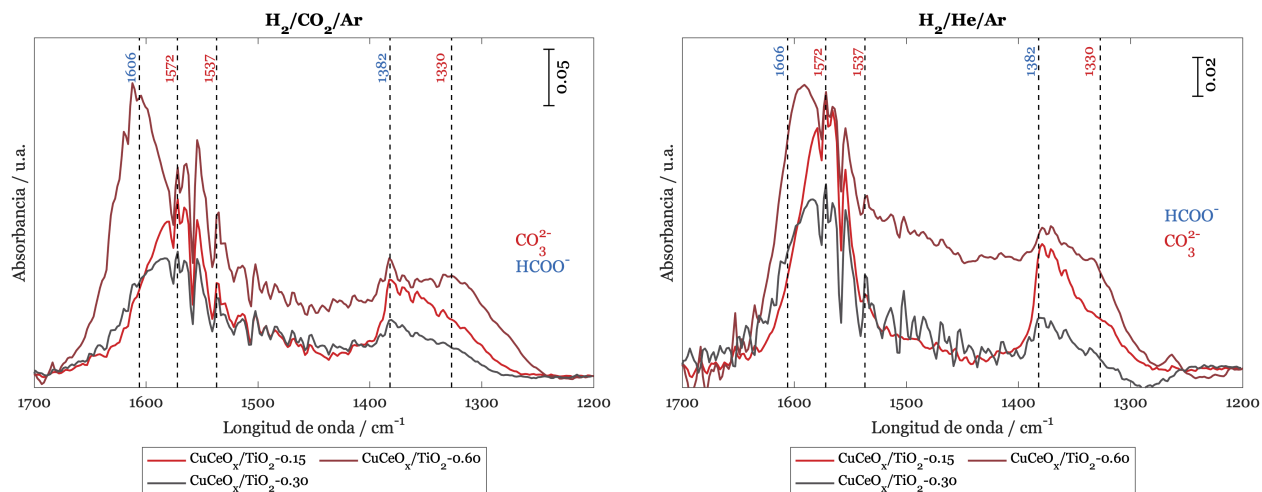
respecto de aquella en 2827 cm<sup>-1</sup> aumenta a medida que crece el contenido de promotor (figura 6.5). Lo mismo se constata para la señal de formiatos en 1606 cm<sup>-1</sup> y reafirma la afinidad que los sitios hipotéticos Cu<sup>+</sup> - O<sub>v</sub> - Ce<sup>3+</sup> tendrían por el CO<sub>2</sub>, incrementando la concentración de HCOO<sup>-</sup> en superficie. De igual forma, la intensidad relativa del pico en 1330 cm<sup>-1</sup> aumenta con la concentración de CeO<sub>2</sub>, indicativo de la capacidad hipotética del promotor para generar y, debido a que no desaparecen del todo bajo condiciones transitorias, estabilizar carbonatos en superficie. Luego del cambio en las condiciones de reacción todos los catalizadores evaluados siguen la misma tendencia, con las señales  $\nu(\text{comb})$  en 2957 cm<sup>-1</sup> disminuyendo y aquella en 2862 cm<sup>-1</sup> desapareciendo, dejando entrever el pico de los formiatos espectadores en 2846 cm<sup>-1</sup>. Esto es consistente con los resultados cinéticos en el sentido de que los sitios que se generan en todos catalizadores serían los mismos y la promoción observada se atribuiría a la cantidad de estos, mas no a su naturaleza.



**Figura 6.5:** Comparación entre los espectros FTIR en estado estacionario en la región 2500 - 3000 cm<sup>-1</sup> luego del cambio 60%H<sub>2</sub>/20%CO<sub>2</sub>/20%Ar → 60%H<sub>2</sub>/20%He/20%Ar para todos los catalizadores evaluados. T = 240°C, P = 6 bar, 25 mL<sub>STP</sub>/min.

## 6.2. Resultados DRIFTS CuCeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>

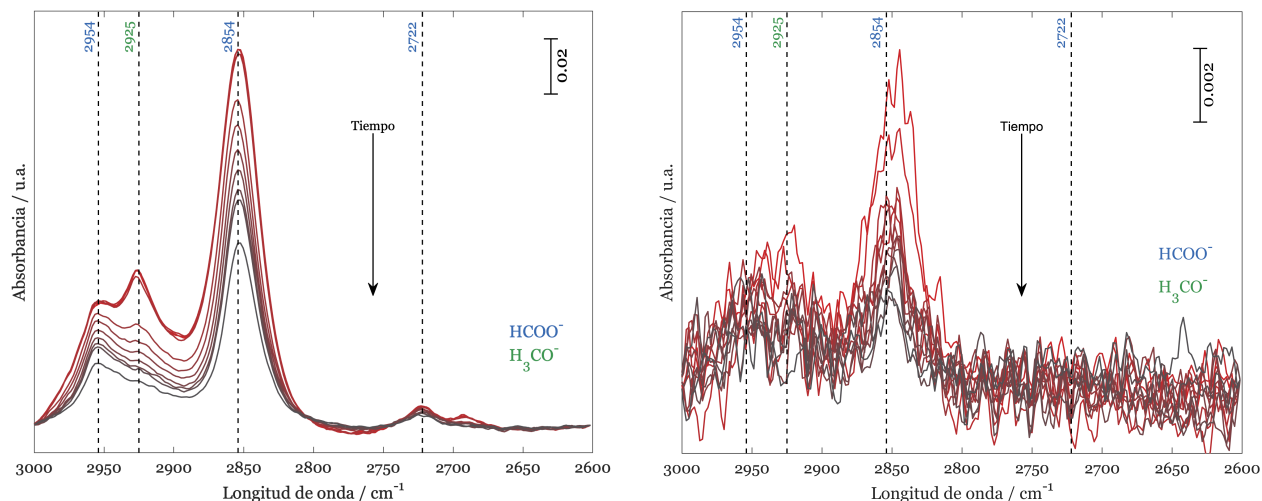
Los mismos análisis DRIFTS transitorios descritos anteriormente se llevaron a cabo sobre los catalizadores CuCeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> - 0.60 y 0.15. Los resultados se presentan gráficamente en las figuras 6.7 y 6.8. En la región de las vibraciones C - H (i.e. 2500 - 3000 cm<sup>-1</sup>) del



**Figura 6.6:** Comparación entre los espectros FTIR en estado estacionario en la región  $1200 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  luego del cambio  $60\% \text{H}_2/20\% \text{CO}_2/20\% \text{Ar} \rightarrow 60\% \text{H}_2/20\% \text{He}/20\% \text{Ar}$  para todos los catalizadores evaluados.  $T = 240^\circ \text{C}$ ,  $P = 6 \text{ bar}$ ,  $25 \text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ .

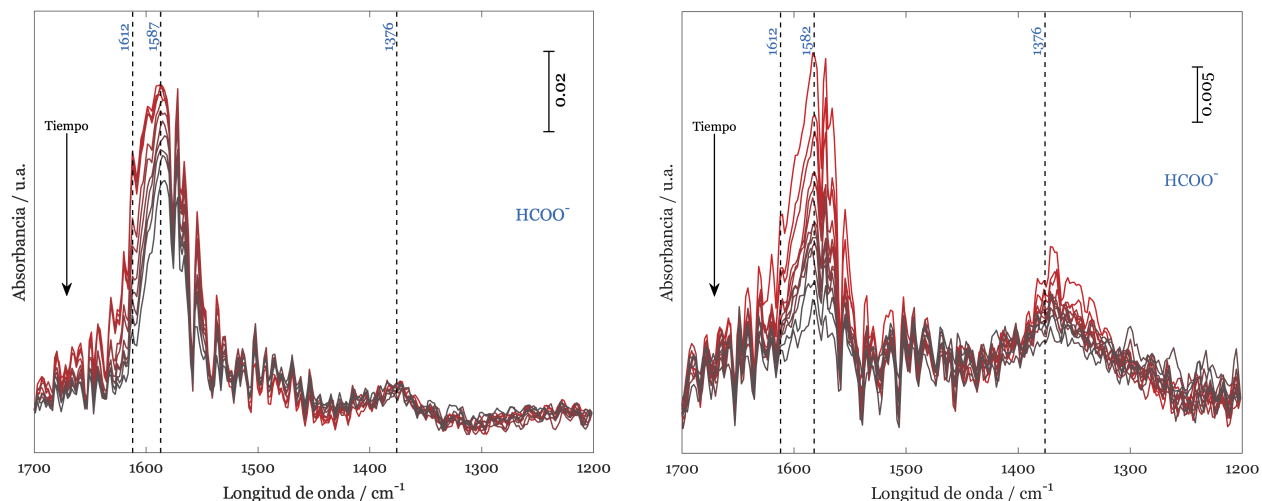
catalizador  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2 - 0.60$  se observan señales en  $2954$ ,  $2925$  y  $2854 \text{ cm}^{-1}$  asociadas con  $\nu(\text{comb})$  de formiatos, metoxilos y  $\nu_s(\text{CH})$  de formiatos, respectivamente. También se aprecia el pico en  $2722 \text{ cm}^{-1}$  relacionado con formiatos. Por otro lado, las mismas bandas parecen estar presentes sobre  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2 - 0.15$  pero estas no se distinguen claramente del ruido que el espectro exhibe, indicativo de una baja concentración de intermediarios en superficie en comparación con la muestra de mayor contenido de promotor. Es interesante observar que, al igual que para los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2$ , se aprecia la banda asociada con  $\text{H}_3\text{CO}^-$ , sugerente de que, en ambos casos, esta especie sería estable en superficie, probablemente debido a un efecto sinérgico entre cobre y  $\text{CeO}_2$ , y que el  $\text{TiO}_2$  no jugaría un rol en ello. Por otra parte, si bien se observan señales de formiatos, las bandas presentan una forma diferente respecto de aquellas en  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ , las cuales en aquel caso exhibían además un hombro en  $\sim 2870 \text{ cm}^{-1}$ .

En la zona de vibraciones O - C - O (i.e.  $1200 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ ) se distinguen dos señales en  $\sim 1587$  y  $\sim 1376 \text{ cm}^{-1}$  para ambos catalizadores, atribuibles a las vibraciones  $\nu_{\text{asim}}$  y  $\nu_{\text{sim}}$  de formiatos, respectivamente. Además, para la muestra  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2 - 0.60$  se observa la aparición de un hombro en  $\sim 1612 \text{ cm}^{-1}$ , el cual desaparece para menores contenidos de  $\text{CeO}_2$ , y que se atribuiría a vibraciones OCO de formiatos sobre un sitio diferente a los primeros. Debido a que esta señal también se aprecia en los espectros de los catalizadores



**Figura 6.7:** Evolución de los espectros FTIR en la región 2500 - 3000  $\text{cm}^{-1}$  luego del cambio 60% $\text{H}_2$ /20% $\text{CO}_2$ /20% $\text{Ar}$   $\rightarrow$  60% $\text{H}_2$ /20% $\text{He}$ /20% $\text{Ar}$  para  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2 - 0.60$  (izquierda) y  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2 - 0.15$  (derecha).  $T = 240^\circ\text{C}$ ,  $P = 6$  bar, 25  $\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ .

soportados en  $\text{TiO}_2$ , se infiere que se trataría de intermediarios  $\text{HCOO}^-$  que se forman independientemente del soporte y que, debido a que disminuyen en intensidad con el contenido de  $\text{CeO}_2$ , probablemente se generarían en un sitio asociado con esta especie. De acuerdo con lo concluido para  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ , la banda en  $\sim 1612$   $\text{cm}^{-1}$  estaría directamente relacionada con el mismo tipo de formiato en  $\sim 2870$   $\text{cm}^{-1}$  y, por lo tanto, se propone que los formiatos asociados con estas señales exhibirían una concentración mucho menor en  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$ , ocasionando que la banda en  $\sim 2870$   $\text{cm}^{-1}$  no se distinga. Bajo esta segunda hipótesis, el  $\text{TiO}_2$  jugaría un rol exclusivamente estructural, generando mayor cantidad de sitios Cu - Ce pero, aparentemente, sin contribuir con la producción de sitios de naturaleza distinta, consistente nuevamente con las conclusiones a partir de los resultados cinéticos. Aunque la concentración de formiatos sea menor en estos catalizadores, probablemente la cobertura de estos no impacte en la cinética debido a que el paso cinéticamente relevante de la síntesis de metanol debe, necesariamente, encontrarse después de la hidrogenación de  $\text{HCOO}$  para ser consistente con los órdenes aparentes de reacción. En la misma línea, no se constata la aparición de señales asociadas con carbonatos sobre los catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$ , las cuales se evidenciaban para  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$  en  $\sim 1330$   $\text{cm}^{-1}$ . Así, se sugiere que la formación de estas especies estaría relacionada con el soporte  $\text{TiO}_2$  y también con  $\text{Ce}^{4+}$  como se observó en este estudio y en la literatura (Rezvani et al., 2020).



**Figura 6.8:** Evolución de los espectros FTIR en la región 1200 - 1700  $\text{cm}^{-1}$  luego del cambio 60% $\text{H}_2$ /20% $\text{CO}_2$ /20%Ar  $\rightarrow$  60% $\text{H}_2$ /20%He/20%Ar para CuCeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> - 0.60 (izquierda) y CuCeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> - 0.15 (derecha). T = 240°C, P = 6 bar, 25 mL<sub>STP</sub>/min.

Bajo condiciones transitorias, se observa que la señal de metoxilos en  $\sim 2930 \text{ cm}^{-1}$  desaparece, consistente con la ausencia de  $\text{CO}_2$  en fase fluida. Sin embargo, al igual que para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>, las bandas asociadas con formiatos en  $\sim 2850$  y  $\sim 1585 \text{ cm}^{-1}$  solo disminuyen en intensidad. Se ha reportado con anterioridad acerca de la capacidad de la superficie de cobre para generar y estabilizar formiatos, lo que podría explicar la permanencia de las señales de  $\text{HCOO}^-$  bajo condiciones  $\text{H}_2/\text{He}$  en ambas familias de catalizadores (Lacerda de Oliveira Campos et al., 2021). Sobre Cu/TiO<sub>2</sub> estas señales no se aprecian debido al fuerte SMSI existente entre ambas especies. Por otra parte, si bien en términos cualitativos la evolución de las señales FTIR para CuCeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> - 0.60 es similar a aquella obtenida para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.60, al cuantificar la velocidad inicial de hidrogenación de formiatos (banda de combinación y  $\nu_s(\text{CH})$ ) y metoxilos se obtienen diferencias de al menos 1 orden de magnitud (ver tabla 6.1). Sin embargo, debido a que la constante estimada a partir de las evoluciones de las señales DRIFTS corresponde a una combinación de distintos factores (i.e. coberturas de hidrógeno, de  $\text{CO}_2$  y constante cinética), pese a que los valores sean distintos el argumento del mismo sitio entre ambas familias de catalizadores sigue siendo válido. De la misma forma, los resultados apoyan las observaciones cinéticas debido a que evidencian una diferencia entre CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> y CuCeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, que probablemente se encuentra al origen de la inhibición observada de la r-WGSR.



**Tabla 6.1:** Velocidad de hidrogenación de formiatos y metoxilos luego del cambio 20%CO<sub>2</sub>/60%H<sub>2</sub>/20%Ar → 20%He/60%H<sub>2</sub>/20%Ar. T = 240°C, P = 6 bar, 25 mL<sub>STP</sub>/min.

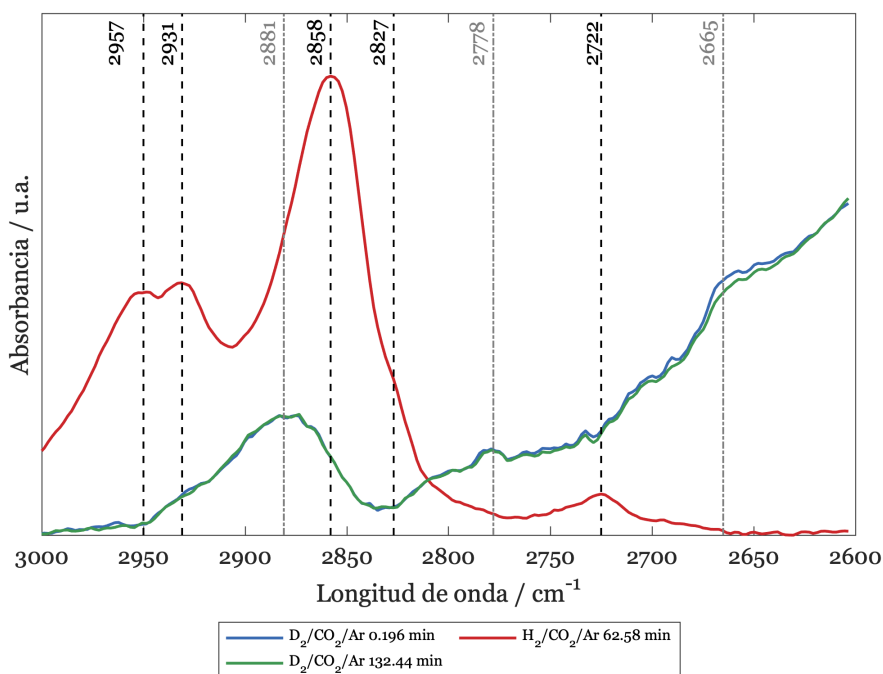
	$k_{\text{HCOO}} \nu_s(\text{CH}) / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{HCOO}} \nu(\text{comb}) / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{H}_3\text{CO}} / \text{s}^{-1}$
CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> - 0.60	0.045	0.039	0.031
CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> - 0.30	0.060	0.049	0.013
CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> - 0.15	0.021	0.019	0.011
CuCeO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> - 0.60	0.119	0.100	0.179

Finalmente, se observa un incremento en la reactividad de los formiatos entre CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.15 y 0.30, pero esta tendencia no se mantiene entre CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.30 y 0.60, en directa relación con los comportamientos creciente y asintótico observados en términos cinéticos para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> a lo largo capítulo anterior.

