



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



CATALIZADORES DE COBRE MODIFICADOS CON CERIO PARA LA SÍNTESIS DE METANOL A PARTIR DE CO₂

POR

Sofía Elizabeth Aravalé Chávez

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para
optar al título profesional de Ingeniera Civil Química

Profesor Guía
Alejandro Karelovic

Ingeniero Supervisor
Tomás Vergara

Profesor Comisión
Romel Jiménez

Julio, 2023

Concepción (Chile)

© 2023 Sofía Elizabeth Aravalé Chávez

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

Resumen

La hidrogenación de CO_2 hacia metanol es una alternativa prometedora para la reutilización de este gas de efecto invernadero como materia prima en el proceso de síntesis. Sin embargo, el catalizador convencional $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ empleado para esto no genera una buena actividad ni es selectivo hacia metanol. Debido a la versatilidad de este compuesto en la industria química, se vuelve necesario explorar nuevos materiales para formar catalizadores que sean altamente activos y selectivos hacia la formación de metanol desde CO_2 .

En base a lo anterior, se estudió el efecto promotor de CeO_2 sobre el catalizador Cu/SiO_2 con 4 contenidos distintos de cerio, de esta forma las fracciones molares $\text{Ce/Ce} + \text{Cu}$ fueron 0.15, 0.30, 0.45 y 0.6. Cada muestra se caracterizó mediante análisis TEM, XRD y H_2 -TPR. Se obtuvo que el tamaño de partícula disminuyó con el agregado de promotor, aumentando la dispersión del metal en superficie desde un 12.2 a un 24.7%. Por otro lado, la razón de consumo de moles de H_2 por moles de Cu sugiere que durante la reducción se generaron vacancias de oxígeno las cuales dieron paso a un nuevo tipo de sitio activo.

La evaluación cinética, se realizó a 4 condiciones distintas de temperatura, desde los 220 a 280°C, y 8 bar de presión. Con el incremento en el contenido de cerio la velocidad de formación de metanol aumentó cerca de dos órdenes de magnitud y la de CO aproximadamente uno, notándose un buen efecto en la actividad y selectividad hacia metanol, principalmente. Además, la energía de activación aparente de metanol disminuyó con cada aumento de promotor desde 60 a 27 kJ/mol y la de CO se mantuvo aproximadamente constante, lo que sugiere una mejoría en la calidad de los sitios y que estos podrían ser preferentes para la formación de metanol más que para CO.

Finalmente, se observó que los valores más altos de conversión, selectividad y velocidad de formación los obtuvieron las muestras con contenido entre 7 y 13 wt. % de promotor, mientras que agregados mayores disminuían el rendimiento. Así, los resultados sugieren que existe una razón óptima $\text{Ce}/(\text{Ce} + \text{Cu})$ capaz de promover el catalizador a una mayor selectividad y actividad hacia metanol, mediante la existencia de nuevos sitios interfaciales Cu-Ce, que además facilitan una ruta de menor energía.

Abstract

Hydrogenation of CO₂ to methanol is a promising alternative for the reuse of this greenhouse gas as a feedstock in the synthesis process. However, the traditional catalyst used in this process does not generate good activity and is not selective towards methanol. Due to the versatility of this compound in the chemical industry, it becomes necessary to explore new materials to produce catalysts that are highly active and selective towards methanol.

In this sense, the promoter effect of CeO₂ on the Cu/SiO₂ catalyst was studied with 4 different cerium contents, thus the Ce/Ce + Cu mole fractions varied between 0.15, 0.30, 0.45 and 0.6. Each sample was characterized under TEM, XRD and H₂-TPR analysis, from these it was obtained that each promoter addition decreased the particle size, increasing the surface metal dispersion from 12.2 to 24.7%. On the other hand, H₂ consumption suggests that new interfacial sites exist due to the generation of oxygen vacancies.

Kinetic evaluation was performed at 4 different temperature conditions, from 220 to 280°C, and 8 bar. With increasing cerium loading, methanol and CO formation rates increased by about 2 and 1 orders of magnitude, respectively, showing a better effect on the activity and selectivity towards methanol. In addition, a decrease on the apparent activation energy of methanol from 60 to 27 kJ/mol was observed as the Ce concentration increases, while that of CO remained approximately constant, which may suggest an improve in the quality of sites and that these may be preferential for methanol formation.

Finally, it was observed that the highest values of conversion, selectivity and formation rate were obtained by samples containing between 7 and 13 wt. % of promoter and that higher aggregates decreased the performance. Thus, the results suggest that there is an optimal ratio, Ce/Ce + Cu, which takes the catalyst to a higher selectivity and activity towards methanol, through the existence of new sites present at the Cu-Ce interface, which also facilitate a lower energy pathway.

Agradecimientos

Quiero agradecer a mis padres, abuelita y hermanos, quienes con su inmenso amor y experiencia me entregaron las herramientas y apoyo necesario para enfrentar cada desafío de mi vida, para atreverme a explorar y creer en mí.

Quiero agradecer a Diego, mi pareja, por siempre darme alegrías, contención y ser un compañero perfecto de estudio y aventuras.

Agradezco a mis amigas, Vale, Javo, Aileen y Paula, su escucha, su apoyo, sus chistes me mantuvieron fuerte en los momentos más difíciles, con ellas la carrera tomó un mejor sentido.

Finalmente, agradezco al profesor Alejandro, al ingeniero Tomás, al profesor Romel, a Vero y Karen, por su gran disposición al recibirme en el Laboratorio CarboCat, por compartir sus conocimientos y motivarme a ir más allá en este mundo de la catálisis.

Tabla de contenido

1.	Introducción	1
2.	Objetivos	3
3.	Marco teórico	4
3.1.	Catálisis heterogénea y promotores	4
3.2.	Síntesis de metanol	4
3.3.	Estado del arte	5
3.4.	Constantes de equilibrio	7
3.5.	Mediciones experimentales	8
3.5.1.	Limitaciones de transporte	9
3.5.2.	Reactor flujo pistón	10
3.5.3.	Cercanía al equilibrio	11
3.6.	Conversión y selectividad	12
3.7.	Microscopía por transmisión de electrones	13
3.8.	Reducción de temperatura programada con H ₂	14
3.9.	Difracción de rayos X	15
4.	Metodología	16
4.1.	Preparación de catalizadores	16
4.2.	Mediciones experimentales	17
4.3.	Conversión de equilibrio y limitaciones de transporte	19
4.4.	Tratamiento de datos	21
4.5.	TEM y H ₂ -TPR	22
5.	Resultados y discusión	23
5.1.	Caracterización de catalizadores	23
5.2.	Análisis TEM	23

5.3.	Resultados H ₂ -TPR.....	25
5.4.	Análisis XRD.....	28
5.5.	Actividad catalítica.....	30
5.6.	Conversión y selectividad.....	30
5.7.	Velocidad de reacción.....	32
6.	Conclusiones.....	36
7.	Referencias.....	37
8.	Anexos.....	42
8.1.	Parámetros para expresión de equilibrio.....	42
8.2.	Cálculo de difusividad efectiva.....	42
8.3.	Cálculos cinéticos.....	43
8.4.	Estados estacionarios.....	44
8.5.	Imágenes TEM.....	46
8.6.	Distribución del tamaño de partícula.....	51

Listado de figuras

Figura 3.1: Imagen TEM de catalizador Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (Kasatkin et al., 2017).....	13
Figura 3.2: Patrones TPR de catalizador Cu/SiO ₂ con distinta carga de Cu (Wang et al., 2019).....	15
Figura 3.3: Patrones XRD de catalizadores Cu/SiO ₂ reducidos preparados con distintos métodos (Zhang et al., 2013)	16
Figura 4.1: Sistema experimental para la formación de metanol (Medina, 2016).....	18
Figura 4.2: Conversión de equilibrio de CO ₂ en función de la temperatura.....	20
Figura 4.3: Imágenes TEM de: (a) CuCeO _x /SiO ₂ -0.15 (b) CuCeO _x /SiO ₂ -0.30 (c) CuCeO _x /SiO ₂ -0.45 (d) CuCeO _x /SiO ₂ -0.60	22
Figura 5.1: Dispersión de cobre superficial en función del contenido de CeO ₂	24
Figura 5.2: Perfiles TPR de catalizadores CuCeO _x /SiO ₂ -x.....	25
Figura 5.3: Patrones XRD de catalizadores CuCeO _x /SiO ₂ -x	28
Figura 5.4: Conversión de CO ₂ en función de la temperatura	30
Figura 5.5: Selectividad hacia la formación de metanol en función de la temperatura	31
Figura 5.6: Velocidades de reacción de MeOH y CO en función del tiempo para Cu/SiO ₂ . Psistema = 8 bar,	32
PH ₂ /PCO ₂ = 3:1.....	32
Figura 5.7: Velocidad de reacción de metanol	33
Figura 5.8: Velocidad de reacción de CO	33
Figura 5.9: Energía de activación aparente para cada catalizador	34

Figura 8.1: Velocidades de reacción de MeOH y CO en función del tiempo para CuCeOx/SiO ₂ -0.15	44
Figura 8.2: Velocidades de reacción de MeOH y CO en función del tiempo para CuCeOx/SiO ₂ -0.30	44
Figura 8.3: Velocidades de reacción de MeOH y CO en función del tiempo para CuCeOx/SiO ₂ -0.45	45
Figura 8.4: Velocidades de reacción de MeOH y CO en función del tiempo para CuCeOx/SiO ₂ -0.60	45
Figura 8.5: Imágenes TEM muestra Cu/SiO ₂	46
Figura 8.6: Imágenes TEM muestra CuCeOx/SiO ₂ -0.15.....	47
Figura 8.7: Imágenes TEM muestra CuCeOx/SiO ₂ -0.30.....	48
Figura 8.8: Imágenes TEM muestra CuCeOx/SiO ₂ -0.45.....	49
Figura 8.9: Imágenes TEM muestra CuCeOx/SiO ₂ -0.60.....	50
Figura 8.10: Distribución del tamaño de partícula de los catalizadores	51

Listado de tablas

Tabla 4.1: Catalizadores utilizados en la reacción.....	18
Tabla 5.1: Diámetro medio de partículas y dispersión de cobre superficial determinados por TEM	24
Tabla 5.2: Razones molares de consumo de H ₂ sobre carga de Cu.....	26
Tabla 5.3: Comparación de la temperatura de reducción con bibliografía.....	27
Tabla 5.4: Resultados de caracterización XRD	29
Tabla 5.5: Comparación de actividad catalítica para formación de metanol de diferentes catalizadores basados en cobre.....	35
Tabla 8.1: Parámetros de la ecuación de la constante de equilibrio (Graaf and Winkelman, 2016).	42

Nomenclatura

Letras griegas

ρ_b	Densidad del lecho	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
β	Ancho del peak	rad
η	Cercanía al equilibrio	-
θ	Posición angular	rad
λ	Longitud de rayos	nm
μ	Viscosidad dinámica	$\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$
ν	Coefficiente estequiométrico	-
ν	Viscosidad cinemática	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Subíndices

i	Especie i en la mezcla	-
in	Entrada al reactor	-
j	Especie j en la mezcla	-
obs	Observado experimentalmente	-
out	Salida del reactor	-
t	Total	-

Símbolos

\dot{F}_i	Flujo volumétrico de la especie i	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
\dot{n}_i	Flujo molar de la especie i	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
\dot{n}_{in}	Flujo molar de entrada	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
\dot{n}_{out}	Flujo molar de salida	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
ΔH_{rx}	Entalpía de reacción	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
a_i	Parámetro de ec. de equilibrio	-
a_m	Área de un átomo de metal	Å^2
C_p	Calor específico	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
C_s	Concentración de reactivo en superficie	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
D	Dispersión	-
D_e	Difusividad efectiva	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{i,j}$	Difusividad de la mezcla	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
d_p	Diámetro medio de partícula	nm

E_a	Energía de activación aparente	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
h_f	Coefficiente de transferencia de calor	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
k	Conductividad térmica	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
K	Factor de forma	-
k_B	Constante de Boltzmann	$\text{erg} \cdot \text{K}^{-1}$
K_p	Constante de equilibrio	-
L	Largo del lecho catalítico	nm
L_c	Tamaño del cristal	nm
m	Masa molecular	amu
m_{cat}	Masa de catalizador	kg
P	Presión	bar
Q	Cociente de reacción	-
R	Constante de los gases	$\text{bar} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
r	Velocidad de formación	$\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
r_d	Velocidad de formación directa	$\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
r_n	Velocidad de formación neta	$\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
S_i	Selectividad instantánea de la especie i	-
T	Temperatura	K
T_{amb}	Temperatura ambiente	K
u	Velocidad del fluido	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
\bar{v}	Velocidad promedio de moléculas	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
V_m	Volumen de un átomo de metal	Å^3
X_A	Conversión de la especie A	-
y_i	Fracción molar de la especie i	-
Números adimensionales		
Bo	Número de Bodenstein	-
Nu	Número de Nusselt	-
Pe	Número de Peclet	-
Pr	Número de Prandtl	-
Re	Número de Reynolds	-
Sc	Número de Schmidt	-

1. Introducción

El progresivo incremento de la temperatura media mundial representa una alarmante consecuencia derivada del aumento de los gases de efecto invernadero, principalmente en forma de CO₂. Enfrentar este problema se ha convertido en una prioridad ineludible, y debido al “estilo de vida” actual de la sociedad, ya no se puede revertir este efecto si no que la principal acción es la mitigación. En este contexto, el desarrollo de nuevas tecnologías que reduzcan las emisiones de CO₂ y/o lo reutilicen en el mismo ciclo de producción, sumado al uso de energías renovables en reemplazo de las fósiles, se vuelve una necesidad para la industria química y a su vez un desafío en la exploración de nuevos conceptos para la catálisis heterogénea (Álvarez et al., 2017; Wang et al., 2011a).

En orden de lograr lo anterior, el hidrógeno verde es un material de alta energía que se puede utilizar para transformar el CO₂ capturado de la atmósfera en compuestos de mayor valor agregado como metano, metanol, DME e hidrocarburos (Wang et al., 2011b). De estos, el metanol se utiliza como materia prima para la producción de formaldehído, ácido acético, olefinas, gasolina, biodiesel y aditivo para combustibles. Su proceso de síntesis convencional ocurre a partir del gas de síntesis (CO/CO₂/H₂), proveniente de fuentes fósiles, utilizando un catalizador CuZnO/Al₂O₃ a elevadas presiones (50-100 bar) y temperaturas (200-300 °C). Sin embargo, cuando la única fuente de carbono es el CO₂, se producen subproductos como monóxido de carbono y agua, que generan una baja selectividad hacia metanol y la desactivación del catalizador.

Debido a que diversas investigaciones demuestran que el tipo de catalizador, las condiciones de operación y la configuración del reactor juegan un rol crítico en la hidrogenación de CO₂ hacia metanol (Saeidi et al., 2021), se ha evidenciado un gran interés por la investigación de nuevos materiales para catalizadores basados en cobre que puedan generar una alta selectividad hacia metanol. Por ejemplo, se ha estudiado el efecto promotor de Zr (Fisher et al., 1996), (Raudaskoski et al., 2007), (L. Li et al., 2015), Ga₂O₃ (Fornero et al., 2013), (Medina et al., 2017) y CeO₂ (Graciani et al., 2014), (Zhu et al., 2020) demostrando que estos promotores aumentan la dispersión del metal, la actividad del catalizador y la selectividad hacia metanol debido a las interacciones metal-óxido y la posible aparición de nuevos sitios interfaciales.

Para estudiar más sobre los efectos que produce el promotor CeO_2 en catalizadores de cobre, en este estudio se realizaron pruebas cinéticas sobre 5 muestras de catalizador $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$, variando la razón molar $\text{Ce}/\text{Ce} + \text{Cu}$ desde 0 a 0.6, a 8 bar de presión y 4 temperaturas distintas (220-280°C). Con los resultados obtenidos de velocidad de reacción se cuantificó la conversión de CO_2 , la selectividad hacia metanol y la energía de activación aparente para luego compararlas con otros resultados de la literatura. Además, se aplicaron distintos análisis de caracterización para observar de qué manera el promotor afecta las propiedades fisicoquímicas del catalizador sintetizado. Finalmente, se discutió sobre los métodos empleados y se realizaron propuestas para seguir estudiando y perfeccionando el catalizador de interés.

2. Objetivos

A modo general, el objetivo de esta memoria es estudiar el efecto del contenido de promotor CeO_2 en catalizadores de cobre respecto a su actividad catalítica para la formación de metanol a partir de CO_2 .

De manera específica se busca:

- Estudiar el efecto del promotor en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$.
- Estudiar el efecto de la razón $\text{Ce}/\text{Ce} + \text{Cu}$ en la actividad y selectividad de los catalizadores en la reacción de hidrogenación de CO_2 a metanol.

3. Marco teórico

A continuación, se presentan los conceptos básicos necesarios para comprender el desarrollo de este trabajo. Estos comprenden la definición de catálisis y temas asociados como equilibrio, la síntesis de metanol y una revisión bibliográfica de nuevas alternativas para una producción eficiente y sustentable del alcohol, como también los requerimientos para que todas las mediciones realizadas se hagan sin cabida a errores y representen la actividad intrínseca de cada muestra de catalizador.

3.1. Catálisis heterogénea y promotores

La catálisis heterogénea es una rama de la catálisis en la que el catalizador y los otros componentes de la reacción están en diferentes fases, es decir, el catalizador es sólido y los reactantes están en fase gaseosa o solución. Dado que los sólidos son comúnmente impenetrables, la reacción química ocurre en la superficie del catalizador, el cual, por lo general, se compone de partículas nanométricas soportadas en un material inerte y poroso (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003).

Para mejorar el rendimiento o propiedades de los catalizadores, se agregan sustancias conocidas como promotores. Existen los promotores químicos, los cuales optimizan la actividad y/o selectividad del catalizador modificando los sitios activos, y los promotores estructurales que ayudan a mejorar las propiedades mecánicas estabilizando la fase activa para evitar la sinterización y aumentando la dispersión del metal (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003; Saeidi et al., 2021).

3.2. Síntesis de metanol

En la actualidad, el metanol se produce comercialmente a partir del gas de síntesis compuesto por CO, CO₂ y H₂, sobre un catalizador de CuZnO/Al₂O₃ (CZA) a elevadas presiones y temperaturas, 50-100 bar y 200-300°C, respectivamente (Zhu et al., 2020). Las 3 reacciones principales en la producción de metanol son las siguientes:



La primera y segunda reacción corresponden a la hidrogenación de CO y CO₂ respectivamente, ambas reversibles y exotérmicas, por lo que su energía es utilizada en la reformación de vapor endotérmica para la producción de gas de síntesis. Por este comportamiento, y como muestran una disminución en el número de moles, es preferible operar en un sistema a altas presiones y bajas temperaturas, favoreciendo la selectividad hacia metanol. Por otro lado, la tercera reacción es la llamada water-gas shift inversa (rWGS) que compite simultáneamente con las 2 anteriores y presenta un carácter endotérmico. Esta reacción solo ocurre cuando la síntesis de metanol es únicamente resultado de la hidrogenación de CO₂.