### 6.2.1. Cambio H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar → D<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar

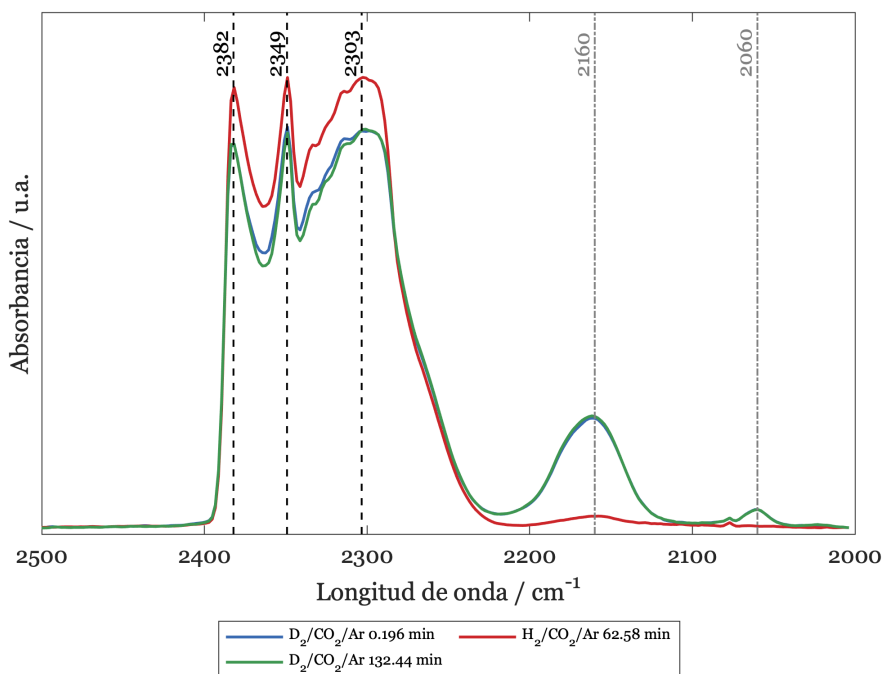
Los resultados en estado estacionario luego del cambio H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar → D<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar para la muestra CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.60 se presentan en las figuras 6.9, 6.10 y 6.11. Bajo condiciones H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar se observan las mismas señales que para los experimentos transitorios descritos anteriormente. Por otro lado, se constata que el sistema es completamente reversible, volviéndose a obtener siempre el mismo estado estacionario inicial. Esto sugiere desde ya que las especies asociadas con las señales desplazadas participarían de alguna manera en el mecanismo de reacción, ya sea como productos secundarios o directamente como intermediarios. Mediante el análisis de las masas reducidas implementado con anterioridad en la literatura (Collins et al., 2004) se comprueba que los peaks en 2856 y 2722 cm<sup>-1</sup> corresponden con los de 2161 y 2059 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, de la corriente deuterada. Debido a que se trata de una combinación de vibraciones, el análisis es menos directo para la banda de 2957 cm<sup>-1</sup>, pero se propone que correspondería con aquella en 2881 cm<sup>-1</sup>. Para la banda de metoxilos se espera un desplazamiento mucho mayor a causa del número de hidrógenos que esta especie posee. En la región de las vibraciones O – C – O, se propone que la señal asociada con especies formiato en 1382 cm<sup>-1</sup> se desplaza hasta 1342 cm<sup>-1</sup>, mientras que todas aquellas relacionadas con carbonatos (1572, 1530 y 1334 cm<sup>-1</sup>) permanecen en su posición inicial. Finalmente, las señales identificadas en la sección anterior para

vibraciones asimétricas de formiatos (i.e.  $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ ) solo disminuyen su intensidad pero no se desplazan. Todas estas observaciones coinciden con las de Collins et al., 2004, quienes además sugieren que las vibraciones  $\nu_{\text{asim}}(\text{OCO})$  no se verían afectadas por el deuterio como sí lo harían las  $\nu_{\text{sim}}(\text{OCO})$ . En efecto, el autor propone, en directa relación con lo observado para los espectros de este trabajo, que existiría un blueshift de la señal en  $1381\text{ cm}^{-1}$  hasta  $\sim 1342\text{ cm}^{-1}$  asociado con vibraciones O - C - O simétricas de formiatos bidentados y que, en contraste, solo existirían desplazamientos de máximo  $10\text{ cm}^{-1}$  para la señal de vibraciones asimétricas de esta especie.



**Figura 6.9:** Comparación entre estados estacionarios de los espectros FTIR en la región  $2500 - 3000\text{ cm}^{-1}$  luego del cambio  $60\%\text{H}_2/20\%\text{CO}_2/20\%\text{Ar} \rightarrow 60\%\text{D}_2/20\%\text{CO}_2/20\%\text{Ar}$  para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.60. T =  $240^\circ\text{C}$ , P = 6 bar,  $25\text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ .

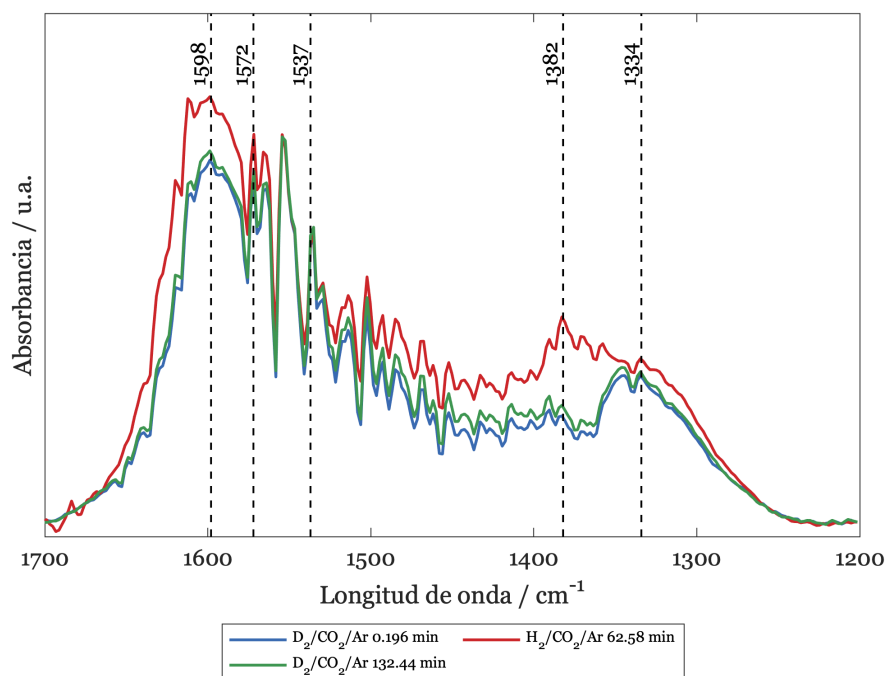
Las bandas asociadas con formiatos se intercambian, atribuible al intercambio isotópico H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> y consistente con que estas especies serían intermediarias de reacción. La identificación de intermediarios de reacción se observa también a través del mapa de calor presentado en el capítulo de Anexos (figura 9.10), mediante el cual se evidencia la aparición de una señal en  $2568\text{ cm}^{-1}$  que exhibe el mismo comportamiento, forma y posición que aquella detectada por Rezvani et al., 2020. Los autores asocian esta banda con especies hidroxilo adsorbidas



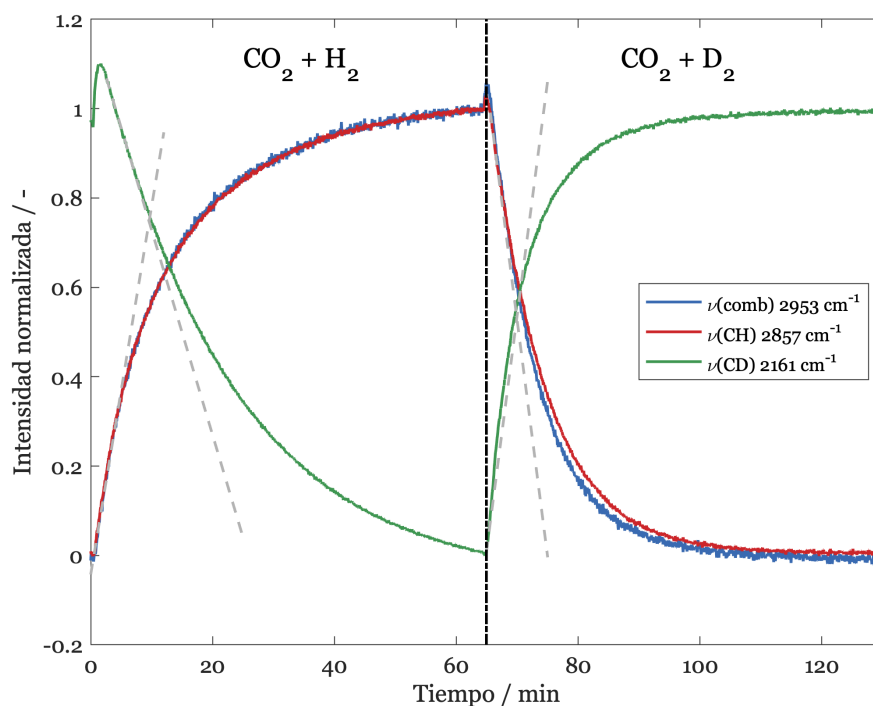
**Figura 6.10:** Comparación entre estados estacionarios de los espectros FTIR en la región 2000 - 2500 cm<sup>-1</sup> luego del cambio 60%H<sub>2</sub>/20%CO<sub>2</sub>/20%Ar → 60%D<sub>2</sub>/20%CO<sub>2</sub>/20%Ar para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.60. T = 240°C, P = 6 bar, 25 mL<sub>STP</sub>/min.

en superficie. Esto se comprueba mediante el método de las masas reducidas a través del cual se determina que la posición del correspondiente ion hidroxilo (HO<sup>-</sup>) se encontraría en 3529 cm<sup>-1</sup> (i.e.  $\mu(\text{OH})/\mu(\text{OD}) = 1.37$ ), consistente con los valores de longitud de onda reportados en la literatura para estas especies (Anexo 3). Así, se sugiere que los hidroxilos serían especies abundantes en superficie, que las señales asociadas con estos se encontrarían siempre solapadas con las de CO<sub>2(g)</sub> bajo condiciones normales de reacción y que, debido a que se intercambian y vuelven a su posición inicial, serían probables intermediarios.

La evolución de las señales FITR de formiatos hidrogenados y deuterados a lo largo de los experimentos transitorios se presenta en la figura 6.12. En ella, se observa que las bandas se intercambian unas con otras de manera inequívoca, consistente con que corresponderían a la misma especie y con que los formiatos estarían involucrados de alguna forma en el mecanismo de reacción, ya sea como intermediarios o como productos secundarios. No obstante, el intercambio entre especies no es exacto (i.e. señales no se intersectan en 0.5) debido a que la utilización de D<sub>2</sub> en reemplazo de H<sub>2</sub> modifica el estado estacionario de la reacción por la existencia de KIE ≠ 1.



**Figura 6.11:** Comparación entre estados estacionarios de los espectros FTIR en la región 1200 - 1700  $\text{cm}^{-1}$  luego del cambio 60% $\text{H}_2$ /20% $\text{CO}_2$ /20%Ar  $\rightarrow$  60% $\text{D}_2$ /20% $\text{CO}_2$ /20%Ar para  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$  - 0.60.  $T = 240^\circ\text{C}$ ,  $P = 6$  bar, 25  $\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ .



**Figura 6.12:** Evolución de las señales FTIR de formatos deuterados e hidrogenados.  $T = 240^\circ\text{C}$ ,  $P = 6$  bar, 25  $\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$  20%  $\text{CO}_2$ /60%  $\text{H}_2$ .

En la misma línea, se estimó la velocidad inicial de decaimiento y crecimiento de las señales mediante la pendiente de las curvas (ver rectas tangentes en la figura 6.12). La velocidad de intercambio en moles se obtuvo asumiendo un valor razonable de cobertura de intermediarios de 0.10 monocapas (ML), en concordancia con los supuestos de otros autores para catalizadores similares (Rezvani et al., 2020). Los resultados se presentan en la tabla 6.2. Se observa que los valores de crecimiento y decaimiento se encuentran en el mismo orden de magnitud y las diferencias entre ellos pueden deberse al efecto cinético de isótopos o a una particularidad del equipo. Por otra parte, se constata que los resultados se ajustan de manera satisfactoria a la velocidad de formación de metanol en estado estacionario (i.e.  $r_{\text{CH}_3\text{OH}} \approx 2.90 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{Cu}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), sugiriendo nuevamente que bajo estas condiciones de operación los formiatos serían intermediarios de reacción del mecanismo dominante hacia metanol.

**Tabla 6.2:** Velocidades de decaimiento y crecimiento de señales FTIR bajo experimentos transitorios. T = 240°C, P = 6 bar, 25 mL<sub>STP</sub>/min 20% CO<sub>2</sub>/60% H<sub>2</sub>.

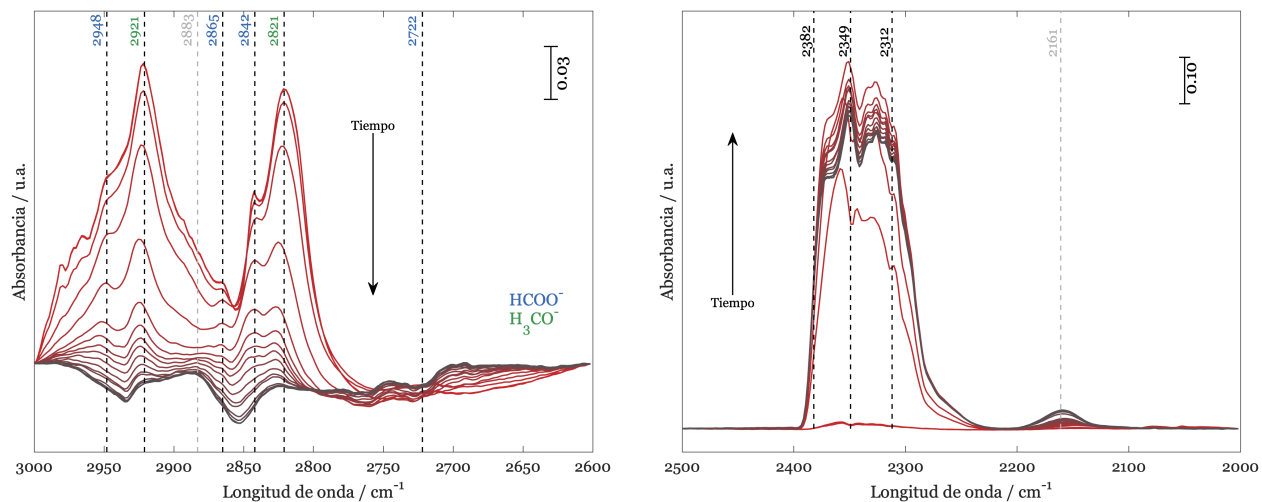
Señal	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> /D <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub> /D <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	
	r <sub>d</sub> <sup>a</sup>	r <sub>c</sub> <sup>a</sup>	r <sub>d</sub> <sup>a</sup>	r <sub>c</sub> <sup>a</sup>
$\nu(\text{comb})$ 2953 cm <sup>-1</sup>	1.87	-	-	1.68
$\nu(\text{CH})$ 2857 cm <sup>-1</sup>	1.57	-	-	1.23
$\nu(\text{CD})$ 2161 cm <sup>-1</sup>	-	1.56	0.68	-

<sup>a</sup> Velocidades en  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{Cu}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

### 6.2.2. Cambio CH<sub>3</sub>OH/Ar → D<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar

Los resultados para el cambio 3%CH<sub>3</sub>OH/97%Ar → 60%D<sub>2</sub>/20%CO<sub>2</sub>/20%Ar sobre la muestra CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.45 se presentan en la figura 6.13. Inicialmente, la muestra exhibe señales asociadas principalmente con especies metoxilo (i.e. 2921 y 2821 cm<sup>-1</sup>), lo que permite corroborar la asignación entregada para esta especie en la discusión anterior. No obstante la abundancia de estas últimas, se observan señales en forma hombros en 2948 y 2842 cm<sup>-1</sup>, atribuibles a vibraciones  $\nu(\text{comb})$  y  $\nu_s(\text{CH})$  de especies formiato, respectivamente. Así, se concluye que la superficie, al menos bajo estas condiciones de operación, es capaz de adsorber metanol en forma de metoxilos y generar formiatos a partir de ellos. Luego del cambio a D<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar, todas las señales en esta región disminuyen, mientras que en la

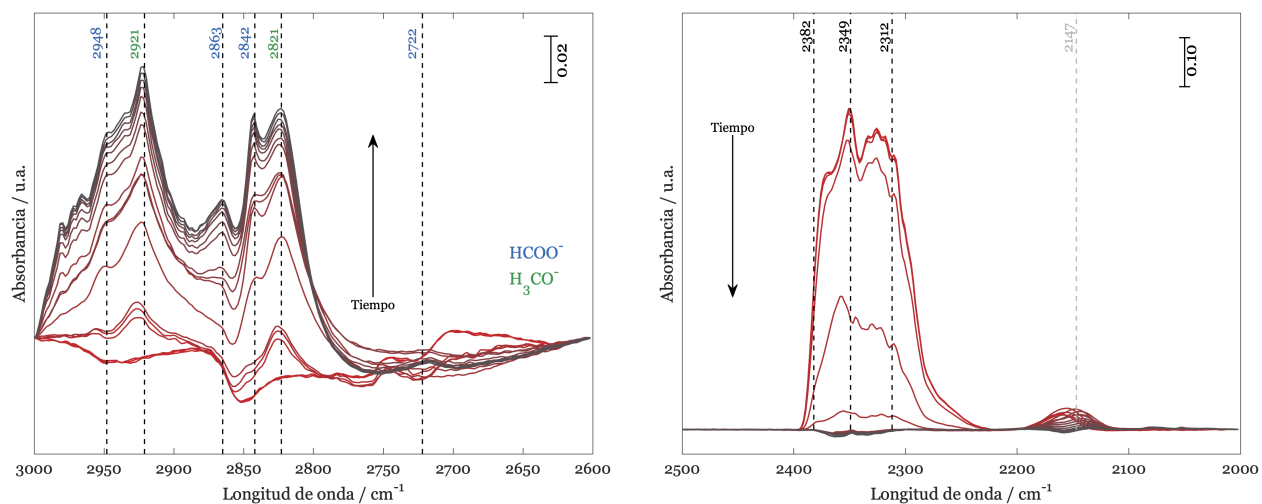
zona de 2000 - 2500 cm<sup>-1</sup> se evidencia la aparición de un pico en 2161 cm<sup>-1</sup>, atribuible a vibraciones  $\nu_s(\text{CD})$  de formiatos deuterados. Así, debido a que estas especies se desplazan en el espectro FTIR luego del cambio isotópico, se vuelve a inferir que estos serían intermediarios de reacción relacionados mediante hidrogenaciones sucesivas con el metanol en fase fluida.



**Figura 6.13:** Evolución de los espectros FTIR luego del cambio 3%CH<sub>3</sub>OH/97%Ar → 60%D<sub>2</sub>/20%CO<sub>2</sub>/20%Ar para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.45. T = 240°C, P = 1 bar, 25 mL<sub>STP</sub>/min.

Se realizó un segundo cambio 60%D<sub>2</sub>/20%CO<sub>2</sub>/20%Ar → 3%CH<sub>3</sub>OH/97%Ar, mediante el cual se constata que la concentración de formiatos en superficie en este segundo análisis (figura 6.14) es mayor que en el primero (figura 6.13). Debido a que el contenido de promotor es el mismo, se sugiere que este comportamiento se atribuiría a la capacidad exclusiva de los catalizadores CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> de adsorber CO<sub>2(g)</sub> en forma de carbonatos. En efecto, al comenzar los experimentos con CO<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>/Ar, se generaría una alta concentración de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sobre el soporte los cuales, luego del cambio de condiciones de reacción y debido a la alteración del equilibrio de adsorción con el CO<sub>2(g)</sub>, se hidrogenarían para formar HCOO<sup>-</sup>, los cuales contribuirían a incrementar la intensidad de las señales de formiatos en la región 2500 - 3000 cm<sup>-1</sup>. Todo lo contrario ocurriría al iniciar el experimento con la adsorción de metanol, en cuyo caso no se generarían carbonatos, resultando en una menor concentración de formiatos. Esto se verifica además (i) al comparar los espectros antes del cambio en ambos experimentos (figura 9.15), donde se observa que la concentración de carbonatos (i.e. intensidad de la banda en ~ 1320 cm<sup>-1</sup>) es mayor bajo CO<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>, y (ii) debido a que en todos

los experimentos transientes realizados se observa que la señal asociada con carbonatos varía su intensidad frente a distintas condiciones de reacción, sugerente de que estas especies no serían meras espectadoras. De esta forma, se concluye que los catalizadores CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> serían capaces de adsorber CO<sub>2(g)</sub> en forma de carbonatos y, al menos bajo condiciones transientes, hidrogenar estos últimos hacia metanol.



**Figura 6.14:** Evolución de los espectros FTIR luego del cambio 60%D<sub>2</sub>/20%CO<sub>2</sub>/20%Ar → 3%CH<sub>3</sub>OH/97%Ar para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.45. T = 240°C, P = 1 bar, 25 mL<sub>STP</sub>/min.