El tipo de reactor empleado para la síntesis de metanol es, por lo general, el tipo Lurgi, un reactor multi-tubular de lecho empacado, donde sus tubos se enfrían con agua hirviendo para así poder tener una transferencia de energía eficiente y un control del perfil de temperatura al ajustar la presión de vapor del refrigerante (Meyer et al., 2016).

3.3. Estado del arte

El aumento de gases de efecto invernadero, principalmente CO₂, se encuentra a la raíz de serios cambios en el clima mundial, por lo que es necesario tomar medidas que mitiguen estos efectos. En este contexto, el uso de energías renovables, como la solar o eólica, y la revalorización de materias primas se han vuelto alternativas prometedoras para la industria química y, por lo tanto, para la producción de metanol. Este valioso compuesto se encuentra dentro del top 5 de productos químicos transportados en el mundo (Álvarez et al., 2017) debido a sus diversos usos como solvente, fuente energética o materia prima para la producción de otros químicos (formaldehído, ácido acético, metilaminas) (Saeidi et al., 2021).

La producción tradicional de metanol involucra el uso de gas de síntesis ($\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$) obtenido de fuentes fósiles, sobre un catalizador de $\text{CuZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a altas temperaturas y presiones. Por otro lado, la hidrogenación de CO_2 hacia metanol, a partir de H_2 verde, se ha transformado en un método significativo para la reutilización de este gas de efecto invernadero, pero la actividad producida por el catalizador CZA se vuelve insuficiente por la competencia con la rWGS y desactivación inducida por la producción de agua como subproducto (Zhu et al., 2020). Por lo tanto, el nuevo desafío para la catálisis heterogénea es diseñar un catalizador que haga frente a estas dificultades y sea altamente activo y selectivo hacia metanol.

Se han realizado investigaciones y reportes sobre el uso de nuevos materiales para el diseño de catalizadores que puedan suplir las necesidades planteadas para la hidrogenación directa de CO_2 a metanol. Por ejemplo, Lim et al., 2009, indican que Cu, Zn, Cr y Pd son metales comúnmente utilizados para minimizar la producción de subproductos y maximizar la selectividad hacia metanol. Además, muestran que el catalizador CuZnO soportado en Al_2O_3 y promovido por ZrO_2 puede mejorar significativamente su rendimiento. Saeidi et al., 2021, establecen que los soportes y promotores adecuados afectan de manera distinta la estabilización y formación de la fase catalítica activa, como también las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores. Por consiguiente, mencionan que los soportes más apropiados para los catalizadores basados en Pd son Ga_2O_3 , CeO_2 y SiO_2 , para los catalizadores Cu/ZnO son ZrO_2 , CeO_2 y Ga_2O_3 , y que los catalizadores bimetálicos más populares son Ni-Ga, Co-Cu, Pd-Cu y Au-Cu.

Para aumentar la velocidad de formación de metanol y selectividad del sistema de reacciones, se han estudiado distintos elementos de tierras raras utilizándolos como promotores. En la investigación desarrollada por Ban et al., 2014, añadieron La, Ce, Nd y Pr a distintas muestras de un catalizador de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$, obteniendo que La y Ce mejoran la conversión de CO_2 y selectividad hacia metanol, pero no así Nd y Pr.

El uso de CeO_2 como soporte o promotor en catalizadores basados en cobre ha sido considerado beneficioso en el desempeño catalítico de las reacciones de hidrogenación. Por ejemplo, Chang et al., 2017, prepararon 3 catalizadores con distintos óxidos: CuCeO_x , CuTiO_x y CuCeTiO_x para la hidrogenación de CO_2 a metanol y concluyen que la muestra ternaria fue 4 y 260 veces más activa en términos de TOF que las muestras binaria Cu-Ti y Cu-Ce, respectivamente, asociando este resultado a un efecto sinérgico de los óxidos. Además, destacan que la proporción entre estos componentes

también afecta la conversión de CO_2 y, por lo tanto, existe una razón óptima entre promotor y soporte que genera mejores resultados de conversión, selectividad y velocidad de formación.

De manera similar, Zhu et al., 2021, añadieron CeO_2 a un catalizador Cu/ZnO y compararon su actividad con los catalizadores binarios Cu-Ce y Cu-Zn , obteniéndose un aumento en la dispersión de Cu con respecto a Cu/ZnO , atribuyendo este efecto a las fuertes interacciones que existen entre Cu y CeO_2 , y además se obtuvo un incremento sustancial en la selectividad hacia metanol, que nuevamente se atribuyó a interacciones sinérgicas entre Cu-CeO_2 y Cu-ZnO .

Hu et al., 2019 también estudiaron el rol de CeO_x en la hidrogenación de CO_2 sobre un catalizador compuesto de Cu y ZnO , ambos dispersos sobre el óxido SBA-15, material de sílice con micro y mesoporos ordenados hexagonalmente. Este último elemento actuó como portador del catalizador generando mucho mejor rendimiento debido a que los sitios activos estaban más dispersos. Por otro lado, el óxido de cerio y zinc contribuyeron con un efecto sinérgico, donde CeO_x es más eficiente que ZnO sobre la dispersión de Cu y la producción de metanol, mientras que ZnO promueve la dispersión de CeO_x y la formación de CO .

En mayor detalle, Senanayake et al., 2016, estudiaron el efecto de la configuración inversa $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ sobre la formación de metanol a partir de la hidrogenación de CO_2 . De acá concluyeron que el rol de la interfaz entre el metal y óxido es crítico en la producción del metanol debido a que presenta una gran disminución en la energía de activación aparente de la reacción (con respecto a catalizadores $\text{Cu}(111)$ y $\text{ZnO/Cu}(111)$), una mayor velocidad de reacción y destacan también que la cobertura de la superficie metálica tiene un valor óptimo para generar vacancias de oxígeno que maximicen el rendimiento del catalizador.

3.4. Constantes de equilibrio

La formación de metanol a partir de las ecuaciones (1) y (2) evidencia que el uso de altas presiones y bajas temperaturas favorecen termodinámicamente el proceso debido a su naturaleza exotérmica y a la reducción del número de moléculas cuando la reacción es directa, en concordancia con el principio de Le Châtelier. Esta situación es aún más ventajosa cuando solo ocurre la hidrogenación de CO_2 debido a que el comportamiento de la rWGS contrasta el de la ecuación (1) y no se favorece la

formación de CO. Adicionalmente, al ser ecuaciones reversibles, estas están limitadas por el equilibrio termodinámico, el que se alcanza cuando las velocidades directa e inversa se igualan, producto de la minimización de la energía del sistema.

El equilibrio termodinámico de una reacción queda descrito mediante su constante de equilibrio, la cual es única para cada condición de temperatura, presión y concentración de las especies. Graaf & Winkelman, 2016, desarrollaron una expresión empírica para la determinación de la constante de equilibrio tras un ajuste de datos provenientes de diversas fuentes y se presenta a continuación:

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

Donde K_p es la constante de equilibrio, R la constante de los gases y a_i son parámetros presentes en la sección 8.1 del Anexo.

3.5. Mediciones experimentales

Determinar la actividad intrínseca de un catalizador requiere de una operación experimental muy rigurosa para evitar que los resultados se vean afectados por limitaciones de transporte de calor y materia. Estos fenómenos generan gradientes de temperatura, concentración y presión, lo que en consecuencia puede llevar a la desactivación del catalizador o medidas erróneas de velocidad.

Como punto de partida para evitar lo anterior, se puede poner a prueba el catalizador considerando que si el tamaño de sus partículas es pequeño se eliminan las limitaciones de transporte intrapartícula y, por otro lado, conversiones bajas y temperaturas moderadas evitan gradientes de temperatura (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003).

Si el reactor empleado corresponde al tipo tubular operando como flujo pistón (PFR, por sus siglas en inglés) se debe asegurar un flujo turbulento que permita desprestigiar los gradientes de temperatura y concentración en el plano axial. También se debe considerar que toda reacción queda limitada por el equilibrio, por lo cual es clave mantenerlas lejos de esa condición.

En función de cumplir con estos requerimientos, en las subsecciones siguientes se plantean distintos criterios de verificación de los fenómenos mencionados para determinar si los datos obtenidos corresponden a la velocidad directa de cada reacción y también poder conocer el comportamiento real del catalizador.

3.5.1. Limitaciones de transporte

Uno de los primeros aspectos por determinar en experimentos de reacciones catalizadas heterogéneamente es si se trata únicamente de cinética o de interacciones entre cinética y fenómenos de transporte. La transferencia de materia y energía puede generar un impacto importante en el rendimiento general de reactores, a nivel industrial o de laboratorio, debido a los gradientes de concentración, presión y temperatura que se generan. Por ejemplo, el transporte de masa puede dificultar la rapidez de una reacción dependiendo de que tan rápida es la difusión de los gases dentro y fuera de los poros del catalizador, es decir, la difusión intrapartícula limita la velocidad neta del proceso (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003). Por otro lado, si la transferencia de calor externa es muy lenta, esta puede generar puntos calientes en el lecho catalítico y la posible desactivación del catalizador.