Finalmente, con el propósito de descartar que los formiatos se generarían únicamente como consecuencia de la disociación de metanol en superficie, y por lo tanto verificar que son intermediarios de reacción, se analizó más en detalle la evolución de las señales FTIR de formiatos luego del cambio 60% D<sub>2</sub>/20% CO<sub>2</sub>/20% Ar → 3% CH<sub>3</sub>OH/97% Ar. Los resultados se presentan gráficamente en la figura 6.14. Aquí, a diferencia del caso expuesto en la figura 6.13, coexisten dos contribuciones luego del cambio de condiciones de reacción; por una parte, los formiatos hidrogenados se generan a partir de la adsorción de metanol en fase fluida mientras que el metanol se produce mediante la hidrogenación de los formiatos deuterados remanentes en superficie. Mediante el análisis de la evolución temporal de las señales FTIR asociadas con cada especie es posible determinar la velocidad de producción de formiatos y de metanol y comparar entre ellas (ver figura 6.15). Se observa que, inicialmente, hay un crecimiento brusco de la señal 2161 cm<sup>-1</sup>, atribuible al desplazamiento de la línea base en esta zona luego de la desaparición de las bandas de CO<sub>2(g)</sub>. Luego, se constata que ambas tendencias permanecen aproximadamente constantes hasta ~15 min, a la vez que

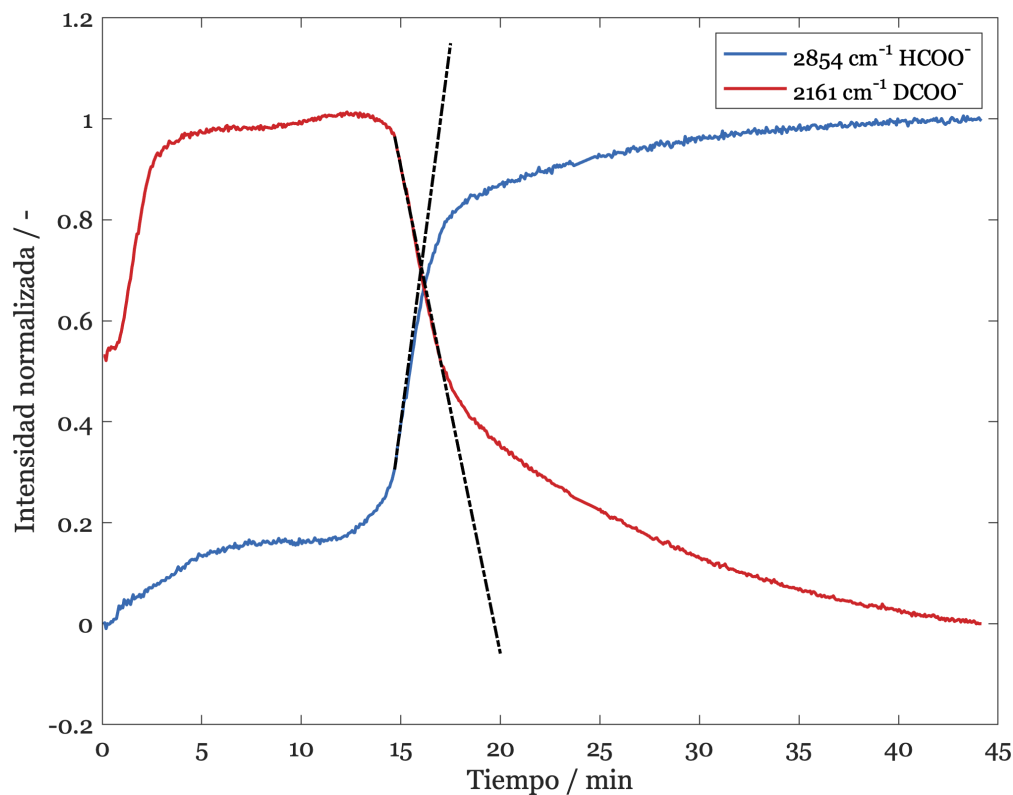
se aprecia una disminución lineal de la señal en  $\sim 1330 \text{ cm}^{-1}$  asociada con carbonatos. Esto es consistente nuevamente con que estas especies estarían reaccionando con el  $\text{D}_2/\text{H}_2$  remanente en superficie para mantener la concentración de formiatos constante por un intervalo de tiempo. Así, el punto de inflexión relevante se produce luego de  $\sim 15$  minutos a partir del cual la velocidad de desaparición y formación de  $\text{DCOO}^-$  y  $\text{HCOO}^-$ , respectivamente, se esquematiza por las líneas punteadas. Estas velocidades pueden interpretarse como la formación de metanol a partir de formiatos y la generación de formiatos desde metanol, respectivamente, y la razón entre ellas permite evaluar la reversibilidad de esta reacción. Sin embargo es importante considerar que, de acuerdo con las mediciones cinéticas bajo condiciones de reacción en estado estacionario y régimen diferencial, la presión parcial de metanol en fase fluida es aproximadamente 30 veces menor que en este experimento. De esta forma, si se asume que la concentración de formiatos en superficie sigue una ley de primer orden respecto de la presión parcial de metanol en fase fluida, se pueden estimar las velocidades bajo condiciones reales de reacción a partir de la pendiente de las rectas, obteniéndose  $r_f = 0.0032 \text{ s}^{-1}$  y  $r_b = 1.67 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , donde  $r_f$  y  $r_b$  refieren a las velocidades de reacción directa e inversa, respectivamente. La razón entre ambas resulta en 19.2, por lo que se concluye que el efecto de la velocidad inversa es despreciable y, consecuentemente, que los formiatos generan metanol en mayor medida de lo que el metanol se descompone a  $\text{HCOO}^-$ . De este modo, se verifica que los formiatos son intermediarios de reacción en la síntesis de metanol a partir de  $\text{CO}_2$ , contrastando nuevamente con las conclusiones de otros autores (Graciani et al., 2014).

## 6.3. Resultados SSITKA

### 6.3.1. Análisis cuantitativo e interpretación

Se llevaron a cabo ensayos SSITKA - DRIFTS/MS para las muestras  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$  con fracciones de  $\text{CeO}_2$  iguales a 0.60 y 0.15, así como para el catalizador  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$ . Las señales normalizadas obtenidas a partir del espectrómetro de masa para los tres catalizadores se presentan en las figuras 6.16, 6.17 y 6.18. En primer lugar, se observa que todas las curvas

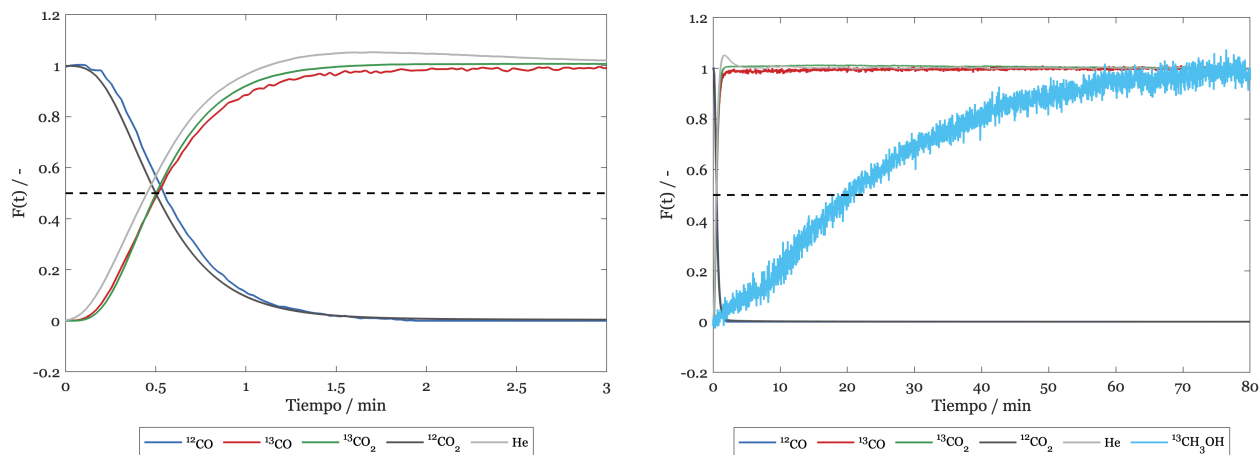




**Figura 6.15:** Evolución temporal de las señales FTIR de formiatos hidrogenados y deuterados luego del cambio  $60\%D_2/20\%CO_2/20\%Ar \rightarrow 3\%CH_3OH/97\%Ar$  sobre  $CuCeO_x/TiO_2 - 0.45$ .  $T = 240^\circ C$ ,  $P = 1$  bar,  $25$  mL<sub>STP</sub>/min.

se intersectan con su correspondiente isotópico aproximadamente en 0.5, indicando que el estado estacionario se mantuvo para los tres catalizadores luego del cambio a  $CO_2$  isotópico. Sin embargo, resulta evidente el sobrepaso existente para las curvas ascendentes en las tres figuras, probablemente asociado a perturbaciones debidas a que la presión entre los sistemas de reacción no era exactamente la misma o que el flujo no era exactamente igual. De cualquier forma, todas las señales, a excepción de la de metanol, terminan por volver al estado estacionario en 1 minuto como máximo.

Por otro lado, en cada caso se determinó la corrección por el tiempo de residencia propio de los gases en el sistema de reacción (*hold up effect*) mediante la integración del área bajo la curva de la señal de trazador (He). Este intervalo de tiempo para los 3 catalizadores ( $\tau_I$ ) resultó en  $\sim 30$  s, cercano a aquel calculado para experimentos SSITKA llevados a cabo en un reactor de lecho empacado en trabajos anteriores (Gómez et al., 2022). De esta forma, se concluye que el volumen muerto del sistema de reacción es similar al de un reactor

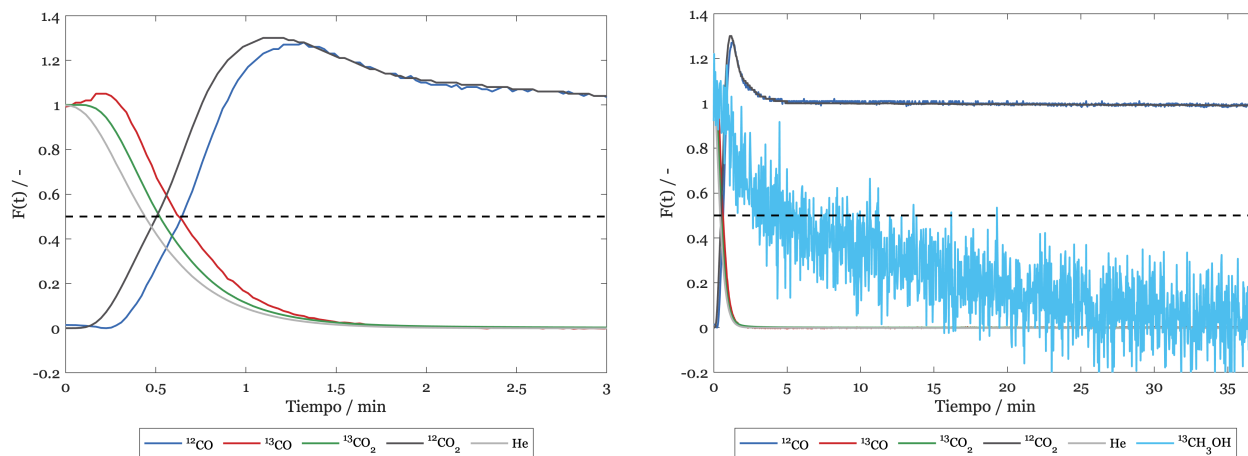


**Figura 6.16:** Señales normalizadas en el espectrómetro de masa para la muestra  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2 - 0.60$  luego del cambio  $^{12}\text{CO}_2/\text{H}_2 \rightarrow ^{13}\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{He}$ .  $T = 220^\circ\text{C}$ ,  $P = 2 \text{ bar}$ ,  $20 \text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ .

de laboratorio, probablemente debido a la excesiva longitud de las tuberías que conectan con la celda DRIFTS, mas no por el volumen muerto propio de esta última. Además, para cada catalizador se calculó el efecto cromatográfico asociado con los reactivos. En todos los casos se observó que el área entre las curvas de  $^{13}\text{CO}_2$  y de He representaba cerca del 50% de aquella entre las curvas de  $^{13}\text{CO}$  y de He, indicativo de un importante efecto cromatográfico, probablemente asociado con una fuerte interacción del  $\text{CO}_2$  con el medio o con la superficie del catalizador. La explicación se encontraría en la alta afinidad existente entre la superficie de estos catalizadores y el  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ , constatada anteriormente mediante los resultados DRIFTS y reportada en otros trabajos (Solymosi, 1991). Esta a su vez provocaría una elevada concentración de  $\text{CO}_2$  adsorbido de manera estable en superficie, y ocasionaría que el tiempo requerido para el intercambio isotópico  $^{12}\text{CO}_2 \rightarrow ^{13}\text{CO}_2$  fuese relevante (Shannon and Goodwin Jr, 1995). Solo con el propósito de facilitar su integración numérica en MATLAB<sup>®</sup>, y debido a la importante cantidad de ruido que estas presentaban, las señales de metanol obtenidas a partir de los catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2 - 0.15$  y  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  fueron suavizadas. Finalmente, en los resultados para  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  no se diferencia la señal de  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  de la de  $\text{CO}_{(\text{g})}$ , probablemente a causa de la baja cantidad de monóxido de carbono que estos generan, lo que imposibilita la discriminación entre las contribuciones de cada especie a la señal  $m/z$  28 o 29 del espectrómetro de masa. En efecto, de acuerdo con lo expuesto en el capítulo anterior, el catalizador  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  es, entre todos,

el que presenta velocidades de formación de CO más bajas.

A partir de la figura 6.16 se observa que la respuesta de  $\text{CO}_{(g)}$  es más rápida que aquella para metanol, al punto que este último alcanza el estado estacionario  $\sim 75$  minutos después. Se ha propuesto con anterioridad que esto podría atribuirse a que la síntesis de metanol seguiría una ruta más lenta que la formación de CO (Gómez et al., 2022). Sin embargo, en este caso no ha sido posible desprestigiar la readsorción de productos mediante la corrección de la señal  $F(t)$  a tiempo de residencia cero, lo que también podría explicar las diferencias observadas y, a la vez, ocasionaría que los parámetros calculados mediante SSITKA estén sobrestimados. De cualquier forma, debido a esto, se vuelve a concluir que las síntesis de ambos productos siguen rutas diferentes. Por otro lado, aún cuando el área que separa las curvas de  $\text{CO}_{(g)}$  y  $\text{CO}_{2(g)}$  es baja para los catalizadores con fracción de promotor 0.60 y 0.15, esta no es despreciable y, debido al retardo evidenciado, se puede concluir que no existiría un intermediario de reacción directamente equilibrado con  $\text{CO}_{2(g)}$  para la r-WGSR. Esto es consistente nuevamente con el mecanismo a través de carboxilos propuesto hasta ahora para la síntesis de CO.



**Figura 6.17:** Señales normalizadas en el espectrómetro de masa para la muestra  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2 - 0.15$  luego del cambio  $^{13}\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{He} \rightarrow ^{12}\text{CO}_2/\text{H}_2$ .  $T = 220^\circ\text{C}$ ,  $P = 2$  bar,  $20 \text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ .

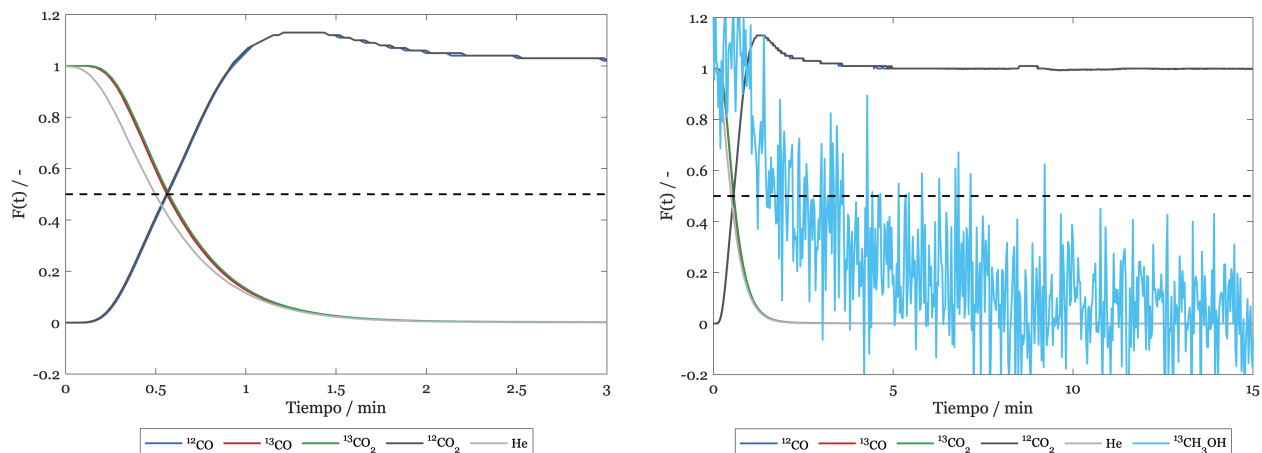
La integración del área bajo las curvas de metanol y monóxido de carbono entrega directamente el tiempo de residencia en superficie de los intermediarios de reacción. A partir de estos resultados se calcularon otros parámetros de interés para el estudio de los mecanismos de reacción (ver tabla 6.3). Nuevamente, es importante considerar que  $\tau_{\text{CH}_3\text{OH}}$  está afectado por la readsorción de productos y, no obstante, ambos términos se corrigieron por el tiempo asociado con los efectos de *hold up* y cromatográfico. Para la estimación del parámetro  $N$  se registraron las velocidades de reacción en estado estacionario bajo condiciones idénticas a las utilizadas en SSITKA. Para ello, se utilizó el mismo sistema experimental presentado en la sección de metodología para las mediciones cinéticas a 8 bar. Debido a la débil conversión que estos generan y la baja concentración de  $\text{CO}_{(\text{g})}$ , no fue posible estimar las velocidades en estado estacionario bajo condiciones SSITKA para  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$ .

**Tabla 6.3:** Parámetros determinados a partir del análisis SSITKA

Muestra	$\tau / \text{s}$		$\text{TOF}_{ITK} / \text{s}^{-1}$		$N / \text{mol}$	
	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CO}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CO}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CO}$
$\text{Cu}/\text{TiO}_2$	186.8	-	0.0054	-	-	-
$\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2 - 0.15$	519.7	6.41	0.0019	0.156	$1.92 \cdot 10^{-7}$	$2.59 \cdot 10^{-9}$
$\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2 - 0.60$	1410	7.11	0.0007	0.141	$1.79 \cdot 10^{-6}$	$2.04 \cdot 10^{-8}$

En primer lugar, se observa que el tiempo de residencia de intermediarios hacia metanol aumenta con el contenido de  $\text{CeO}_2$ , en directa relación con el tiempo que la señal de metanol demora en alcanzar el nuevo estado estacionario. El parámetro  $\tau$  exhibe dos contribuciones diferentes, una de ellas asociada con la permanencia de intermediarios en superficie y otra con la readsorción de productos y el tiempo requerido para el intercambio completo de metanol isotópico con el no isotópico. De esta forma, si se asume que el  $\text{CH}_3\text{OH}$  se readsorbe a través de un equilibrio  $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{g})} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{CO}^- + \text{H}$  en los mismos sitios en los que se genera, entonces  $\tau$  corresponde además con una medida que se relaciona directamente con la cantidad de sitios activos. Bajo este supuesto, debido a que el tiempo de residencia aumenta con el contenido de  $\text{CeO}_2$ , se demuestra inequívocamente que (i) los sitios activos para metanol aumentan con el contenido de promotor y (ii) este sitio activo involucra a los

átomos de Ce. De esta forma, se descarta de manera definitiva la hipótesis de Zhu et al., 2020 según la cual la interfaz Cu - Ce no sería activa para la síntesis de metanol a partir de  $\text{CO}_2$ .



**Figura 6.18:** Señales normalizadas en el espectrómetro de masa para la muestra Cu/TiO<sub>2</sub> luego del cambio  $^{13}\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{He} \rightarrow ^{12}\text{CO}_2/\text{H}_2$ .  $T = 220^\circ\text{C}$ ,  $P = 2 \text{ bar}$ ,  $20 \text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ .

Debido a que no se analizaron todos los catalizadores con distinto contenido de CeO<sub>2</sub>, no se conoce con exactitud la tendencia del parámetro  $\tau$  con esta última variable. En efecto, al graficar la información de la que se dispone para los 3 catalizadores estudiados, se obtiene una relación lineal. Sin embargo no es posible afirmar que la misma tendencia se mantendría al incluir la información de los catalizadores CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.45 y 0.30 o que, en cambio, se evidenciaría un comportamiento asintótico como aquel descrito en términos cinéticos.

Así, se distinguen 3 casos posibles:

1.  $\tau$  exhibe un comportamiento lineal con la concentración de CeO<sub>2</sub>. En este caso, si bien la cantidad de sitios activos aumenta con el contenido de promotor, la reactividad de estos debería disminuir con el propósito de explicar el comportamiento asintótico observado. No obstante, tanto el análisis de energías de activación aparentes y la medición de la reactividad de intermediarios indican que la actividad de los sitios de metanol en todos los catalizadores promovidos por CeO<sub>2</sub> sería similar.
2.  $\tau$  exhibe el mismo comportamiento asintótico observado para la velocidad de formación de metanol, a causa de la readsorción de metanol sobre otros sitios distintos de aquellos

activos para la síntesis de  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Bajo esta situación, de todas formas la reactividad de los sitios debería cambiar con la concentración de promotor debido a que el comportamiento asintótico para  $\tau$  no necesariamente asegura lo mismo para la velocidad de reacción.

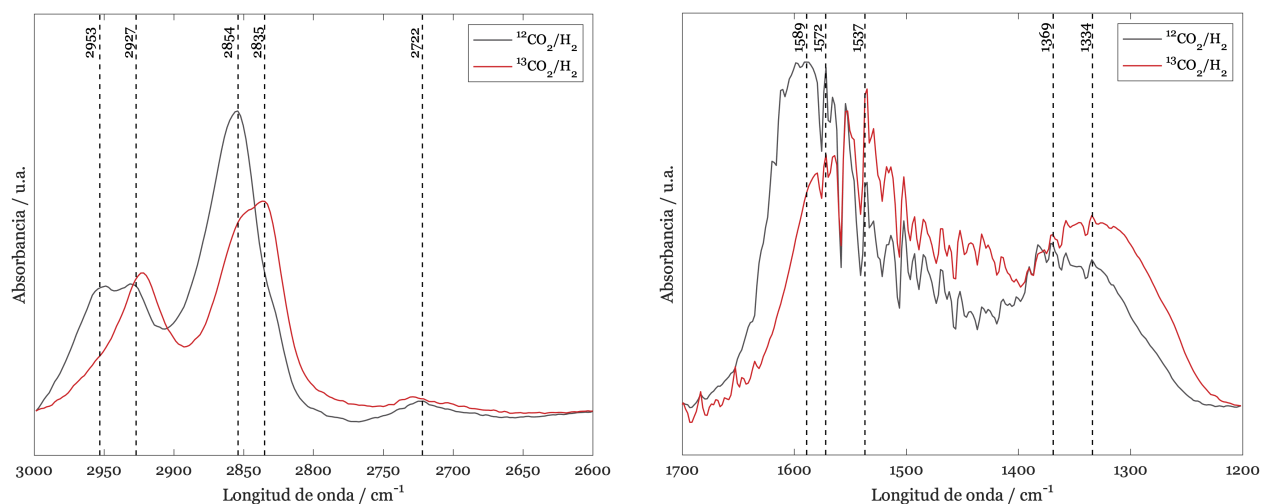
3.  $\tau$  exhibe el mismo comportamiento asintótico observado para la velocidad de formación de metanol, a causa de un efecto estructural relacionado con que se dejarían de generar sitios nuevos para concentraciones altas de promotor. Bajo esta situación, la reactividad de los sitios puede permanecer constante y se seguiría obteniendo el efecto asintótico en términos cinéticos. Esta alternativa se ajustaría entonces al comportamiento real del catalizador. Por lo demás, las conclusiones que surgen de esta hipótesis coinciden con los resultados de caracterización, cinéticos y espectroscópicos presentados hasta aquí.

De manera análoga, para  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  el tiempo de residencia de intermediarios es menor debido a que (i) este catalizador no tendría la capacidad de readsorber productos y (ii) el sitio activo de la síntesis de metanol sería distinto, ocasionando una reactividad diferente. Por otro lado, para la generación de  $\text{CO}$  los  $\tau$  son similares, consistente nuevamente con que esta reacción sería independiente del contenido de  $\text{CeO}_2$ . Esto a su vez vuelve a coincidir con los resultados cinéticos de la r-WGSR. Además, esta especie exhibe un tiempo de residencia de intermediarios por lo menos 10 veces menor que el  $\text{CH}_3\text{OH}$ , sugerente de una baja readsorción de productos y consistente con los resultados del estudio a distintos GHSV, así como de una ruta de reacción más corta y/o más rápida.

Finalmente, el análisis de los demás parámetros SSITKA (i.e.  $\text{TOF}_{ITK}$  y  $N$ ) es análogo al planteado para  $\tau$  debido a que estos se derivan directamente a partir de él. Para estudios futuros se propone realizar mediciones SSITKA a distintos tiempos de residencia con el propósito de obtener un valor de  $\text{TOF}_{ITK}$  representativo exclusivamente de la velocidad por sitio activo, sin la contribución de la readsorción de productos.

### 6.3.2. SSITKA - DRIFTS

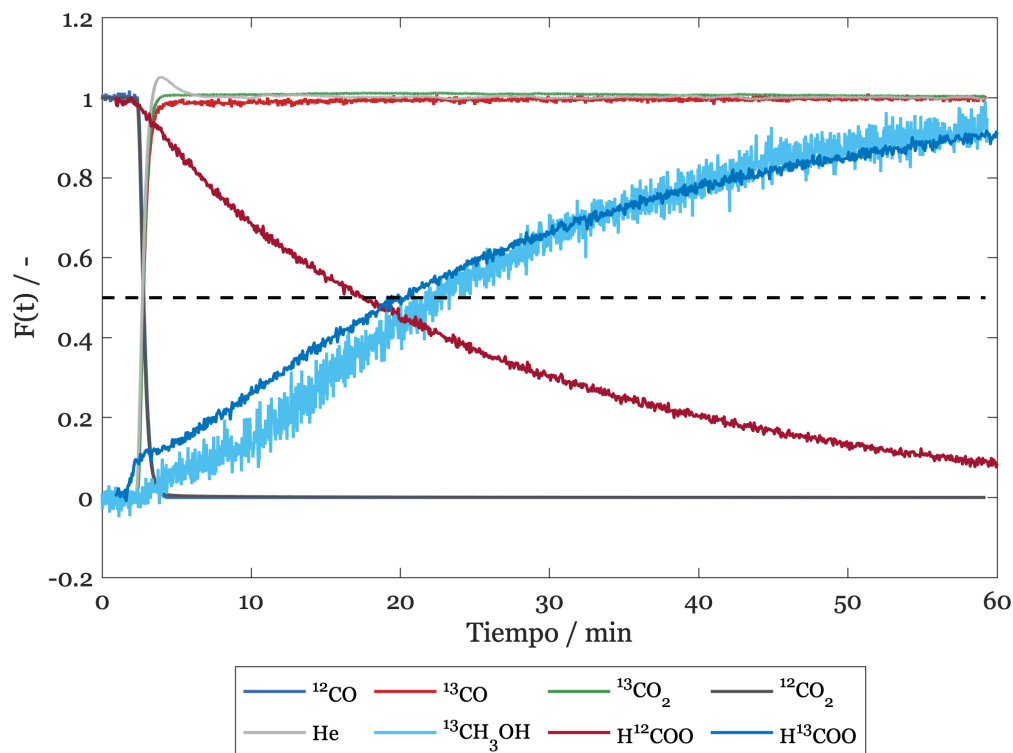
La figura 6.19 presenta una comparación entre estados estacionarios para ambas situaciones evaluadas en los experimentos SSITKA-DRIFTS. En primer lugar, se aprecia el desplazamiento de algunas de las bandas asociadas con formiatos, entre las que se encuentran  $\nu(\text{comb})$   $2953 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{CH})$   $2854 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{asim}}(\text{OCO})$   $1612 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{\text{sim}}(\text{OCO})$   $1369 \text{ cm}^{-1}$ . La primera de ellas exhibe su contraparte isotópica en  $\sim 2925 \text{ cm}^{-1}$ , la segunda en  $2835 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que las bandas asociadas con vibraciones OCO se solapan con otras señales presentes en esa región. Sin embargo, se observa cómo el espectro se desplaza hacia longitudes de onda más bajas. No obstante lo anterior, existen señales asociadas con formiatos que no exhiben un desplazamiento, en particular una banda en  $2854 \text{ cm}^{-1}$  de menor intensidad que la inicial y otra en  $\sim 1585 \text{ cm}^{-1}$ . En otras palabras, se replica el comportamiento observado para los experimentos DRIFTS bajo condiciones transitorias y se concluye de manera inequívoca que existirían dos tipos de formiatos, unos activos para la síntesis de metanol y otros espectadores de la reacción. Debido a la posición de las señales, estas probablemente correspondan con formiatos adsorbidos sobre la superficie de cobre, en concordancia con lo propuesto en las secciones anteriores.



**Figura 6.19:** Comparación entre estados estacionarios bajo las distintas condiciones de reacción en los experimentos SSITKA para  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2 - 0.60$ .  $T = 220^\circ\text{C}$ ,  $P = 2 \text{ bar}$ ,  $20 \text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ .

Por otro lado, no se observa un desplazamiento de la señal asociada con carbonatos en  $\sim 1330$   $\text{cm}^{-1}$  debido a que esta especie sería activa únicamente bajo condiciones de reacción transitorias, mas no en estado estacionario. En efecto, los formiatos no se generarían directamente mediante la hidrogenación de carbonatos en superficie, pero a partir de la readsorción e hidrogenación del  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  obtenido luego de la desorción de estas especies en régimen transitorio.

En la misma línea de la discusión anterior, la figura 6.20 exhibe la evolución de las señales  $m/z$  de los distintos productos, así como el cambio de las bandas asociadas con formiatos normales e isotópicos. En primer lugar, se verifica que el estado estacionario se conserva también en esta dimensión debido a que las intensidades de las señales FTIR se intersectan en  $\sim 0.5$ , confirmando además que estas se intercambian unas con las otras. Por otra parte, la señal de  $\text{H}^{13}\text{COO}$  sigue con precisión la tendencia del metanol en fase fluida, consistente con que esta especie es el intermediario clave de reacción, en directa relación con las evidencias expuestas en las secciones anteriores.



**Figura 6.20:** Evolución de las señales FTIR y del espectrómetro de masa luego del cambio  $^{12}\text{CO}_2/\text{H}_2 \rightarrow ^{13}\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{He}$  para  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2 - 0.60$ .  $T = 220^\circ\text{C}$ ,  $P = 2$  bar,  $20$   $\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ .



# Capítulo 7

## Discusión y mecanismo de reacción

## 7.1. Discusión y mecanismos de reacción

Los resultados presentados en los 3 capítulos anteriores permiten despejar la mayoría de las dudas respecto del mecanismo de reacción de la síntesis de metanol y de monóxido de carbono sobre catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ , así como comprender el efecto del  $\text{TiO}_2$  y del  $\text{CeO}_2$ . En primer lugar, se comprobó que la incorporación de  $\text{CeO}_2$  resulta en la generación de un nuevo tipo de sitio activo para la formación de metanol. Debido al comportamiento asintótico observado con el contenido de promotor en términos de conversión, selectividad y velocidad de formación se comprobó que la promoción estaría relacionada con la cantidad de sitios y no con la naturaleza de estos. El consumo creciente de  $\text{H}_2$  en TPR estaría asociado con una afinidad entre metal y  $\text{CeO}_2$ , la cual a su vez se relacionaría con la generación de mayor cantidad de sitios activos. La aparición de aglomerados cada vez más grandes se evidencia también a través de las imágenes TEM. De esta forma, para mayores concentraciones de promotor, los clusters de cobre no serían capaces de acomodar todas las partículas  $\text{CeO}_2$ , resultando en la aparición de señales asociadas con  $\text{Ce}^{4+}$  en XRD y en el comportamiento asintótico observado a lo largo del estudio cinético.

En términos mecanísticos, el principal impacto del añadido de  $\text{CeO}_2$  es la generación de nuevos sitios interfaciales, probablemente de la forma  $\text{Cu}^0 - \text{Cu}^+ - \text{O}_v - \text{Ce}^{3+}$ , los cuales, de acuerdo con los resultados cinéticos, son casi exclusivos para la síntesis de metanol. Sin embargo, debido a que la energía de activación aparente aumenta ligeramente con el contenido de  $\text{CeO}_2$ , se propone que los nuevos sitios generados son menos reactivos, pero se presentan en cada vez mayor cantidad, ocasionando un efecto neto positivo. Esto, además, es consistente con el orden aparente respecto de  $\text{CO}_2$ , decreciente con el contenido de promotor para la síntesis de metanol. Por otra parte, los resultados cinéticos demostraron que la velocidad de formación de CO es prácticamente independiente del contenido de promotor. Esto concuerda con los resultados del efecto cinético de isótopos, que demuestran que ambos productos se forman con pasos cinéticamente relevantes distintos sobre sitios diferentes. Además, a partir de ellos y del análisis *operando*-DRIFTS transitorio se propuso que la r-WGSR ocurre asistida por hidrógeno a través de carboxilos.

Por otro lado, en concordancia con la información espectro-cinética, de intercambio isotópico

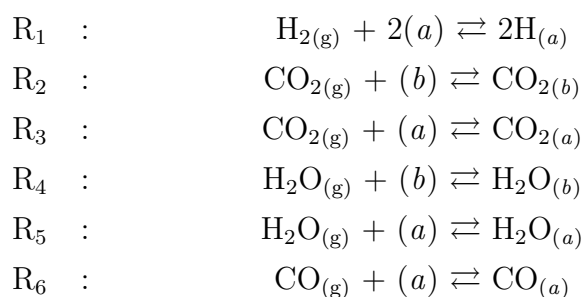
y de alimentación de productos, se concluye que la síntesis de metanol ocurre a través de formiatos, siendo estos últimos en conjunto con metoxilos e hidroxilos las especies abundantes sobre los sitios activos. De esta forma, se descarta el mecanismo r-WGSR + CO hydro propuesto en la literatura (Graciani et al., 2014). De igual modo, los experimentos DRIFTS demostraron que existen especies formiato adsorbidas sobre la superficie de cobre, las cuales no serían activas para ninguna de las reacciones. Esto ha sido propuesto con anterioridad por otros autores (Lacerda de Oliveira Campos et al., 2021, Studt et al., 2015). Por otra parte, se observaron carbonatos adsorbidos sobre un sitio distinto a los dos mencionados anteriormente, el cual estaría asociado con el soporte  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$  según se concluyó a partir de la comparación DRIFTS con  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$ . Todas estas conclusiones se comprobaron de manera inequívoca mediante los experimentos SSITKA para  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ .

En cuanto al efecto del soporte, se concluye que este desempeña un papel relacionado con la inhibición de la r-WGSR, más que una promoción de la síntesis de metanol. En efecto, el  $\text{TiO}_2$  sería capaz de formar una fase de cobre altamente dispersa e incorporada a su matriz cristalina, consistente con la ausencia del pico a  $\sim 150^\circ\text{C}$  en los TPR de  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$  y con la presencia de la señal asociada con cristales de cobre en los XRD de todos los catalizadores soportados en  $\text{SiO}_2$ . Se propone, además, que el efecto SMSI existente entre cobre y  $\text{TiO}_x$  (S. Liu et al., 2019, C. Zhang et al., 2022) impactaría en la r-WGSR, bloqueando los sitios activos para esta reacción y reduciendo la conversión. Así,  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$  genera menor conversión de  $\text{CO}_2$  pero con una selectividad mayor hacia  $\text{CH}_3\text{OH}$  en comparación con los catalizadores soportados en  $\text{SiO}_2$ .

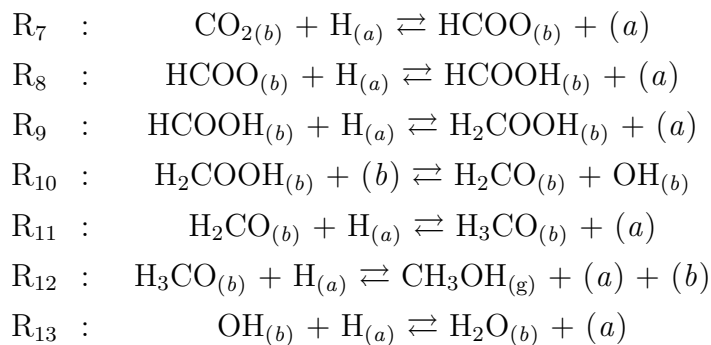
En síntesis, sobre catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$  la formación de metanol ocurre a través de formiatos sobre sitios interfaciales que necesariamente involucran  $\text{CeO}_2$ , mientras que la r-WGSR se lleva a cabo asistida por hidrógeno, probablemente a través de carboxilos, sobre la superficie de cobre metálico. De esta forma, para efectos de un modelo macrocinético, se propone la existencia de dos tipos de sitios activos: (a) de cobre metálico y (b) interfacial entre Cu y  $\text{CeO}_2$ . En el primero de ellos, abocado a la r-WGSR y la adsorción disociativa de hidrógeno, los formiatos e hidrógeno serían las especies abundantes en superficie. En el

segundo, exclusivo para la síntesis de metanol, abundarían los metoxilos, los formiatos, los hidroxilos y, debido a que la readsorción de productos es importante, no existirían sitios vacíos. Finalmente, se ha reportado en la literatura que la formación de carboxilos ( $R_{14}$ ) y la hidrogenación de ácido fórmico ( $R_9$ ) serían los pasos cinéticamente relevantes de la r-WGSR y la síntesis de metanol, respectivamente. Así, se propone la siguiente secuencia de pasos elementales para las reacciones que se llevan a cabo:

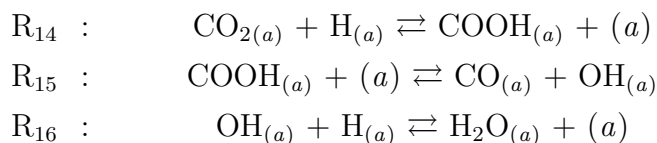
### Adsorción de reactivos y productos

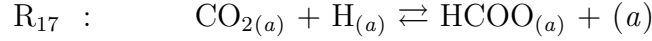


### Síntesis de metanol



### Síntesis de monóxido de carbono



**Generación de formiatos en sitios (a)**

La derivación de los modelos macrocinéticos de acuerdo con los supuestos indicados anteriormente resulta en las siguientes expresiones.

$$r_{\text{MeOH}} = k_{\text{MeOH}} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^{1.5} \left( 1 - \frac{1}{K_{p,\text{MeOH}}} \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^3} \right) \theta_{(a)} \theta_{(b)} \quad (7.1)$$

$$r_{\text{CO}} = k_{\text{CO}} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^{0.5} \left( 1 - \frac{1}{K_{p,\text{RWGS}}} \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}} \right) \theta_{(a)}^2 \quad (7.2)$$