Debido a todo esto, es de crucial importancia asegurar que la operación del sistema reactivo se encuentre en ausencia de limitaciones de transporte y para esto, distintos investigadores han derivado criterios para detectar estas posibles desviaciones. A continuación, se presentan los criterios de Weisz and Prater (Vannice, 2005) (ec. 5) y Mears (Mears, 1970) (ec. 6) para comprobar la ausencia de efectos significativos de difusión intrapartícula y para la detección de limitaciones de transporte de calor interfacial, respectivamente:

$$\frac{r_{obs}r_p^2}{C_s D_e} < 1 \quad (5)$$

Aquí, r_{obs} corresponde a la velocidad de reacción observada por unidad de volumen, r_p es el radio de partícula de catalizador, C_s es la concentración del reactivo en la superficie externa de la partícula y D_e es la difusividad efectiva que se calcula en la sección 8.2 del Anexo.

Por otro lado, se debe cumplir que:

$$\left| \frac{-\Delta H r_{obs} r_p}{h_f T} \right| < 0.15 \frac{RT}{E_a} \quad (6)$$

Para esta expresión se utilizan las velocidades y energías de activación determinadas experimentalmente, y el término h_f corresponde al coeficiente de transferencia de calor externo al lecho y se estima a través del número de Nusselt, que a su vez se expresa en términos de los números de Reynolds y Prandtl, a partir de la siguiente expresión:

$$Nu = \frac{d_p h_f}{k} = 2 + 0.6 \cdot Re^{0.5} \cdot Pr^{0.5} \quad (7)$$

En esta expresión, k corresponde a la conductividad térmica de la fase gas que fluye alrededor de las partículas del catalizador y los números Pr y Re se definen por las ecuaciones (8) y (11), respectivamente.

$$Pr = \frac{c_{p,m} \mu_m}{k} \quad (8)$$

3.5.2. Reactor flujo pistón

Con el fin de asegurar que el reactor empleado en los experimentos cumpla con la aproximación de flujo pistón, es decir, sin efectos de difusión axial de concentración o temperatura, se puede analizar el número de Bodenstein que describe la relación entre flujo difusivo y convectivo mediante la siguiente expresión (Fogler, 2016):

$$Bo = Pe \frac{L}{d_p} \quad (9)$$

Donde L representa el largo del lecho, d_p el diámetro medio de partículas de catalizador y Pe es el número de Peclet que se define de la siguiente forma:

$$\frac{1}{Pe} = \frac{0.3}{Re_p Sc} + \frac{0.5}{1 + \frac{3.8}{Re_p Sc}} \quad (10)$$

De acá, Re_p corresponde al número de Reynolds partícula y Sc al número de Schmidt, que se definen mediante las siguientes expresiones:

$$Re_p = \frac{u d_p}{\nu} \quad (11)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{i,j}} \quad (12)$$

3.5.3. Cercanía al equilibrio

La cercanía al equilibrio, η , es un parámetro que permite calcular de manera rigurosa la velocidad de reacción directa a partir de la velocidad neta medida, permitiendo además estimar qué tan cerca del equilibrio se encuentra el avance de la reacción. Esta puede determinarse de la siguiente manera:

$$\eta = \frac{Q}{K_p} \quad (13)$$

Donde Q corresponde al cociente de reacción (ec. 14) que cuantifica la cantidad relativa de productos y reactivos presente en una reacción en cualquier momento fuera del equilibrio. Los exponentes ν_i y ν_j representan los coeficientes estequiométricos de productos (i) y reactivos (j), respectivamente.

$$Q = \frac{[P_i]^{\nu_i}}{[P_j]^{\nu_j}} \quad (14)$$

Con esto, Wei & Iglesia, 2004, sugieren que la velocidad directa, r_d , puede ser corregida mediante la siguiente expresión:

$$r_d = \frac{r_n}{1 - \eta} \quad (15)$$

De esta forma, se espera que el valor de η sea el menor posible para asumir que la velocidad de la reacción inversa no afecte de manera significativa la velocidad neta medida, r_n .

3.6. Conversión y selectividad

Al momento de comparar catalizadores respecto a su rendimiento, existen distintos parámetros como la conversión y selectividad que dan información relevante sobre el progreso de la reacción. La conversión, X_A , de un reactivo A, es el número de moles de A que han reaccionado por moles de A alimentados al sistema, es decir (Fogler, 2016):

$$X_A = \frac{\text{moles de A que reaccionaron}}{\text{moles de A alimentados}} \quad (16)$$

Para la síntesis de metanol a partir de CO_2 , dado que una de las reacciones exhibe contracción de volumen, el flujo molar total es menor a la salida del reactor y este se puede relacionar con el de alimentación mediante la siguiente ecuación (Vergara, 2022):

$$\dot{n}_{out} = \dot{n}_{in} \cdot \frac{1}{1 + 2y_{MeOH}} \quad (17)$$

Con esto, la expresión para calcular la conversión de CO_2 será:

$$X_{CO_2} = \frac{1}{1 + 2y_{MeOH}} \frac{(y_{CO_2,out} + y_{MeOH,out})}{y_{CO_2,in}} \quad (18)$$

En cuanto a la selectividad, esta es utilizada para describir las velocidades relativas de 2 o más reacciones en competencia sobre un catalizador (Vannice, 2005). Esta competencia puede ocurrir entre diferentes reactantes o a partir de un único reactivo participando en 2 o más reacciones. De esta forma es posible conocer qué reacción se ve más favorecida con respecto a las otras para la formación del producto deseado. Luego, la selectividad instantánea se define como la razón entre la velocidad de la especie i y la suma de las velocidades de todas las especies:

$$S_i = \frac{r_i}{\sum_i r_i} \quad (19)$$

En este estudio en específico, las reacciones que ocurren en paralelo son la formación de metanol a partir de la hidrogenación de CO_2 y también la producción de CO por medio de la r-WGS. De esta forma, conociendo las velocidades de formación de estas especies, metanol y CO , se puede estimar la selectividad hacia metanol.

3.7. Microscopía por transmisión de electrones

La microscopía por transmisión de electrones (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica utilizada para determinar el tamaño y forma de partículas soportadas, en la que un haz de electrones de alta energía e intensidad pasa a través de un condensador para producir rayos paralelos que inciden en la muestra. De esta manera, se forma una proyección en dos dimensiones de la muestra que luego es amplificada por óptica de electrones para obtener una imagen de campo claro. Por otro lado, la fracción de electrones que se difractó permite obtener la imagen de campo oscuro. La detección de estas partículas se ve favorecida cuando existe un gran contraste entre ellas y el soporte, como se aprecia en la figura 3.1 (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003).

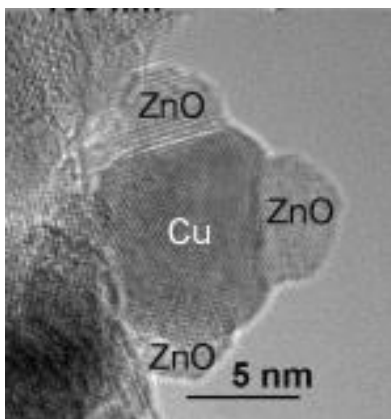


Figura 3.1: Imagen TEM de catalizador $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ (Kasatkin et al., 2017)

Mediante el uso de softwares y análisis manual, se puede determinar de forma aproximada el tamaño medio de las partículas metálicas presentes en la superficie del catalizador. Luego, siempre que se tenga información del metal en uso, se puede obtener el valor de la dispersión del catalizador con la siguiente ecuación:

$$D = 6 \frac{V_m}{a_m} \frac{1}{d_p} \quad (20)$$

Donde, V_m y a_m corresponden al volumen y área de un átomo de metal respectivamente y d_p es el diámetro medio de partícula obtenido mediante el análisis TEM.

3.8. Reducción de temperatura programada con H₂

La reducción con hidrógeno mediante temperatura programada (H₂ TPR, por sus siglas en inglés) es una técnica en que la reducción del catalizador se va monitoreando a medida que la temperatura del sistema aumenta de manera lineal con el tiempo, y simultáneamente un espectrómetro de masas mide la composición del gas de salida. Este método también es útil para conocer las temperaturas necesarias para la completa reducción del catalizador (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003).

La figura 3.2 muestra un patrón típico de H₂-TPR para Cu/SiO₂, donde el área bajo la curva del peak representa el consumo total de hidrógeno expresado en moles de H₂ por moles del metal (M). Cuando la razón de consumo, H₂/M, es igual a 1, indica que el metal se ha reducido por completo, si es mayor a 1 significa que se ha reducido otro componente además del metal y, por último, cuando es menor a 1 el metal se ha reducido parcialmente.

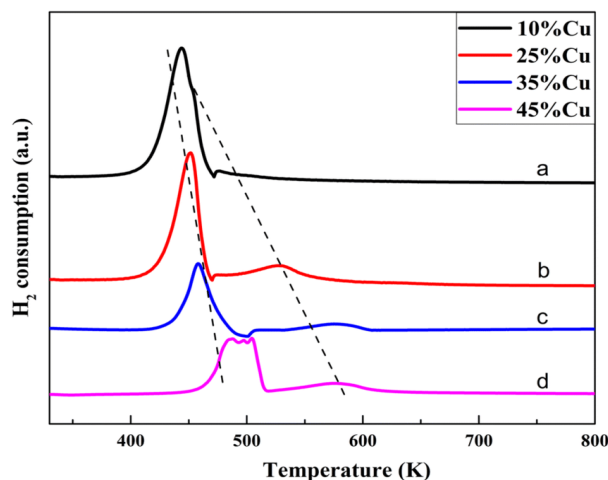


Figura 3.2: Patrones TPR de catalizador Cu/SiO₂ con distinta carga de Cu (Wang et al., 2019)

3.9. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) es utilizada principalmente para identificar las distintas fases cristalinas presentes en el catalizador por medio de parámetros estructurales de la red. Luego se pueden cuantificar las fases y conocer el tamaño de partícula de forma aproximada. Las fases amorfas o cristales altamente dispersos no son observables por esta técnica (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003).