Donde, en concordancia con los pasos elementales del mecanismo de reacción, se tiene:

$$k_{\text{MeOH}} = k_9^+ K_1^{0.5} K_2 K_7 K_8 \quad (7.3)$$

$$k_{\text{CO}} = k_{14}^+ K_1^{0.5} K_3 \quad (7.4)$$

$$\theta_{(a)} = \frac{1}{1 + K_1^{0.5} K_3 K_{17} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^{0.5} + K_1^{0.5} P_{\text{H}_2}^{0.5}} \quad (7.5)$$

$$\theta_{(b)} = \frac{1}{\frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_1^{0.5} K_{12}} P_{\text{H}_2}^{0.5} + K_1^{0.5} K_2 K_7 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^{0.5} + \frac{K_4}{K_{13} K_1^{0.5}} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}^{0.5}}} \quad (7.6)$$

Luego, al reemplazar las expresiones para la cobertura, factorizar y simplificar, se obtienen los modelos cinéticos corregidos por la cercanía al equilibrio termodinámico dados por las ecuaciones 7.7 y 7.8. Aquí, se observa que ambos modelos son capaces de reproducir los órdenes aparentes de reacción observados experimentalmente, los cuales se presentan para dos catalizadores diferentes en la tabla 7.1. Por otro lado, con el propósito de explicar la alta concentración de metoxilos en superficie, bajo circunstancias en las que la presión parcial de metanol es baja, se debe cumplir que  $K_{12} \ll 1$ . En la misma línea, se ha reportado que la superficie de cobre exhibiría una alta afinidad por los átomos de hidrógeno, de tal forma que  $K_1 \gg 1$ . Si esto se complementa con la elevada presión parcial de hidrógeno en fase fluida, entonces resulta poco probable que las vacancias de (a) formen parte del balance de sitios. Finalmente, también relacionado con la síntesis de metanol y con el fin de comparar

los formiatos en los sitios (a) y (b), se propone que el  $\text{CO}_{2(g)}$  poseería una afinidad mucho mayor por los segundos que por los primeros. Así, se puede demostrar que  $\frac{K_1 K_2}{K_3} \gg 1$ .

$$r_{\text{MeOH}} = \frac{k_{\text{MeOH}} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^{1.5}}{\left( \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_{12}} + K_1 K_2 K_7 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} + \frac{K_4}{K_{13}} P_{\text{H}_2\text{O}} \right) \left( \frac{1}{K_1^{0.5} P_{\text{H}_2}^{0.5}} + K_3 K_{17} P_{\text{CO}_2} + 1 \right)} \quad (7.7)$$

$$r_{\text{CO}} = \frac{k_{\text{CO}} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^{0.5}}{\left( 1 + K_1^{0.5} K_3 K_{17} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^{0.5} + K_1^{0.5} P_{\text{H}_2}^{0.5} \right)^2} \quad (7.8)$$

**Tabla 7.1:** Órdenes aparentes determinados experimentalmente en función de la temperatura y el contenido de  $\text{CeO}_2$ .  $P = 30$  bar,  $150$  mL<sub>STP</sub>/min.

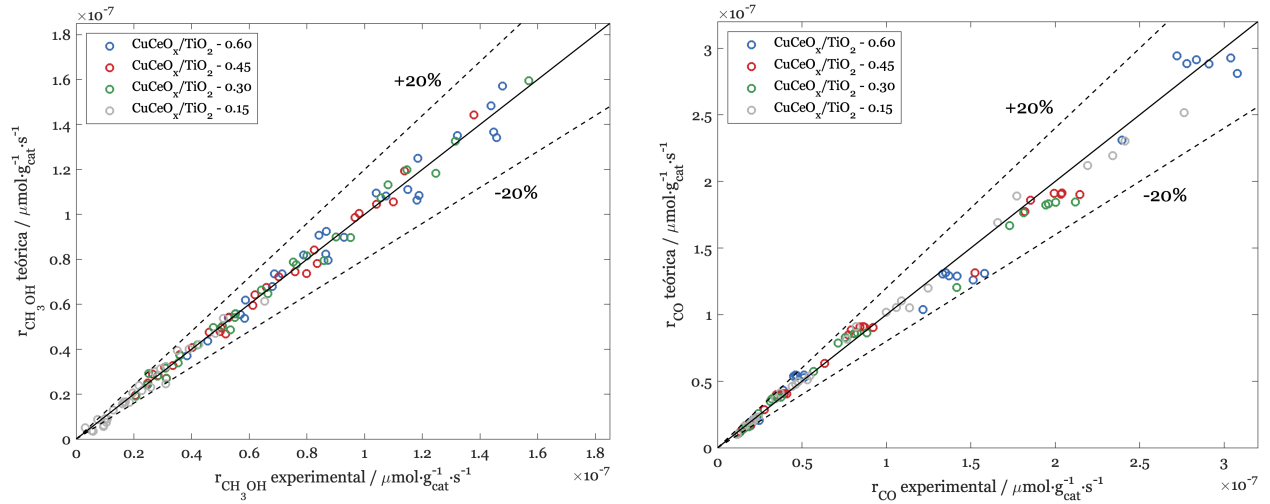
Catalizador	T / °C	CH <sub>3</sub> OH		CO	
		Orden CO <sub>2</sub>	Orden H <sub>2</sub>	Orden CO <sub>2</sub>	Orden H <sub>2</sub>
CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> - 0.60	220	0.184	0.838	0.161	-0.034
	240	0.191	0.910	0.215	0.030
	260	0.187	1.01	0.175	0.012
	280	0.182	1.13	0.189	0.096
CuCeO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> - 0.15	220	0.262	0.858	0.468	0.232
	240	0.271	0.985	0.493	0.326
	260	0.254	1.091	0.514	0.374
	280	0.283	1.173	0.536	0.406

Mediante el software MATLAB<sup>®</sup> y la herramienta `fmincon` se ajustaron los datos experimentales a 30 bar a las expresiones cinéticas (7.7) y (7.8). La función objetivo a minimizar se presenta en la ecuación 7.9, donde  $\hat{r}_i$  y  $r_i$  refieren a las velocidades teórica y experimental, respectivamente. A la ecuación (7.9), se le añadieron las restricciones del problema dadas por el sentido físico de cada parámetro a estimar. En efecto, cada energía de activación y factor pre exponencial debe ser positivo, mientras que las entalpías de adsorción deben ser negativas en concordancia con la naturaleza exotérmica de este fenómeno. Por otro lado, en cada modelo se explicitó la dependencia de las constantes cinéticas y de equilibrio con la temperatura mediante las ecuaciones de Arrhenius y Van't Hoff, respectivamente. Así,

el modelo cinético aquí derivado posee 14 parámetros a ajustar mediante la resolución del problema de optimización.

$$\chi^2 = \sum_i^{N_p} \left[ \frac{(r_{\text{CO},i} - \hat{r}_{\text{CO},i})^2}{(r_{\text{CO},i})^2} + \frac{(r_{\text{MeOH},i} - \hat{r}_{\text{MeOH},i})^2}{(r_{\text{MeOH},i})^2} \right] \quad (7.9)$$

Los resultados del ajuste se presentan gráficamente en la figura 7.1. A partir de ella, se observa que el modelo es capaz de ajustar los datos experimentales de manera satisfactoria, al menos en términos cualitativos. Sin embargo, se requiere de un análisis más exhaustivo, por ejemplo de los parámetros del modelo, para comprender de mejor manera el comportamiento de este y la bondad del ajuste.



**Figura 7.1:** Gráfico de paridad de las velocidades de formación de metanol y CO evaluadas experimentalmente a 30 bar y calculadas a partir del modelo cinético derivado en este trabajo.

## 7.2. Conclusiones

Se llevaron a cabo caracterizaciones, análisis cinéticos, espectro-cinéticos e isotópicos con el propósito de comprender la naturaleza del sitio activo y el mecanismo de reacción de la síntesis de metanol sobre catalizadores de cobre promovidos por  $\text{CeO}_2$ . Se demostró que el sitio activo involucra al  $\text{CeO}_2$ , en una configuración interfacial propuesta con anterioridad en la literatura, mientras que el soporte  $\text{TiO}_2$  actúa como inhibidor de la r-WGSR. Se propuso que se generan sitios Cu - Ce en mayor cantidad a medida que el contenido de promotor aumenta, lo que se encontraría al origen de la promoción observada en términos cinéticos, hasta que los clusters de cobre se quedasen sin espacio para continuar acomodándolos, resultando en un comportamiento asintótico.

En términos mecanísticos, se demostró que la síntesis de metanol ocurre sobre los sitios interfaciales a través de la hidrogenación de formiatos, mientras que la r-WGSR lo hace sobre la superficie de cobre, asistida por hidrógeno, probablemente a través de carboxilos. Los experimentos DRIFTS permitieron determinar las especies abundantes en superficie y comprobar que existe una importante readsorción de productos. A partir de esta información, se derivó un modelo macrocinético capaz de ajustar de manera satisfactoria los datos experimentales. Mayores análisis deberán realizarse en este punto con el fin de asociar los parámetros del modelo y su comportamiento con las propiedades estructurales de los catalizadores.

Otros estudios deberán llevarse a cabo para profundizar aún más en la comprensión de la promoción generada por el  $\text{CeO}_2$  y del efecto del soporte. En el marco de esta investigación, ya se están realizando análisis XPS para estudiar la superficie de los catalizadores. Finalmente, se requiere de mayor información para estudiar la r-WGSR en términos de energía de activación aparente y TOF y explicar las diferencias observadas entre ambos soportes. Así, se propone un análisis teórico DFT que se conjugue con las observaciones experimentales de este trabajo y que permita dar respuesta a las interrogantes.



# Capítulo 8

## Referencias

- Arena, F., Italiano, G., Barbera, K., Bordiga, S., Bonura, G., Spadaro, L., & Frusteri, F. (2008). Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the CO<sub>2</sub> hydrogenation to CH<sub>3</sub>OH. *Applied Catalysis A: General*, 350(1), 16–23.
- Armaroli, T., Bécue, T., & Gautier, S. (2004). Diffuse reflection infrared spectroscopy (DRIFTS): Application to the in situ analysis of catalysts. *Oil & Gas Science and Technology*, 59(2), 215–237.
- Ban, H., Li, C., Asami, K., & Fujimoto, K. (2014). Influence of rare-earth elements (La, Ce, Nd and Pr) on the performance of Cu/Zn/Zr catalyst for CH<sub>3</sub>OH synthesis from CO<sub>2</sub>. *Catalysis Communications*, 54, 50–54.
- Bando, K. K., Sayama, K., Kusama, H., Okabe, K., & Arakawa, H. (1997). In-situ FT-IR study on CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu catalysts supported on SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, 165(1-2), 391–409.
- Bansode, A., Tidona, B., von Rohr, P. R., & Urakawa, A. (2013). Impact of K and Ba promoters on CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at high pressure. *Catalysis Science & Technology*, 3(3), 767–778.
- Behrens, M. (2014). Heterogeneous catalysis of CO<sub>2</sub> conversion to methanol on copper surfaces. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(45), 12022–12024.
- Behrens, M. (2015). Chemical hydrogen storage by methanol: Challenges for the catalytic methanol synthesis from CO<sub>2</sub>. *Recyclable Catalysis*, 2(1).

- 
- Bera, P., Cámara, A. L., Hornés, A., & Martínez-Arias, A. (2009). Comparative in situ DRIFTS-MS study of 12CO- and 13CO-TPR on CuO/CeO<sub>2</sub> catalyst. *The Journal of Physical Chemistry C*, *113*(24), 10689–10695.
- Bu, Y., Weststrate, C., Niemantsverdriet, J., & Fredriksson, H. O. (2016). Role of ZnO and CeO<sub>x</sub> in Cu-based model catalysts in activation of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> dynamics studied by in situ ultraviolet–visible and X-ray photoelectron spectroscopy. *ACS Catalysis*, *6*(12), 7994–8003.
- Bussche, K. V., & Froment, G. (1996). A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Journal of catalysis*, *161*(1), 1–10.
- Cámara, A. L., Chansai, S., Hardacre, C., & Martínez-Arias, A. (2014). The water–gas shift reaction over CeO<sub>2</sub>/CuO: Operando ssitka–drifts–mass spectrometry study of low temperature mechanism. *International journal of hydrogen energy*, *39*(8), 4095–4101.
- Chang, K., Wang, T., & Chen, J. G. (2017). Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over CuCe–TiO<sub>x</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, *206*, 704–711.
- Chen, A., Yu, X., Zhou, Y., Miao, S., Li, Y., Kuld, S., Sehested, J., Liu, J., Aoki, T., Hong, S., et al. (2019). Structure of the catalytically active copper–ceria interfacial perimeter. *Nature Catalysis*, *2*(4), 334–341.
- Chen, C.-S., Chen, T.-C., Wu, H.-C., Wu, J.-H., & Lee, J.-F. (2020). The influence of ceria on Cu/TiO<sub>2</sub> catalysts to produce abundant oxygen vacancies and induce highly efficient CO oxidation. *Catalysis Science & Technology*, *10*(13), 4271–4281.
- Chinchen, G., Denny, P., Parker, D., Spencer, M., & Whan, D. (1987). Mechanism of methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/CO/H<sub>2</sub> mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts: Use of <sup>14</sup>C-labelled reactants. *Applied Catalysis*, *30*(2), 333–338.
- Chorkendorff, I., & Niemantsverdriet, J. W. (2017). *Concepts of modern catalysis and kinetics*. John Wiley & Sons.
- Collins, S. E., Baltanas, M. A., & Bonivardi, A. L. (2004). An infrared study of the intermediates of methanol synthesis from carbon dioxide over Pd/β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis*, *226*(2), 410–421.

- 
- de Oliveira Campos, B. L., Delgado, K. H., Wild, S., Studt, F., Pitter, S., & Sauer, J. (2021). Correction: Surface reaction kinetics of the methanol synthesis and the water gas shift reaction on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Reaction Chemistry & Engineering*, 6(8), 1483–1486.
- Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J., et al. (1997). *Handbook of heterogeneous catalysis* (Vol. 2). VCH Weinheim.
- Fehr, S. M., Nguyen, K., & Krossing, I. (2022). Realistic operando-DRIFTS studies on Cu/ZnO catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol—direct observation of mono-ionized defect sites and implications for reaction intermediates. *ChemCatChem*, 14(3), e202101500.
- Fisher, I. A., & Bell, A. T. (1997). In-situ infrared study of methanol synthesis from H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> over Cu/SiO<sub>2</sub> and Cu/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis*, 172(1), 222–237.
- Fisher, I. A., & Bell, A. T. (1998). In situ infrared study of methanol synthesis from H<sub>2</sub>/CO over Cu/SiO<sub>2</sub> and Cu/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis*, 178(1), 153–173.
- Fogler, H. S. (2010). *Essentials of chemical reaction engineering: Essenti chemica reactio engi*. Pearson Education.
- Froment, G. F., Bischoff, K. B., & De Wilde, J. (1990). *Chemical reactor analysis and design* (Vol. 2). Wiley New York.
- Goguet, A., Meunier, F. C., Tibiletti, D., Breen, J. P., & Burch, R. (2004). Spectrokinetic investigation of reverse water-gas-shift reaction intermediates over a Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(52), 20240–20246.
- Gómez, D., Candia, C., Jiménez, R., & Karelavic, A. (2022). Isotopic transient kinetic analysis of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol on Cu/SiO<sub>2</sub> promoted by Ga and Zn. *Journal of Catalysis*, 406, 96–106.
- Graaf, G. H., & Winkelman, J. G. (2016). Chemical equilibria in methanol synthesis including the water–gas shift reaction: A critical reassessment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(20), 5854–5864.
- Graaf, G., Stamhuis, E., & Beenackers, A. (1988). Kinetics of low-pressure methanol synthesis. *Chemical Engineering Science*, 43(12), 3185–3195.
- Graciani, J., Mudiyansele, K., Xu, F., Baber, A. E., Evans, J., Senanayake, S. D., Stacchiola, D. J., Liu, P., Hrbek, J., Sanz, J. F., et al. (2014). Highly active copper-ceria and

- 
- copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub>. *Science*, *345*(6196), 546–550.
- Karelovic, A., Galdames, G., Medina, J. C., Yévenes, C., Barra, Y., & Jiménez, R. (2019). Mechanism and structure sensitivity of methanol synthesis from CO<sub>2</sub> over SiO<sub>2</sub>-supported Cu nanoparticles. *Journal of Catalysis*, *369*, 415–426.
- Kobl, K., Angelo, L., Zimmermann, Y., Sall, S., Parkhomenko, K., & Roger, A.-C. (2015). In situ infrared study of formate reactivity on water–gas shift and methanol synthesis catalysts. *Comptes Rendus Chimie*, *18*(3), 302–314.
- Kunkes, E. L., Studt, F., Abild-Pedersen, F., Schlögl, R., & Behrens, M. (2015). Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol and CO on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Is there a common intermediate or not? *Journal of Catalysis*, *328*, 43–48.
- Lacerda de Oliveira Campos, B., Herrera Delgado, K., Pitter, S., & Sauer, J. (2021). Development of consistent kinetic models derived from a microkinetic model of the methanol synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *60*(42), 15074–15086.
- Larmier, K., Liao, W.-C., Tada, S., Lam, E., Verel, R., Bansode, A., Urakawa, A., Comas-Vives, A., & Copéret, C. (2017). CO<sub>2</sub>-to-methanol hydrogenation on zirconia-supported copper nanoparticles: Reaction intermediates and the role of the metal–support interface. *Angewandte Chemie International Edition*, *56*(9), 2318–2323.
- Li, C., Sakata, Y., Arai, T., Domen, K., Maruya, K.-i., & Onishi, T. (1989a). Adsorption of carbon monoxide and carbon dioxide on cerium oxide studied by fourier-transform infrared spectroscopy. Part 2.—formation of formate species on partially reduced CeO<sub>2</sub> at room temperature. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, *85*(6), 1451–1461.
- Li, C., Sakata, Y., Arai, T., Domen, K., Maruya, K.-i., & Onishi, T. (1989b). Carbon monoxide and carbon dioxide adsorption on cerium oxide studied by fourier-transform infrared spectroscopy. Part 1.—formation of carbonate species on dehydroxylated CeO<sub>2</sub>, at room temperature. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, *85*(4), 929–943.

- 
- Liu, S., Xu, W., Niu, Y., Zhang, B., Zheng, L., Liu, W., Li, L., & Wang, J. (2019). Ultra-stable Au nanoparticles on titania through an encapsulation strategy under oxidative atmosphere. *Nature communications*, *10*(1), 1–9.
- Liu, Z., Rittermeier, A., Becker, M., Kähler, K., Löffler, E., & Muhler, M. (2011). High-pressure CO adsorption on Cu-based catalysts: Zn-induced formation of strongly bound CO monitored by ATR-IR spectroscopy. *Langmuir*, *27*(8), 4728–4733.
- Løvik, I. (2001). Modelling, estimation and optimization of the methanol synthesis with catalyst deactivation.
- Martin, O., Mondelli, C., Cervellino, A., Ferri, D., Curulla-Ferré, D., & Pérez-Ramírez, J. (2016). Operando synchrotron X-ray powder diffraction and modulated-excitation infrared spectroscopy elucidate the CO<sub>2</sub> promotion on a commercial methanol synthesis catalyst. *Angewandte Chemie International Edition*, *55*(37), 11031–11036.
- Mears, D. E. (1971). Diagnostic criteria for heat transport limitations in fixed bed reactors. *Journal of Catalysis*, *20*(2), 127–131.
- Motagamwala, A. H., & Dumesic, J. A. (2020). Microkinetic modeling: A tool for rational catalyst design. *Chemical Reviews*, *121*(2), 1049–1076.
- Nielsen, N. D., Smitshuysen, T. E., Damsgaard, C. D., Jensen, A. D., & Christensen, J. M. (2021). Characterization of oxide-supported Cu by infrared measurements on adsorbed CO. *Surface Science*, *703*, 121725.
- Redlich, O., & Kwong, J. N. (1949). On the thermodynamics of solutions. v. an equation of state. fugacities of gaseous solutions. *Chemical reviews*, *44*(1), 233–244.
- Rezvani, A., Abdel-Mageed, A. M., Ishida, T., Murayama, T., Parlinska-Wojtan, M., & Behm, R. J. (2020). CO<sub>2</sub> reduction to methanol on Au/CeO<sub>2</sub> catalysts: Mechanistic insights from activation/deactivation and SSITKA measurements. *ACS Catalysis*, *10*(6), 3580–3594.
- Rodriguez, J. A., Liu, P., Stacchiola, D. J., Senanayake, S. D., White, M. G., & Chen, J. G. (2015). Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol: Importance of metal–oxide and metal–carbide interfaces in the activation of CO<sub>2</sub>. *Acs Catalysis*, *5*(11), 6696–6706.

- 
- Rui, N., Wang, Z., Sun, K., Ye, J., Ge, Q., & Liu, C.-j. (2017). CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effects of Pd and oxygen vacancy. *Applied Catalysis B: Environmental*, *218*, 488–497.
- Sakakini, B., Tabatabaei, J., Watson, M., & Waugh, K. (2000). Structural changes of the Cu surface of a Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, resulting from oxidation and reduction, probed by co infrared spectroscopy. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *162*(1-2), 297–306.
- Samson, K., Sliwa, M., Socha, R. P., Góra-Marek, K., Mucha, D., Rutkowska-Zbik, D., Paul, J., Ruggiero-Mikołajczyk, M., Grabowski, R., & Słoczyński, J. (2014). Influence of ZrO<sub>2</sub> structure and copper electronic state on activity of Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts in methanol synthesis from CO<sub>2</sub>. *ACS Catalysis*, *4*(10), 3730–3741.
- Senanayake, S. D., Ramíkrez, P. J., Waluyo, I., Kundu, S., Mudiyansele, K., Liu, Z., Liu, Z., Axnanda, S., Stacchiola, D. J., Evans, J., et al. (2016). Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol on CeO<sub>x</sub>/Cu(111) and ZnO/Cu(111) catalysts: Role of the metal–oxide interface and importance of Ce<sup>3+</sup> sites. *The Journal of Physical Chemistry C*, *120*(3), 1778–1784.
- Shan, W., Shen, W., & Li, C. (2003). Structural characteristics and redox behaviors of Ce<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub> solid solutions. *Chemistry of materials*, *15*(25), 4761–4767.
- Shannon, S. L., & Goodwin Jr, J. G. (1995). Characterization of catalytic surfaces by isotopic-transient kinetics during steady-state reaction. *Chemical reviews*, *95*(3), 677–695.
- Sharma, S. K., Banerjee, A., Paul, B., Poddar, M. K., Sasaki, T., Samanta, C., & Bal, R. (2021). Combined experimental and computational study to unravel the factors of the Cu/TiO<sub>2</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, *50*, 101576.
- Slotboom, Y., Bos, M., Pieper, J., Vrieswijk, V., Likožar, B., Kersten, S., & Brilman, D. (2020). Critical assessment of steady-state kinetic models for the synthesis of methanol over an industrial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Chemical Engineering Journal*, *389*, 124181.

- 
- Snider, J. L., Streibel, V., Hubert, M. A., Choksi, T. S., Valle, E., Upham, D. C., Schumann, J., Duyar, M. S., Gallo, A., Abild-Pedersen, F., et al. (2019). Revealing the synergy between oxide and alloy phases on the performance of bimetallic In–Pd catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Acs Catalysis*, *9*(4), 3399–3412.
- Soled, S. L., Malek, A., Miseo, S., Baumgartner, J., Kliewer, C., Afeworki, M., & Stevens, P. A. (2006). Supported metal catalysts: Some interesting new leads in an old field. In *Studies in surface science and catalysis* (pp. 103–110). Elsevier.
- Solymsi, F. (1991). The bonding, structure and reactions of CO<sub>2</sub> adsorbed on clean and promoted metal surfaces. *Journal of Molecular Catalysis*, *65*(3), 337–358.
- Stoica, I., Banu, I., Bobarnac, I., & Bozga, G. (2015). Optimization of a methanol synthesis reactor. *UPB Sci. Bull. Ser. B Chem. Mater. Sci*, *77*(4), 134–146.
- Studt, F., Behrens, M., & Abild-Pedersen, F. (2014). Energetics of the water–gas-shift reaction on the active sites of the industrially used Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Catalysis letters*, *144*(11), 1973–1977.
- Studt, F., Behrens, M., Kunkes, E. L., Thomas, N., Zander, S., Tarasov, A., Schumann, J., Frei, E., Varley, J. B., Abild-Pedersen, F., et al. (2015). The mechanism of CO and CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu-based catalysts. *ChemCatChem*, *7*(7), 1105–1111.
- Tang, X., Zhang, B., Li, Y., Xu, Y., Xin, Q., & Shen, W. (2005). CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts: Redox features and catalytic behaviors. *Applied Catalysis A: General*, *288*(1-2), 116–125.
- van de Water, L. G., Wilkinson, S. K., Smith, R. A., & Watson, M. J. (2018). Understanding methanol synthesis from CO/H<sub>2</sub> feeds over Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*, *364*, 57–68.
- Wang, J., Zhang, G., Zhu, J., Zhang, X., Ding, F., Zhang, A., Guo, X., & Song, C. (2021). CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based catalysts: From mechanism to catalyst development. *ACS Catalysis*, *11*(3), 1406–1423.
- Wang, W., Qu, Z., Song, L., & Fu, Q. (2020). CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/CeO<sub>2</sub> and Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts: Tuning methanol selectivity via metal-support interaction. *Journal of Energy Chemistry*, *40*, 22–30.
- Waugh, K. (1992). Methanol synthesis. *Catalysis Today*, *15*(1), 51–75.

- 
- Wei, J., & Iglesia, E. (2004). Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium. *Journal of Catalysis*, *225*(1), 116–127.
- Wild, S., Polierer, S., Zevaco, T. A., Guse, D., Kind, M., Pitter, S., Delgado, K. H., & Sauer, J. (2021). Direct DME synthesis on CZZ/H-FER from variable CO<sub>2</sub>/CO syngas feeds. *RSC Advances*, *11*(5), 2556–2564.
- Yang, C., Yin, L.-L., Bebensee, F., Buchholz, M., Sezen, H., Heissler, S., Chen, J., Nefedov, A., Idriss, H., Gong, X.-Q., et al. (2014). Chemical activity of oxygen vacancies on ceria: A combined experimental and theoretical study on CeO<sub>2</sub>(111). *Physical Chemistry Chemical Physics*, *16*(44), 24165–24168.
- Yang, C., Yu, X., Heißler, S., Nefedov, A., Colussi, S., Llorca, J., Trovarelli, A., Wang, Y., & Wöll, C. (2017). Surface faceting and reconstruction of ceria nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, *56*(1), 375–379.
- Yang, Y., Mims, C. A., Disselkamp, R. S., Kwak, J.-H., Peden, C. H., & Campbell, C. (2010). (non) formation of methanol by direct hydrogenation of formate on copper catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, *114*(40), 17205–17211.
- Yang, Y., Mims, C. A., Disselkamp, R. S., Mei, D., Kwak, J.-H., Szanyi, J., Peden, C. H., & Campbell, C. (2008). Isotope effects in methanol synthesis and the reactivity of copper formates on a Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst. *Catalysis letters*, *125*(3), 201–208.
- Zabilskiy, M., Ma, K., Beck, A., & van Bokhoven, J. A. (2021). Methanol synthesis over Cu/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalysts: The key role of multiple active components. *Catalysis Science & Technology*, *11*(1), 349–358.
- Zhang, C., Wang, L., Etim, U. J., Song, Y., Gazit, O. M., & Zhong, Z. (2022). Oxygen vacancies in Cu/TiO<sub>2</sub> boost strong metal-support interaction and CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Journal of Catalysis*, *413*, 284–296.
- Zhang, J., Sun, X., Wu, C., Hang, W., Hu, X., Qiao, D., & Yan, B. (2022). Engineering Cu<sup>+</sup>/CeZrO<sub>x</sub> interfaces to promote CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Journal of Energy Chemistry*.



- 
- Zhu, J., Ciolca, D., Liu, L., Parastaev, A., Kosinov, N., & Hensen, E. J. (2021). Flame synthesis of Cu/ZnO–CeO<sub>2</sub> catalysts: Synergistic metal–support interactions promote CH<sub>3</sub>OH selectivity in CO<sub>2</sub> hydrogenation. *ACS catalysis*, *11*(8), 4880–4892.
- Zhu, J., Su, Y., Chai, J., Muravev, V., Kosinov, N., & Hensen, E. J. (2020). Mechanism and nature of active sites for methanol synthesis from CO/CO<sub>2</sub> on Cu/CeO<sub>2</sub>. *ACS Catalysis*, *10*(19), 11532–11544.

# Capítulo 9

## Anexos

## 9.1. Anexo 1: Propiedades y parámetros

**Tabla 9.1:** Parámetros de la ecuación (2.16) (G. H. Graaf and Winkelman, 2016)

	$a_1 \cdot 10^4$	$a_2 \cdot 10^2$	$a_3 \cdot 10^{-2}$	$a_4 \cdot 10^{-6}$	$a_5 \cdot 10^{-9}$	$a_6 \cdot 10^{-12}$	$a_7 \cdot 10^1$
$K_{p,1}$	7.44140	1.89260	3.2443	7.0432	-5.605	1.0344	-6.4464
$K_{p,2}$	-3.94121	-0.54152	-5.5642	25.760	-7.6594	1.0161	1.8429

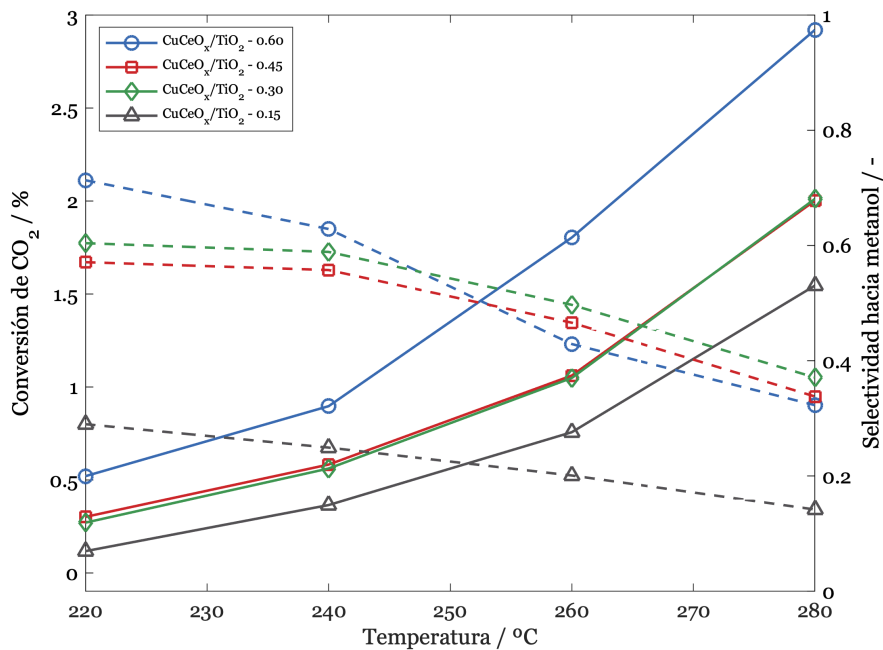
**Tabla 9.2:** Propiedades críticas y factores acéntricos (Løvik, 2001)

	CH <sub>3</sub> OH	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
$T_c / \text{K}$	512.6	304.1	132.9	647.3	43.6	126.2
$P_C / \text{bar}$	80.4	73.8	35	221.2	20.5	33.97
$\omega / -$	0.556	0.239	0.066	0.344	0	0.039

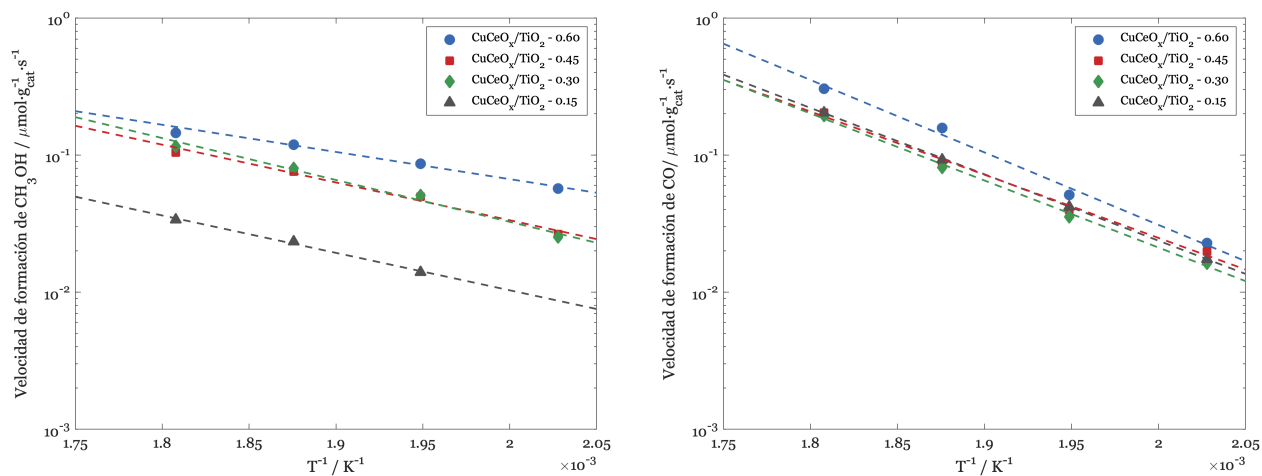
**Tabla 9.3:** Coeficientes de interacción binaria  $k_{ij}$  (Løvik, 2001)

	CH <sub>3</sub> OH	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
CH <sub>3</sub> OH	0	0.0148	0	-0.0789	0	0.043
CO <sub>2</sub>		0	0	0.0737	-0.3462	0.0199
CO			0	0	0.0804	0.002
H <sub>2</sub> O				0	0	0.276
H <sub>2</sub>					0	0.037
N <sub>2</sub>						0.082

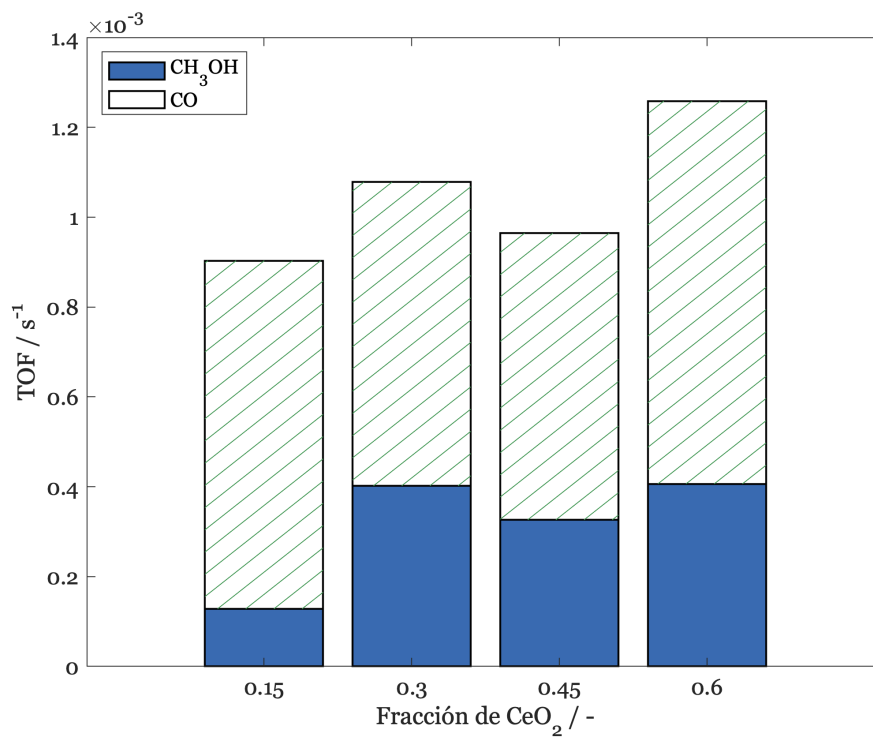
## 9.2. Anexo 2: Resultados cinéticos a 30 bar



**Figura 9.1:** Conversión y selectividad en función de la temperatura para las muestras  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ .  $P = 30$  bar,  $150 \text{ mL}_{\text{STP}}$ ,  $15\% \text{ CO}_2/45\% \text{ H}_2/40\% \text{ N}_2$ .



**Figura 9.2:** Arrhenius plot para las muestras  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ .  $P = 30$  bar,  $150 \text{ mL}_{\text{STP}}$ ,  $15\% \text{ CO}_2/45\% \text{ H}_2/40\% \text{ N}_2$ .



**Figura 9.3:** TOF para metanol y monóxido de carbono. T = 280°C, P = 30 bar, 150 mL<sub>STP</sub>, 15% CO<sub>2</sub>/45% H<sub>2</sub>/40% N<sub>2</sub>.