Para determinar el tamaño de partícula se puede hacer uso de la ecuación de Scherrer (ec. 21) definiendo el ancho del pico, β , mediante el ancho máximo a la mitad del peak (FWHM, por sus siglas en inglés) o considerando el ancho integral. La diferencia entre estos métodos es el valor del factor de forma o constante K, que es 0.94 para FWHM y 1 para el otro (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003).

$$\beta(2\theta) = \frac{K \lambda}{L_c \cos \theta} \quad (21)$$

En la ecuación (21), L_c corresponde al tamaño del cristal, λ representa la longitud de rayos X igual 1.54 nm y 2θ se define como la posición angular del pico medido en grados, pero en la ecuación se utiliza en radianes. En la imagen 3.3 se observan patrones típicos de un catalizador de cobre soportado en SiO₂.

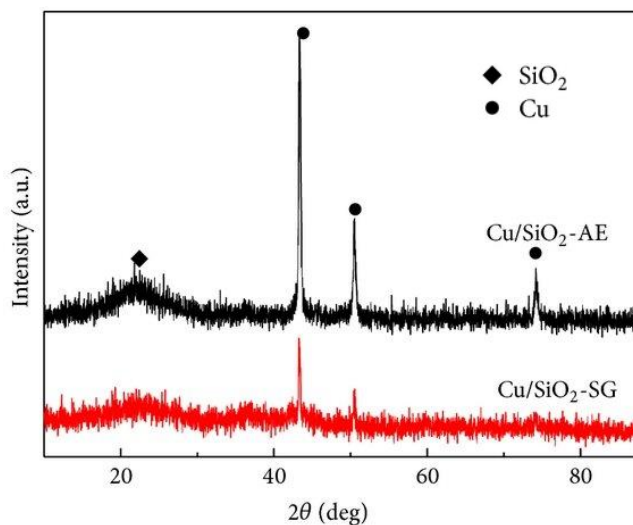


Figura 3.3: Patrones XRD de catalizadores Cu/SiO₂ reducidos preparados con distintos métodos (Zhang et al., 2013)

4. Metodología

A continuación, se describe la metodología utilizada para la medición de la actividad de los catalizadores CuCeO_x/SiO₂. Dado que las muestras ya estaban preparadas, el método empleado para esto se revisará brevemente, luego se detallarán las técnicas de caracterización, el procedimiento para las mediciones experimentales y el tratamiento de datos realizado para obtener los parámetros necesarios para evaluar su rendimiento. Los pasos efectuados para obtener lo anterior se aplicaron de manera tal que no hubiera errores por manipulación o experimentación.

4.1. Preparación de catalizadores

Todas las muestras empleadas en los experimentos fueron previamente sintetizadas en el laboratorio CarboCat de la Universidad de Concepción, mediante el método de impregnación húmeda modificada, utilizando el aditivo orgánico bifuncional, trietanolamina (TEA) para obtener una mejor dispersión del metal en la superficie del soporte (Soled et al., 2006). La carga másica de cobre se mantuvo en 6 wt. % para todas las muestras y se modificó la carga de promotor a fin de que la razón molar Ce/Ce + Cu variara entre 0.15 y 0.60.

Una solución de nitrato de cobre trihidratado, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99.5%), y nitrato de cerio hexahidratado, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 98.5%), se diluyó en 100 mL de agua destilada y luego de agitar se agregó el aditivo TEA en una proporción 1:2 con el metal. En un vaso de precipitado se agregó la solución descrita anteriormente y 5 g de SiO_2 . En un rotavapor a 65°C se eliminó el agua obteniéndose una mezcla pastosa y húmeda que se secó a 65°C por 24 h. Los catalizadores se calcinaron a 275°C por una hora con una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ de calentamiento. Finalmente, se redujeron en un reactor de lecho fijo hasta los 365°C con una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y se mantuvo esta condición por 3.5 h en un flujo de 50 mL/min de H_2 (Air Liquide 99.999%).

La selección de SiO_2 como soporte ha sido preferida por diversos autores (Karelovic et al., 2019; Medina et al., 2017; Yang et al., 2016; Zhang et al., 2013) debido a su comportamiento inerte y su alta estabilidad térmica. Con esto, los resultados experimentales obtenidos en este trabajo corresponden al estudio de la interacción directa del metal o metal-promotor en la reacción, sin la influencia del soporte.

4.2. Mediciones experimentales

Previo a la puesta en marcha del reactor para la síntesis de metanol sobre los catalizadores $\text{CuCeO}_x/\text{SiO}_2$, se cargó el reactor tubular de acero con 0,2 g de muestra ($108\text{-}380\ \mu\text{m}$) entre pequeñas porciones de lana de cuarzo justo al centro de este. Tras instalar el reactor en el sistema de reacción, se ubicó la termocupla para que la temperatura se midiera justo en el punto donde se encontraba el lecho catalítico y no generar medidas erróneas.

El siguiente paso consistió en una prueba de presión para comprobar que no existieran fugas en alguna conexión del sistema utilizando un backpressure regulator (Equilibar). Para esto se hizo pasar un flujo de N_2 , aumentando su presión de 2 en 2 bar, hasta llegar a 8 bar. Si no se mostraban variaciones entre el medidor de presión del sistema y el del regulador de N_2 , se podía continuar con el experimento. Sumado a esto, se realizó una prueba de flujo volumétrico para comprobar que el flujo ingresado con el controlador coincidiera con el flujo que circulaba por la línea posterior al reactor, reafirmando que no existían fugas.

El último paso antes de iniciar la reacción fue realizar una reducción *in situ* del catalizador con un flujo de 50 mL/min de H₂ a presión atmosférica hasta llegar a 300°C y luego se mantuvo a esa temperatura durante 1 hora aproximadamente. Finalizadas las etapas previas, se comenzó la prueba cinética de hidrogenación de CO₂ sobre cada muestra presente en la tabla 4.1 a distintas condiciones de temperatura y una misma presión. Un esquema del sistema experimental se observa en la figura 4.1.

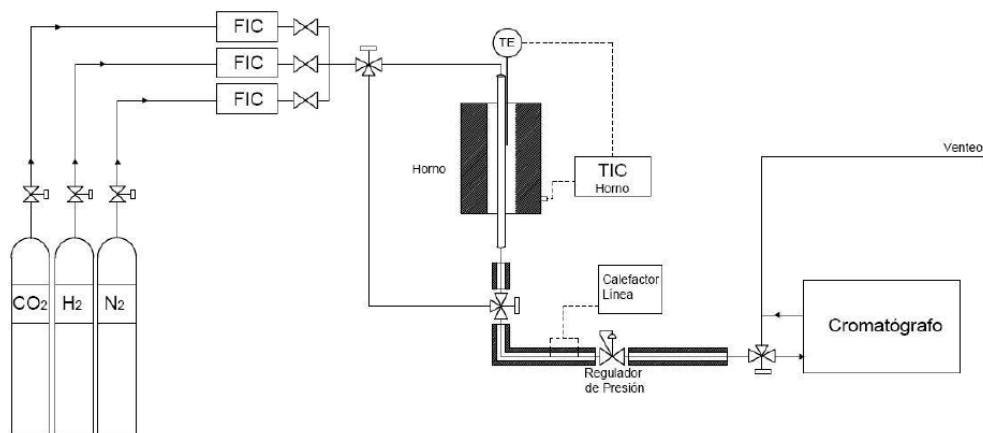


Figura 4.1: Sistema experimental para la formación de metanol (Medina, 2016)

Tabla 4.1: Catalizadores utilizados en la reacción

Muestra	$\frac{Ce}{Ce + Cu}$	CeO ₂ wt. %
Cu/SiO ₂	0	0
CuCeO _x /SiO ₂ -0.15	0.15	2.9
CuCeO _x /SiO ₂ -0.30	0.30	7.0
CuCeO _x /SiO ₂ -0.45	0.45	13
CuCeO _x /SiO ₂ -0.60	0.60	24

El controlador de temperatura se configuró para realizar mediciones a 4 temperaturas distintas: 280°C, 260°C, 240°C, 220°C, manteniéndolas durante aproximadamente 6 horas cada una, y después, nuevamente a 280°C por 15 h para comprobar que se alcanzaba el mismo estado estacionario de la temperatura inicial. La presión del sistema era de 7 barg y los flujos de CO₂ y H₂ ingresaban a razón molar de 1:3, respectivamente, con 5 mL/min para CO₂ y 15 mL/min para H₂, regulados por controladores de flujo másico (Kofloc 8500). Por último, el flujo de descarga compuesto en su mayoría por metanol y monóxido de carbono se dirigió hacia un cromatógrafo de gases (SRI 8610C) equipado con un TCD, un detector de ionización de llama (FID, por sus siglas en inglés), un FID con metanizador, una columna capilar (30 m x 0.53 mm I.D. 1.0U MXT-WAX) y tres columnas empacadas (6' x 1/8" Molecular sieve 5^a, 18" x 1/8" Hayesep D y 6' x 1/8" Hayesep D) (Vergara et al., 2023) para su posterior análisis.

Con los resultados obtenidos del cromatógrafo, específicamente los que se encontraban en estado estacionario, se calculó la velocidad de reacción neta promedio de cada compuesto, su energía de activación aparente, la conversión de CO₂ y la selectividad hacia metanol alcanzadas por cada muestra de catalizador. Los flujos volumétricos se obtuvieron a partir de las concentraciones calculadas con un factor de calibración específico de cada compuesto, y luego con ley de gases ideales se obtuvo el flujo molar. Un mayor detalle de los cálculos se puede encontrar en la sección 8.3 del Anexo.

4.3. Conversión de equilibrio y limitaciones de transporte

Haciendo uso del software AspenPlus® se calculó la conversión de equilibrio de CO₂ a las diferentes condiciones de temperatura y 8 bar de presión para comprobar que todas las mediciones realizadas experimentalmente ocurrieron lejos de esta condición y se obtuvieron datos mayoritariamente de la reacción directa. Para este propósito se realizó una simulación bajo el modelo Soave-Redlich-Kwong (RKS) para la describir la fase gas y también el reactor REQUIL para cuantificar las concentraciones de los productos en equilibrio. De esto, se obtuvieron las constantes de equilibrio con las que se calculó, mediante el grado de avance y fracciones molares, las conversiones de equilibrio graficadas en la figura 4.2. Como se puede observar, los valores obtenidos son bajos y no superan el 30% de conversión.

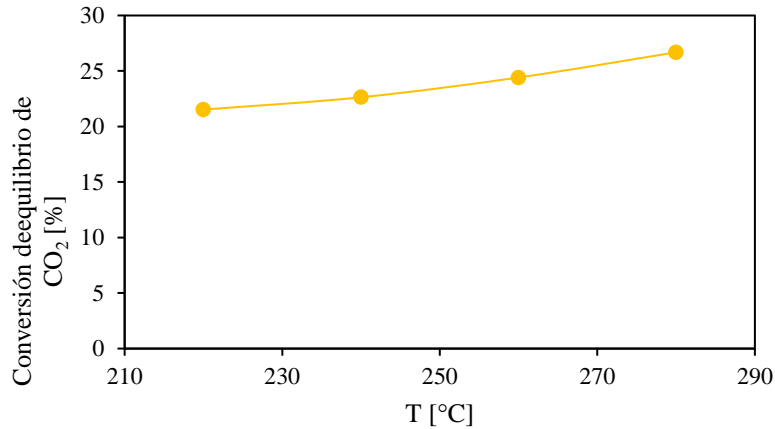


Figura 4.2: Conversión de equilibrio de CO₂ en función de la temperatura

Sumado a lo anterior, se calculó la cercanía al equilibrio termodinámico mediante la ecuación (13) para ambos productos, en base a las condiciones de salida de éstos, y se utilizó para corregir los valores obtenidos de velocidad neta. Para las 5 muestras, a las 4 temperaturas distintas, se obtuvieron valores de cercanía menores a 0.5%, es decir, la reacción se encontraba muy lejos del equilibrio y no hubo efectos significativos de la reacción inversa en la velocidad neta de reacción medida experimentalmente.

Por otro lado, en el mismo software, se simuló una corriente bajo el mismo modelo RKS para obtener el número de Sc en cada condición de temperatura y así poder calcular el número de Bodenstein, el cual resultó siempre mayor a 100. Con estos resultados se puede concluir que el régimen presente en el reactor se aproxima al de flujo pistón, es decir, los gases fluyen a lo largo del lecho sin dispersión axial.

Finalmente, para asegurar que no existen limitaciones de transporte asociadas a la transferencia de calor, se aplicó el criterio de Mears (ec. 6) referente al ΔT interfacial entre el catalizador y la corriente gaseosa. Nuevamente, se utilizó AspenPlus® para obtener las propiedades necesarias de la expresión (i.e conductividad térmica, coeficiente de transferencia de calor, viscosidad y número de Prandtl) y ésta se reformuló de la siguiente manera (Vergara, 2022):

$$\frac{(-\Delta H)E_a r_{obs} \rho_b d_p}{2h_f RT^2} < 0.15 \quad (22)$$

Para esta expresión se utilizó la energía de activación y velocidad de reacción obtenidas experimentalmente para la hidrogenación de CO₂, mostradas más adelante. Por otro lado, la densidad del lecho se obtuvo dividiendo la masa del catalizador por el volumen de lecho y el diámetro de partícula corresponde al obtenido para los granos de catalizador luego de su preparación y tamizado. El valor del criterio de Mears resultó en el orden de $\sim 10^{-5}$, muy por debajo de lo requerido. En cuanto al número de Weisz-Prater (ec. 5), este se mantuvo en el orden de 10^{-6} . Por lo tanto, con todo lo anterior, se puede asumir que el sistema de reacción para la síntesis de metanol es efectivo ya que operó lejos del equilibrio termodinámico y en ausencia de fuertes limitaciones de transporte de materia y energía.

4.4. Tratamiento de datos

Con las mediciones realizadas por el cromatógrafo de gases para la reacción en estudio, se calcularon las velocidades de reacción de la formación de metanol y monóxido de carbono utilizando la siguiente expresión (Vergara, 2022):

$$r_i = \frac{\dot{n}_{in}}{(1 + 2y_{MeOH}) \cdot m_{cat}} \cdot y_{i,out} \quad (23)$$

Donde \dot{n}_{in} corresponde al flujo molar total inicial obtenido tras aplicar la ley de gases ideales considerando que el flujo volumétrico total inicial es de 20 mL/min, $y_{i,out}$ es la fracción molar a la salida del reactor de cada especie, y_{MeOH} es la fracción molar de metanol a la descarga y m_{cat} es la masa de catalizador utilizada. Con el uso de esta ecuación es posible suponer que el reactor en el que se realizaron los experimentos operó en régimen diferencial.

Por otro lado, con el cálculo del parámetro η se corrigieron los valores de la velocidad neta promedio y se recalcularon los indicadores de rendimiento que dependían de este último valor. Además, haciendo uso de la ecuación de Arrhenius en su forma lineal, se estimó la energía de activación aparente de las reacciones para cada catalizador en estudio.

4.5. TEM y H₂-TPR

Cada muestra de los catalizadores en prueba se sometió a la técnica de microscopía por transmisión de electrones logrando obtenerse aproximadamente 10 imágenes por muestra. Luego, cada imagen se analizó con el software Image J para medir el tamaño de partícula de cobre superficial, asumiendo que estas tenían una forma hemiesférica. Como se puede observar en las imágenes siguientes, la mayoría de las partículas no estaban claramente definidas, dificultando su medición.

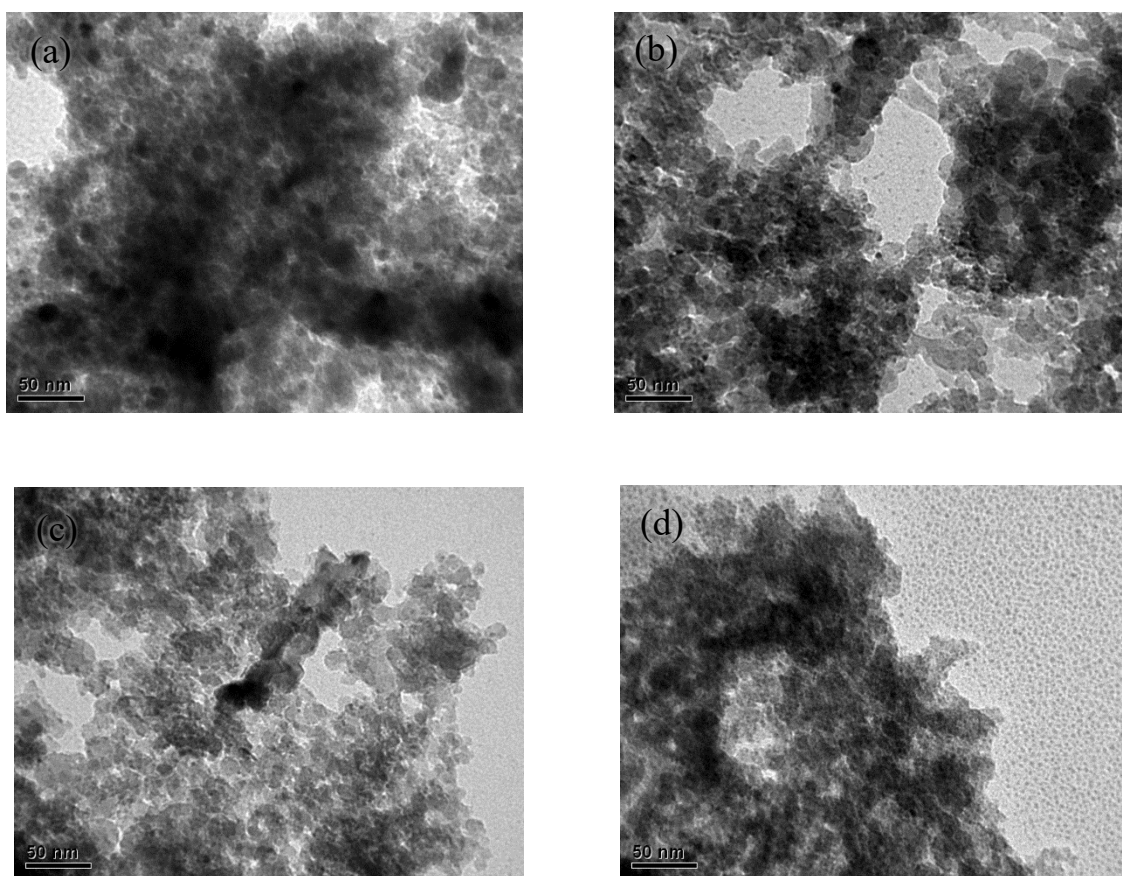


Figura 4.3: Imágenes TEM de: (a) CuCeO_x/SiO₂-0.15 (b) CuCeO_x/SiO₂-0.30 (c) CuCeO_x/SiO₂-0.45 (d) CuCeO_x/SiO₂-0.60

Por otro lado, las pruebas de H₂-TPR se realizaron en el equipo ChemBET TPR/TPD (Quantachrome) con aproximadamente 0.05 g de muestra calcinada ubicándola entre 2 porciones de lana de cuarzo dentro de un reactor de cuarzo en forma de U. A fin de remover las especies adsorbidas en la superficie del catalizador, se hizo pasar una corriente de 30 L/min de Ar (Air Liquide 99.999%) con una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta 365°C. Finalmente, se inició la reducción con H₂ con un flujo de 30 mL/min de una mezcla 10% H₂/Ar (Linde) desde 20°C hasta 365°C con una rampa de calentamiento de 5°C/min, para luego medir el consumo de H₂ con un TCD.

5. Resultados y discusión

5.1. Caracterización de catalizadores

Para conocer algunas propiedades fisicoquímicas de los catalizadores en estudio, como tamaño de partícula medio, dispersión del metal y capacidad de reducción, se aplicaron 3 métodos de caracterización: análisis TEM, H₂-TPR y XRD y se evidenció el efecto del promotor en estos aspectos. Para facilitar la lectura del informe la nomenclatura que se utilizará para nombrar los catalizadores será CuCe-x, donde x es la fracción molar Ce/ (Ce + Cu), y Cu/SiO₂ para el catalizador sin promoción.

5.2. Análisis TEM

Se realizó un análisis del tamaño de partícula mediante 10 imágenes TEM obtenidas para cada muestra. En ellas se observaron y calcularon los distintos tamaños de partícula de Cu superficial, realizando más de 50 mediciones al azar por catalizador (~ 800 partículas en total), con el uso del software ImageJ.

En la tabla 5.1 se encuentran los resultados de diámetro medio y dispersión, donde los valores variaron entre 4.5 y 10.5 nm y entre 12.2 y 24.7%, respectivamente. La dispersión se calculó con la ecuación (20) utilizando parámetros dados en el libro de Ertl, Knözinger et al. (1997) para cobre: a_m y V_m iguales a 6.85 Å² y 11.83 Å³, respectivamente.

Tabla 5.1: Diámetro medio de partículas y dispersión de cobre superficial determinados por TEM

Muestra	\bar{d}_p [nm]	D [%]
Cu/SiO ₂	9.4 ± 3.0	12.2 ± 4.4
CuCeO _x /SiO ₂ -0.15	10.5 ± 3.1	10.9 ± 3.8
CuCeO _x /SiO ₂ -0.30	6.0 ± 1.9	18.6 ± 4.9
CuCeO _x /SiO ₂ -0.45	4.5 ± 0.9	23.6 ± 4.5
CuCeO _x /SiO ₂ -0.60	4.9 ± 2.6	24.7 ± 8.7

Se evidencia que, salvo la muestra CuCe-0.15, cuando se agrega mayor cantidad de CeO₂, la dispersión aumenta con este contenido de forma lineal, pero no en proporciones significativas, como también se aprecia en la figura 5.1. Además, cabe destacar que la muestra CuCe-0.60 presenta una gran desviación estándar en la dispersión porque los tamaños de partícula que se midieron variaban significativamente en tamaño, obteniéndose, en ocasiones, diámetros más grandes que en la muestra CuCe-0.45.

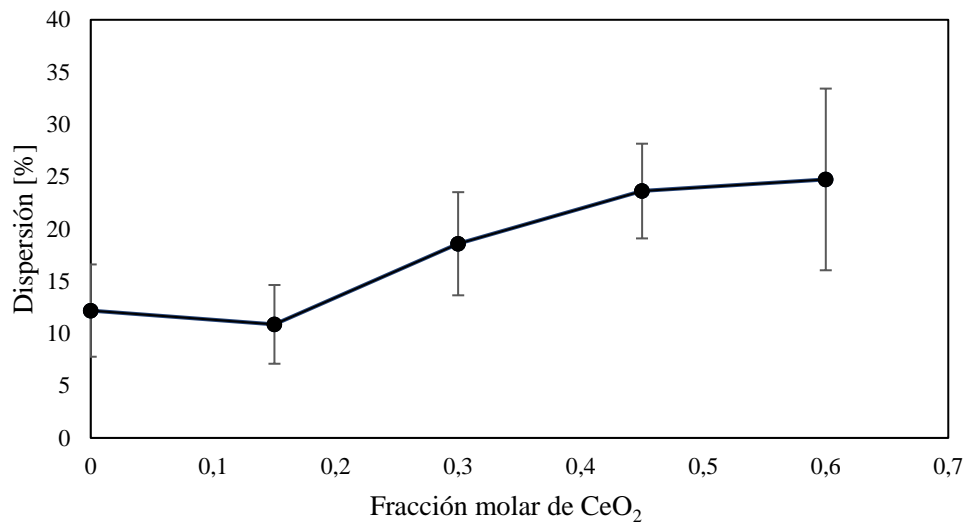


Figura 5.1: Dispersión de cobre superficial en función del contenido de CeO₂

La distribución de tamaño de partículas es aproximadamente uniforme, sin embargo, conforme aumenta la cantidad de promotor, la identificación de partículas se complica por ser estas más pequeñas y encontrarse en mayor cantidad, como se refleja en las imágenes TEM y también en los histogramas de la sección de 8.5 y 8.6 de la sección Anexos, respectivamente. Por lo tanto, se puede afirmar que una cantidad adecuada de este promotor genera un aumento de la dispersión, pero que valores muy altos no producen mayor efecto.

5.3. Resultados H₂-TPR

Se estudió la capacidad de reducción de los catalizadores mediante H₂-TPR de acuerdo con la metodología descrita en la sección 4.5. Los perfiles de H₂-TPR de cada catalizador se muestran en la figura 5.2 donde se observa que todos los picos de consumo de H₂ aparecen en un rango de temperatura similar, entre 130 a 240°C, pudiendo atribuirse a la reducción de Cu (Mo et al., 2018, Tiscornia et al., 2020 y Ye et al., 2016).

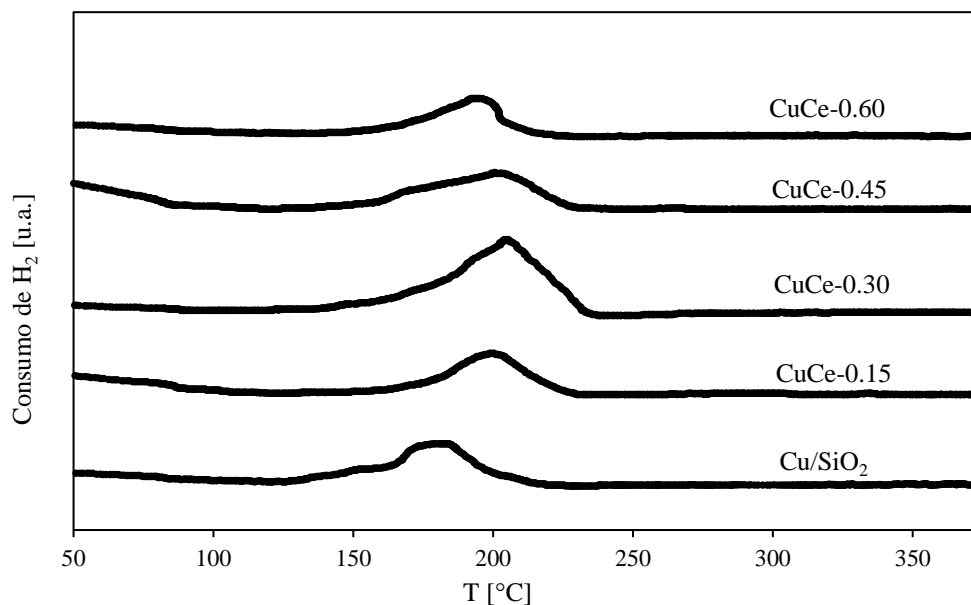


Figura 5.2: Perfiles TPR de catalizadores CuCeOx/SiO₂-x

Todas las muestras presentan un ancho peak de reducción que aumentó su intensidad a media que el contenido de CeO₂ también lo hacía hasta una fracción molar de 0.30 y luego disminuyó levemente. Ye et al., 2016, indican que la aparición de un único peak podría deberse a la contribución colectiva de las distintas especies de cobre presentes en el catalizador que se encuentran en un ambiente químico similar. Esto estaría en concordancia con lo visto en las imágenes TEM que muestran una distribución de partículas medianamente uniformes, pero no en una fase altamente dispersa.

En la tabla 5.2 se muestran las razones molares de consumo de H₂ de cada catalizador, las muestras con una razón de consumo mayor a 1 obtuvieron una reducción completa de cobre y una reducción parcial de CeO₂, esto último puede asumirse ya que se ha probado que el catalizador Cu/SiO₂ no genera un sobreconsumo de H₂ (Águila et al., 2008). De esta forma se evidencia la fuerte interacción entre Cu y Ce, y se sugiere que el exceso de H₂ consumido se utilizó para remover oxígenos presentes en la superficie de cerio, tal como lo indican A. Chen et al., 2019 y Tang et al., 2005, en sus estudios sobre catalizadores CuO/CeO₂, lo cual genera vacancias de oxígeno que pueden promover la síntesis de metanol a partir de CO₂.

Tabla 5.2: Razones molares de consumo de H₂ sobre carga de Cu

Muestra	Masa [g]	n _{H2} /n _{Cu}
Cu/SiO ₂	0.050	1.00
CuCeO _x /SiO ₂ -0.15	0.037	1.06
CuCeO _x /SiO ₂ -0.30	0.078	1.16
CuCeO _x /SiO ₂ -0.45	0.041	1.15
CuCeO _x /SiO ₂ -0.60	0.042	0.84

Finalmente, para la muestra con un mayor contenido de promotor no se alcanza una reducción completa del cobre lo que podría deberse a que ciertas partículas muy pequeñas y dispersas de este metal quedan cubiertas por CeO₂, dificultando la reacción con H₂ (K. Chen et al., 2019). A partir de esto, se esperaría que las muestras CuCe-0.15, CuCe-0.30 y CuCe-0.45, con un mayor consumo de H₂ (ie. mayor cantidad de vacancias de oxígeno) generen un mejor rendimiento y actividad hacia la formación de metanol.

En cuanto a la temperatura máxima de reducción de cada catalizador, ésta aumenta levemente con el contenido de CeO₂, hasta la muestra CuCe-0.45 y luego decrece levemente con CuCe-0.60. Este resultado es contrario al de los autores mencionados en la tabla 5.3, quienes demuestran que el efecto promotor del CeO₂ se refleja en una disminución de la temperatura de reducción, mejorando esta propiedad.

Tabla 5.3: Comparación de la temperatura de reducción con bibliografía

Muestra [wt. %]	T_{red}	Referencia
Cu/SiO ₂	-	Astudillo et al., 2010
3%Cu-7%Ce/SiO ₂	220°C	
2%Cu/SiO ₂	260°C	Águila et al., 2008
2%Cu-8%Ce/SiO ₂	220°C	
30%Cu/SiO ₂	277°C	Ye et al., 2015
30%Cu-30%Ce/SiO ₂	268°C	
20%Cu/SiO ₂	265°C	Xi et al., 2014
20%Cu-10%Ce/SiO ₂	227°C	
6%Cu/SiO ₂	188°C	Este trabajo
6%Cu-13%Ce/SiO ₂	208°C	

En todas las referencias se puede observar una disminución en la temperatura de reducción al agregar CeO₂ a la muestra, y el hecho de que para este trabajo la temperatura de reducción haya aumentado con el contenido de Ce indica que la reducción resultó más difícil. De todas formas, se puede notar que la temperatura de reducción alcanzada por la muestra CuCe-0.45 es la menor en comparación a la bibliografía.

5.4. Análisis XRD

Mediante el método de difracción de rayos X se obtuvo el espectro de cada muestra CuCe-x y se analizaron los peaks presentes en cada patrón haciendo uso de los análisis de otros autores para su comparación. Como se puede observar en la figura 5.3 para todas las muestras, excepto para CuCe-0.45, se identificaron peaks típicos de cobre bulk a los 43°, 51° y 74° aproximadamente, concordando con lo obtenido por Bian et al., 2020; Chen et al., 2019; Ye et al., 2016; Zhang et al., 2013 en su análisis XRD para catalizadores Cu/SiO₂. Por otro lado, no se identificó ningún peak asociado con CeO₂, concluyendo que este cristal tiene un tamaño de partícula pequeño, no detectable por esta técnica.

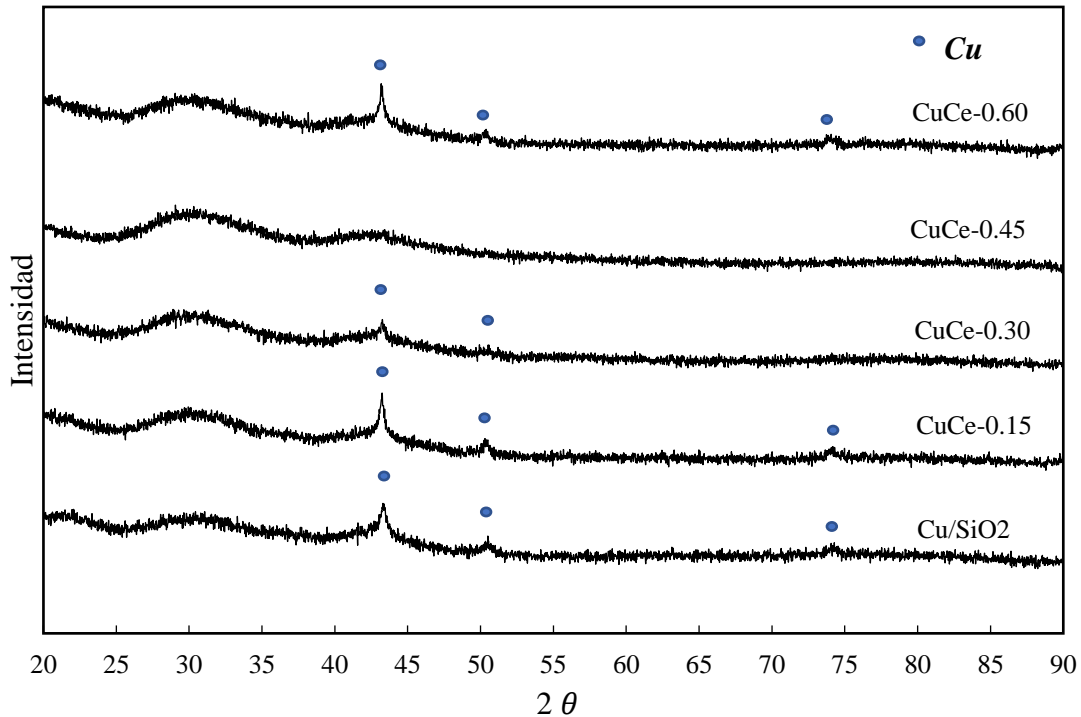


Figura 5.3: Patrones XRD de catalizadores CuCeO_x/SiO_{2-x}

Es posible notar que, a medida que aumenta el contenido de promotor, los peaks de Cu bulk van perdiendo intensidad hasta que para una fracción molar de 0.45 ya no se distinguen. Esto último evidencia el efecto positivo sobre la dispersión del metal producida por el agregado de CeO₂, disminuyendo el tamaño de partícula y logrando que las partículas de cobre no sean detectadas por difracción de rayos X. Esto es consistente con lo observado por TEM. También se observa que

fracciones molares mayores a 0.45 resultan en la reaparición de partículas de cobre aglomeradas, como se puede comprobar con los peaks de Cu en la muestra CuCe-0.60, reafirmando que existe un contenido óptimo de CeO₂ para aumentar la dispersión del catalizador, pero que un exceso de este no genera mejores resultados y puede provocar la aglomeración de partículas de Cu.

Haciendo uso del software HighscorePlus, se identificaron y cuantificaron las fases presentes en cada patrón, con lo que se obtuvo que todos los peaks corresponden 100% a cobre. Adicionalmente, se extrajo información sobre el área, ancho y altura de los picos más pronunciados, es decir a $2\theta = 43^\circ$, para poder calcular el tamaño de partícula con la ecuación (21). Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 5.4 para todas las muestras excepto CuCe-0.45 donde no se identificó nada.

Tabla 5.4: Resultados de caracterización XRD

Muestra	Cu/SiO ₂	CuCe-0.15	CuCe-0.30	CuCe-0.45	CuCe-0.60
Tamaño de partícula [nm]	22.6	8.6	7.0	-	7.1
Dispersión [%]	4.6	12.0	14.8	-	14.6

Se aprecia que los tamaños de partícula calculados con la ecuación de Scherrer son similares en valor y tendencia a los estimados por el método TEM y siguen un comportamiento lineal decreciente respecto al contenido de CeO₂. Además, al ser levemente mayores, generan una dispersión menor. Esta diferencia puede deberse a que el método XRD identifica principalmente a los cristales más grandes de cada especie, en cambio, el análisis TEM permite apreciar la distribución de partículas pequeñas y grandes.

Así, se puede reafirmar el postulado propuesto en las secciones previas sobre el efecto positivo del promotor en la dispersión de las partículas hasta cierta cantidad de CeO₂, que, según la caracterización realizada, sería para fracciones molares de 0.30 a 0.45.

5.5. Actividad catalítica

5.6. Conversión y selectividad

Se calculó la conversión y selectividad hacia metanol para cada muestra de catalizador a 4 temperaturas distintas (220-280°C) y 8 bar de presión, manteniendo cada temperatura por 6 a 8 h aproximadamente, para asegurar el estado estacionario. Con los resultados se realizaron gráficos de ambos indicadores en función de la temperatura que se encuentran en las figuras 5.4 y 5.5. Para las muestras con una fracción molar desde 0.30 no se consideraron los resultados a temperaturas mayores a 260°C por errores generados en su medición.