### 9.3. Anexo 3: Posición de especies en FTIR

**Tabla 9.4:** Posición de especies en espectroscopia IR

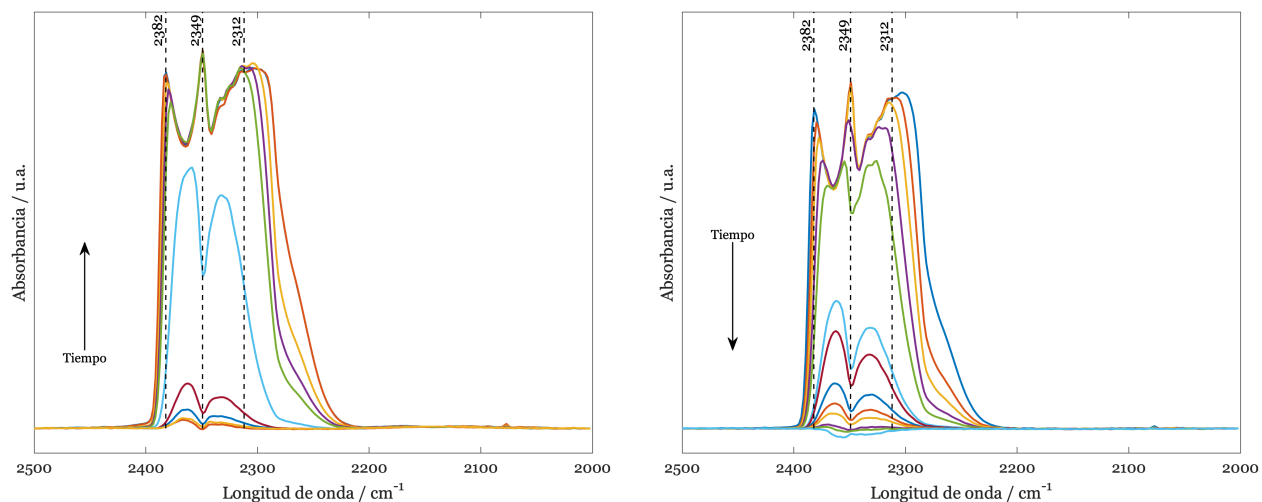
Especie	Posición / $\text{cm}^{-1}$	P / bar	T / $^{\circ}\text{C}$	Catalizador	Ref
HCOO - Cu	2849	-	250	Cu/CeO <sub>2</sub>	Zhu et al., 2020
HCOO	2954 - 2944	-	210	Pt/CeO <sub>2</sub>	Goguet et al., 2004
HCOO	1371, 1585, 2709, 2780	30	260	CuCeO <sub>2</sub>	W. Wang et al., 2020
HCOO	1330, 1370, 1596, 2858	1	230	CeO <sub>x</sub> /Cu	Graciani et al., 2014
HCOO - TiO <sub>2</sub>	1351, 1560, 2883, 2956	30	220	Cu/TiO <sub>2</sub>	Bando et al., 1997
HCOO - Cu	1363, 1602, 2874, 2960	30	220	Cu/TiO <sub>2</sub>	Bando et al., 1997
b - HCOO	2856	30	260	Cu/CeO <sub>2</sub>	W. Wang et al., 2020
b - HCOO - Cu	1350, 1543, 2850, 2928	6.5	250	Cu/SiO <sub>2</sub>	Fisher and Bell, 1998
OCO <sub>asim</sub>	1558	Vacío	25	Cu/CeO <sub>2</sub>	Li et al., 1989a
OCO <sub>asim</sub>	1598	1	230	CeO <sub>x</sub> /Cu	Graciani et al., 2014
OCO <sub>asim</sub> (b - HCOO)	1587	1	240	Cu/ZnO	Fehr et al., 2022
OCO <sub>asim</sub> (m - CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	1464	1	240	Cu/ZnO	Fehr et al., 2022
OCO <sub>asim</sub> (m - HCOO)	1603	30	240	Cu/ZnO	Fehr et al., 2022
OCO <sub>sim</sub> (HCOO)	1329	Vacío	25	Cu/CeO <sub>2</sub>	Li et al., 1989a
OCO <sub>sim</sub> (b - HCOO)	1360	1	240	Cu/ZnO	Fehr et al., 2022
OCO <sub>sim</sub> (m - HCOO)	1314	30	240	Cu/ZnO	Fehr et al., 2022
OCO <sub>sim</sub> (HCOO)	1330, 1370	1	230	CeO <sub>x</sub> /Cu	Graciani et al., 2014

Especie	Posición / $\text{cm}^{-1}$	P / bar	T / $^{\circ}\text{C}$	Catalizador	Ref
$\text{CO}_3^{2-}$	880 - 865	-	210	Pt/CeO <sub>2</sub>	Goguet et al., 2004
$\text{CO}_3^{2-}$	1530 - 1540, 1340 - 1360	-	100	Pt/CeO <sub>2</sub>	Kobl et al., 2015
m - $\text{CO}_3^{2-}$	854, 1062, 1348, 1454	Vacío	25	Cu/CeO <sub>2</sub>	Li et al., 1989b
m - $\text{CO}_3^{2-}$	856, 1045, 1354, 1454	Vacío	25	Cu/CeO <sub>2</sub>	Li et al., 1989b
m - $\text{CO}_3^{2-}$	1398	30	240	Cu/ZnO	Fehr et al., 2022
b - $\text{CO}_3^{2-}$	1360, 1467	30	260	Cu/CeO <sub>2</sub>	W. Wang et al., 2020
b - $\text{CO}_3^{2-}$	854, 1028, 1286, 1562	Vacío	25	Cu/CeO <sub>2</sub>	Li et al., 1989b
b - $\text{CO}_3^{2-}$	1319, 1511, 1543	1	240	Cu/ZnO	Fehr et al., 2022
$\nu_s(\text{CH})$	2852	Vacío	25	Cu/CeO <sub>2</sub>	Li et al., 1989a
$\nu_s(\text{CD})$	2156	Vacío	25	Cu/CeO <sub>2</sub>	Li et al., 1989a
$\nu_s(\text{CH})$	2858	1	230	CeO <sub>x</sub> /Cu	Graciani et al., 2014
$\text{CO}_2^{\delta-}$ - TiO <sub>2</sub>	1595	30	220	Cu/TiO <sub>2</sub>	Bando et al., 1997
$\text{CO}_2^{\delta-}$ - Cu	1382	30	220	Cu/TiO <sub>2</sub>	Bando et al., 1997
$\text{CO}_2^{\delta-}$	1510, 1310	Vacío	25	Cu/CeO <sub>2</sub>	Li et al., 1989b
CO - Ce <sup>3+</sup> - O <sub>v</sub>	2167	Vacío	Criogénico	Cu/CeO <sub>2</sub>	A. Chen et al., 2019
CO - Ce <sup>4+</sup>	2154	Vacío	Criogénico	Cu/CeO <sub>2</sub>	A. Chen et al., 2019
CO - Ce <sup>4+</sup>	2154	Vacío	Criogénico	CeO <sub>2</sub>	C. Yang et al., 2014
CO - Ce <sup>3+</sup> - O <sub>v</sub>	2163	Vacío	Criogénico	CeO <sub>2</sub>	C. Yang et al., 2014
CO - Ce <sup>4+</sup>	2177	Vacío	25	Cu/CeO <sub>2</sub>	Li et al., 1989b

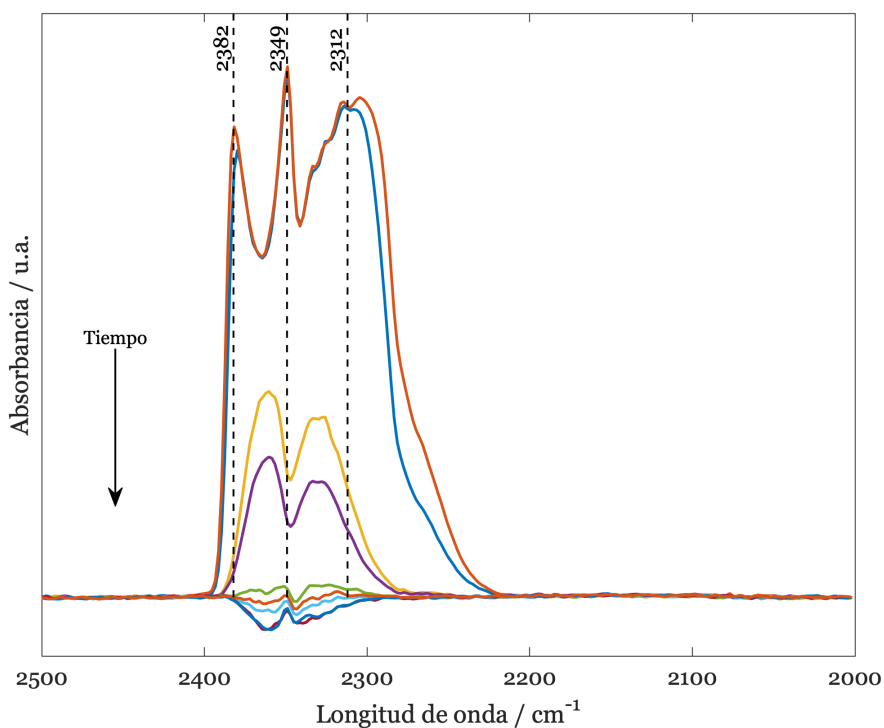
Especie	Posición / $\text{cm}^{-1}$	P / bar	T / $^{\circ}\text{C}$	Catalizador	Ref
CO - $\text{Cu}^0$	2094	Vacío	Criogénico	Cu/CeO <sub>2</sub>	A. Chen et al., 2019
CO - $\text{Cu}^+$	2110	Vacío	Criogénico	Cu/CeO <sub>2</sub>	A. Chen et al., 2019
CO - Cu(110)	2094	6.5	250	Cu/SiO <sub>2</sub>	Fisher and Bell, 1998
CO - Cu(111)	2077	6.5	250	Cu/SiO <sub>2</sub>	Fisher and Bell, 1998
CO - $\text{Cu}^+$	2128	6.5	250	Cu/SiO <sub>2</sub>	Fisher and Bell, 1998
H <sub>3</sub> CO	2931	30	260	Cu/CeO <sub>2</sub>	W. Wang et al., 2020
H <sub>3</sub> CO	1056, 1087, 2923	30	260	Cu/CeO <sub>2</sub>	W. Wang et al., 2020
H <sub>3</sub> CO	1457	30	240	Cu/ZnO	Fehr et al., 2022



## 9.4. Anexo 4: Región carbonilo DRIFTS



**Figura 9.4:** Evolución de los espectros FTIR en la región  $2000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  luego del cambio  $60\% \text{H}_2/20\% \text{CO}_2/20\% \text{Ar} \rightarrow 60\% \text{H}_2/20\% \text{He}/20\% \text{Ar}$  para  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2 - 0.60$  (derecha) y  $0.15$  (izquierda).  $T = 240^\circ \text{C}$ ,  $P = 6 \text{ bar}$ ,  $25 \text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ .



**Figura 9.5:** Evolución de los espectros FTIR en la región  $2000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  luego del cambio  $60\% \text{H}_2/20\% \text{CO}_2/20\% \text{Ar} \rightarrow 60\% \text{H}_2/20\% \text{He}/20\% \text{Ar}$  para  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2 - 0.30$ .  $T = 240^\circ \text{C}$ ,  $P = 6 \text{ bar}$ ,  $25 \text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ .

## 9.5. Anexo 5: Función de estado cúbica RKS

```

1 function S = RKS_2(y,T,P)
2
3 % Componentes: (1) CH3OH, (2) CO2, (3) CO, (4) H2O, (5) H2 (6) N2
4
5 Pc = [80.4 73.8 35 221.2 20.5 33.97]'*1e5; %[Pa]
6 Tc = [512.6 304.1 132.9 647.3 43.6 126.2]'; %[K]
7 R = 8.314; %[m3 Pa/mol K]
8 w = [0.556 0.239 0.066 0.344 0 0.039]';
9 P0 = 1e5;
10 k = [0      0.0148 0      -0.0789 0 0.043;...
11      0.0148 0      0      0.0737 -0.3462 0.0199;...
12      0      0      0      0      0.0804 0.002;...
13      -0.0789 0.0737 0      0      0      0.276;...
14      0      -0.3462 0.0804 0      0      0.037;...
15      0.043  0.0199 0.002  0.276 0.037 0.0082];
16
17 m = 0.48508 + 1.55171*w - 0.15613*w.^2;
18 a_c = 0.42747*(R*Tc./Pc).^2;
19 b_p = 0.08664*R*Tc./Pc;
20
21 for i = 1:6
22
23     a_p(i) = a_c(i)*(1 + m(i)*(1 - (T/Tc(i))^0.5))^2;
24     b(i) = y(i)*b_p(i);
25
26 end
27
28 for i = 1:6
29
30     a(i) = 0;
31
32     for j = 1:6
33

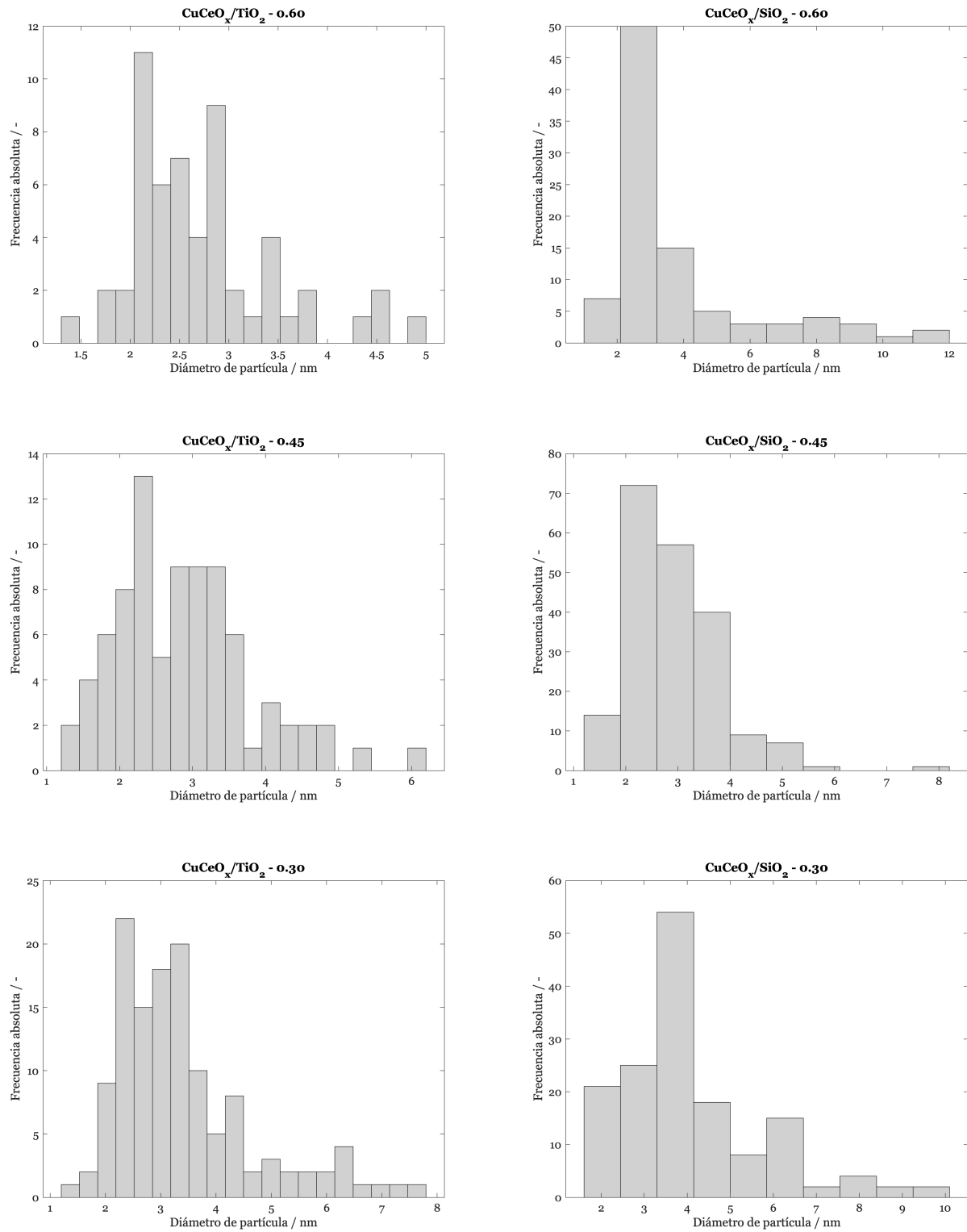
```

```

34     a(i) = y(j)*(1 - k(i,j))*(a_p(j)*a_p(i))^0.5 + a(i);
35
36     end
37
38 end
39
40 b = sum(b);
41 a_m = sum(y.*a);
42
43 A = a_m*P/(R^2*T^2);
44 B = b*P/(R*T);
45
46 C = [1 -1 (A - B - B^2) -A*B]';
47 z = roots(C);
48 p1 = find(real(z)>0);
49 p2 = find(imag(z) == 0);
50 M = intersect(p1,p2);
51 Z = z(M);
52 Z = max(Z);
53
54 for i = 1:6
55
56     fi = exp(b_p(i)/b*(Z - 1) - log(Z - B) - A/B*(2*a(i)/a_m - ...
57         b_p(i)/b)*log(1 + B/Z));
58     f(i) = fi*y(i)*P/P0;
59
60 end
61 S = [f(1); f(2); f(3); f(4); f(5); f(6)];
62
63 end

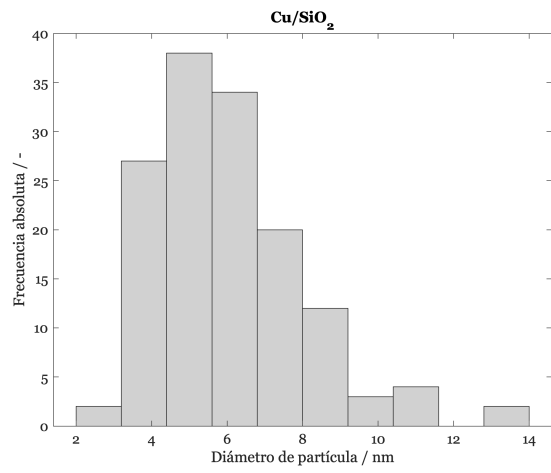
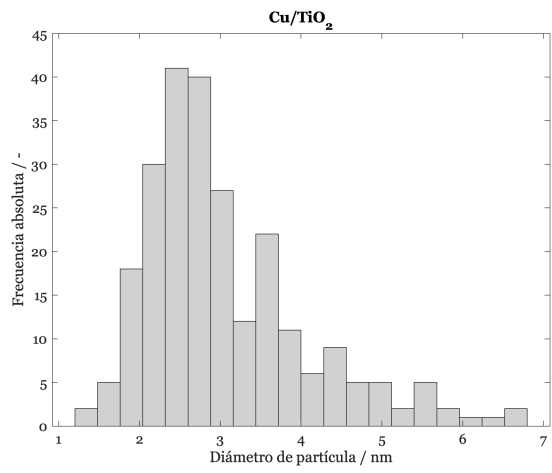
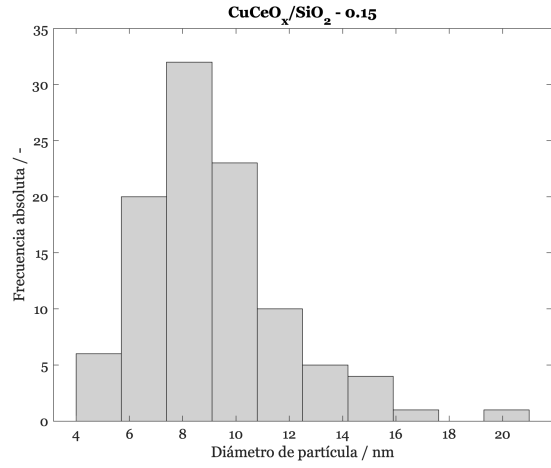
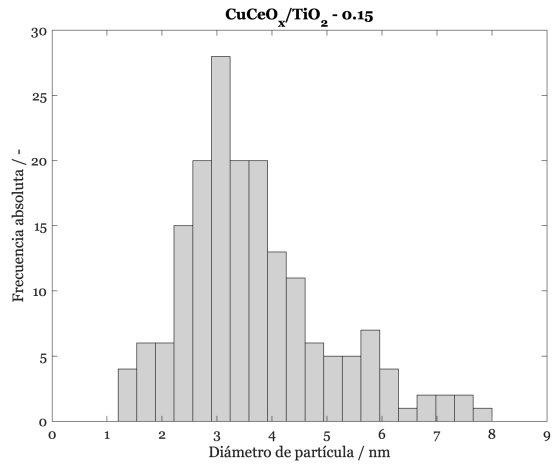
```

## 9.6. Anexo 6: Distribución de tamaño de partículas

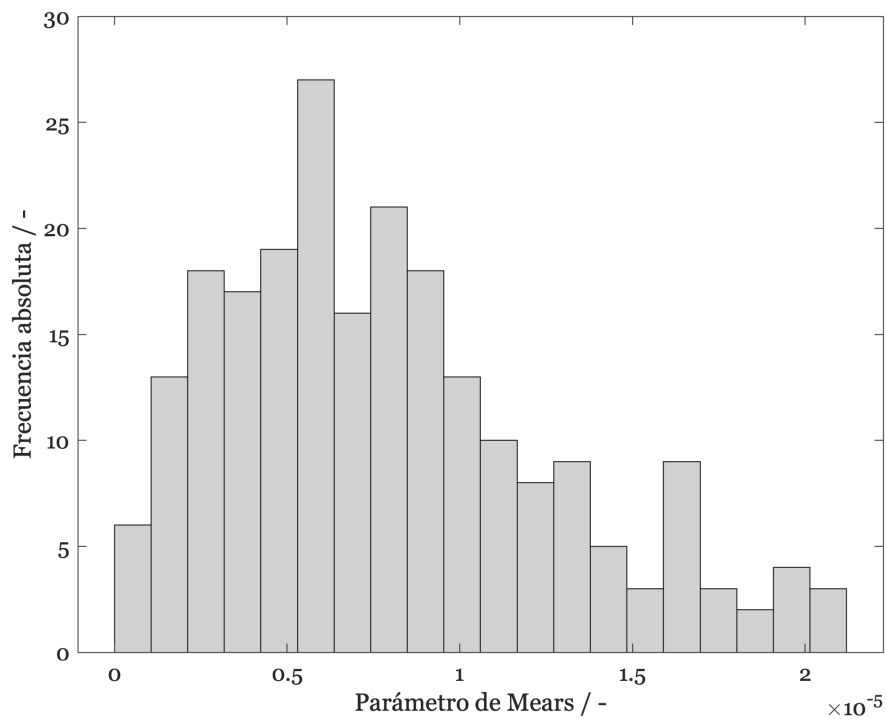


**Figura 9.6:** Distribución de tamaño de partículas para  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$  y  $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$ .

9.6. Anexo 6: Distribución de tamaño de partículas

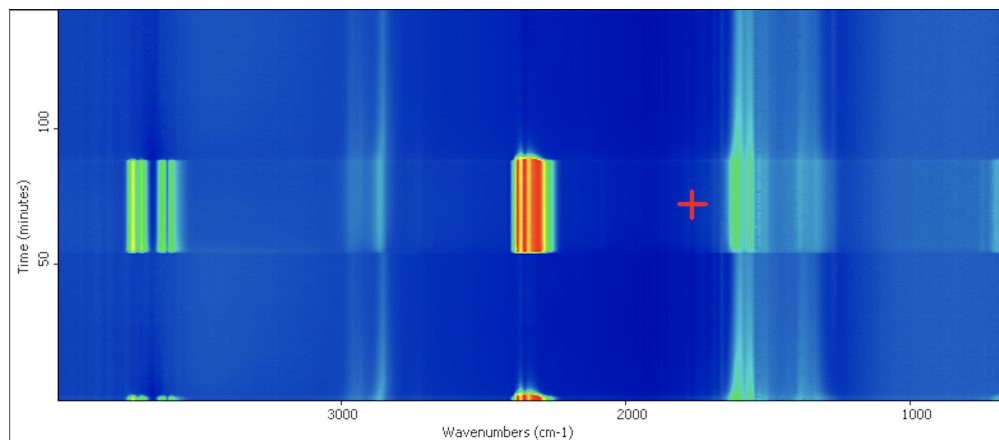


## 9.7. Anexo 7: Distribución de valores del parámetro de Mears de Mears

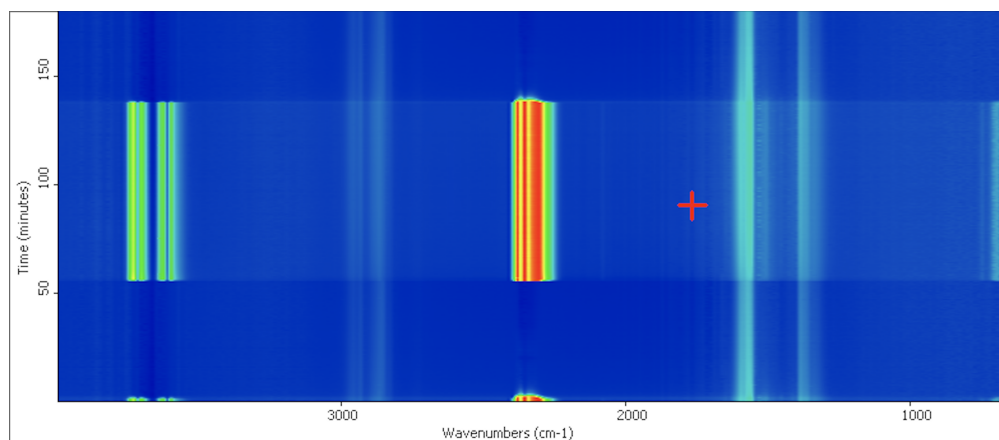


**Figura 9.7:** Distribución de valores del parámetro de Mears para limitaciones de transferencia de calor interpartícula. Catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ , 30 y 50 bar.

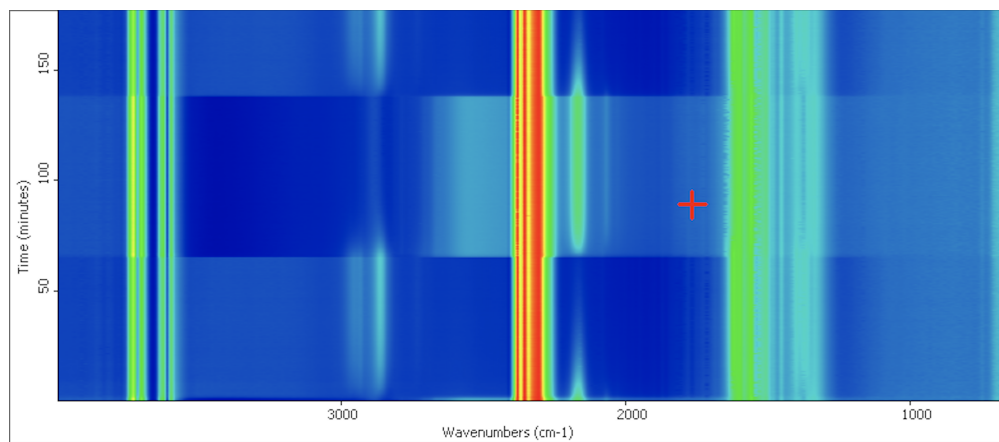
## 9.8. Anexo 8: Mapas de calor de mediciones DRIFTS en estado transiente



**Figura 9.8:** Evolución de las señales FTIR luego del cambio 60% $H_2$ /20% $CO_2$ /20%Ar  $\rightarrow$  60% $H_2$ /20%He/20%Ar para  $CuCeO_x/TiO_2 - 0.60$ . Imagen generada automáticamente por Series, Omnic.



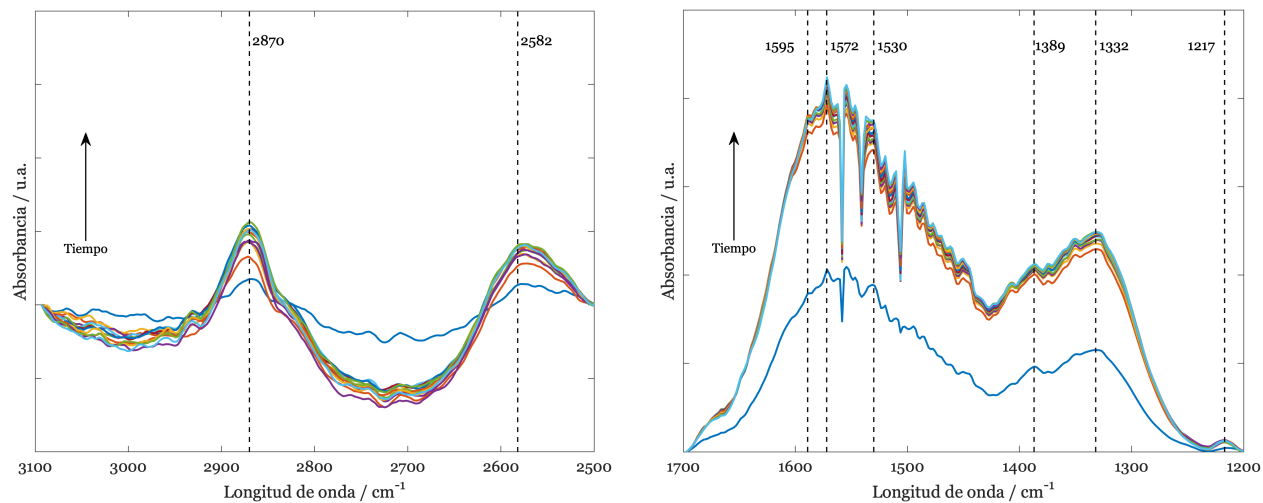
**Figura 9.9:** Evolución de las señales FTIR luego del cambio 60% $H_2$ /20% $CO_2$ /20%Ar  $\rightarrow$  60% $H_2$ /20%He/20%Ar para  $CuCeO_x/TiO_2 - 0.15$ . Imagen generada automáticamente por Series, Omnic.



**Figura 9.10:** Evolución de las señales FTIR luego del cambio 60% $H_2$ /20% $CO_2$ /20%Ar  $\rightarrow$  60% $D_2$ /20% $CO_2$ /20%Ar. Imagen generada automáticamente por Series, Omnic.

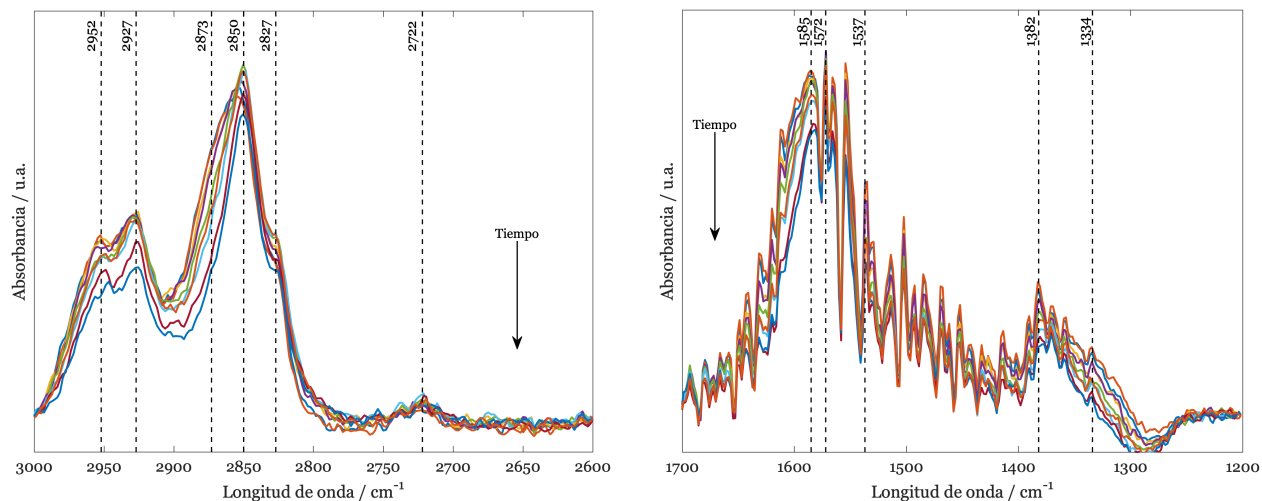


## 9.9. Anexo 9: Señales FTIR luego del cambio He $\rightarrow$ CO<sub>2</sub>/Ar

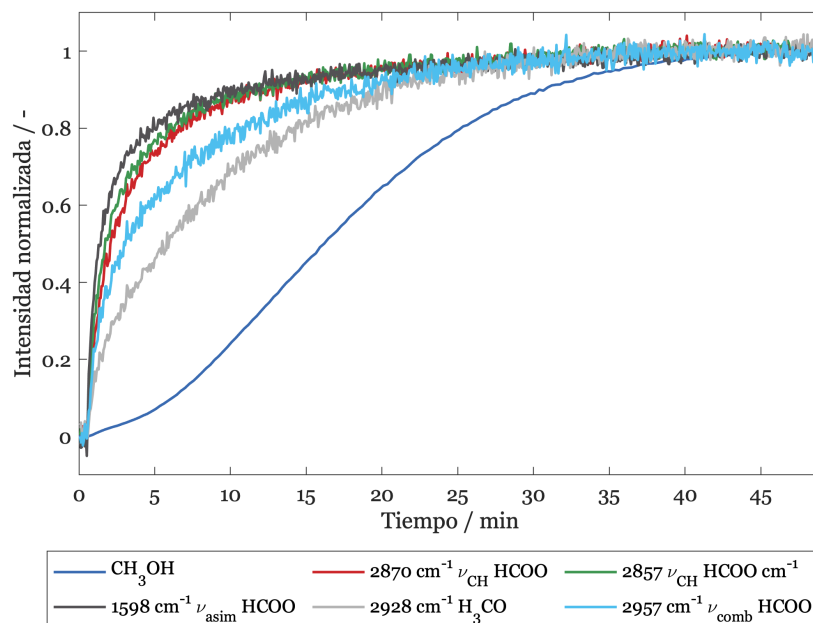


**Figura 9.11:** Evolución de las señales FTIR luego del cambio He  $\rightarrow$  50% CO<sub>2</sub>/50% Ar para CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> - 0.60. T = 240°C, P = 6 bar, 25 mL<sub>STP</sub>/min.

## 9.10. Anexo 10: Evolución de las señales FTIR para $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2 - 0.30$

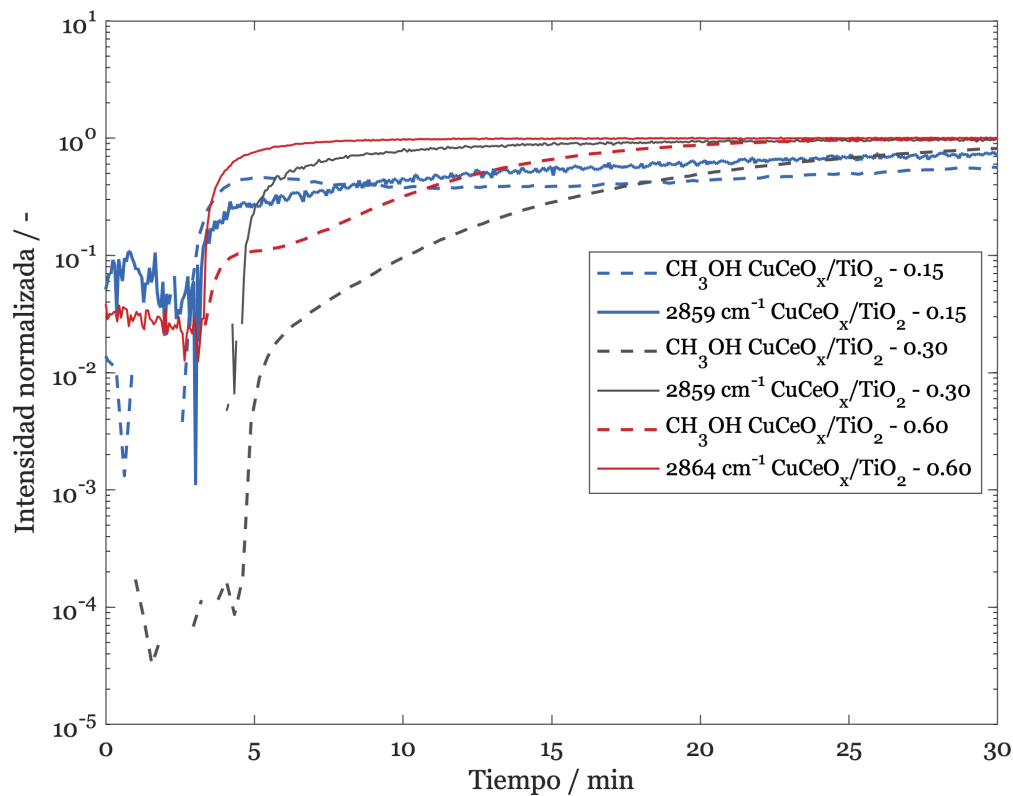


**Figura 9.12:** Evolución de los espectros FTIR en las regiones  $1200 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  (izquierda) y  $2500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  (derecha) luego del cambio  $60\% \text{H}_2/20\% \text{CO}_2/20\% \text{Ar} \rightarrow 60\% \text{H}_2/20\% \text{He}/20\% \text{Ar}$  para  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2 - 0.30$ .  $T = 240^\circ \text{C}$ ,  $P = 6 \text{ bar}$ ,  $25 \text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ .



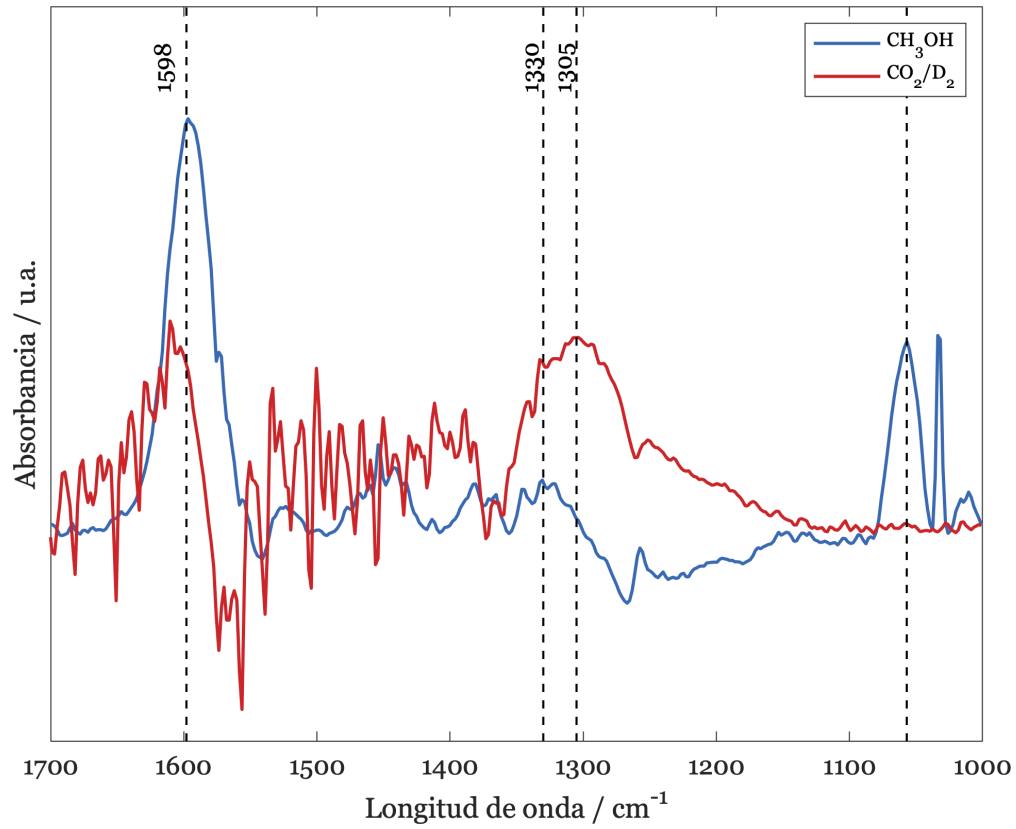
**Figura 9.13:** Evolución de las señales FTIR y del espectrómetro de masa luego del cambio  $60\% \text{H}_2/20\% \text{He}/20\% \text{Ar} \rightarrow 60\% \text{H}_2/20\% \text{CO}_2/20\% \text{Ar}$  para  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2 - 0.30$ .  $T = 240^\circ \text{C}$ ,  $P = 6 \text{ bar}$ ,  $25 \text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ .

## 9.11. Anexo 11: Señales FTIR y $m/z$ en escala logarítmica



**Figura 9.14:** Evolución de las señales FTIR y  $m/z$  luego del cambio  $\text{He}/\text{H}_2/\text{Ar} \rightarrow \text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$  en escala logarítmica.  $T = 240^\circ\text{C}$ ,  $P = 6\text{ bar}$ ,  $25\text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ .

## 9.12. Anexo 12: Espectros FTIR luego de la adsorción de metanol de metanol



**Figura 9.15:** Comparación de las señales FTIR en la región 1200 - 1700  $\text{cm}^{-1}$ . T = 240°C, P = 1 bar, 25  $\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ .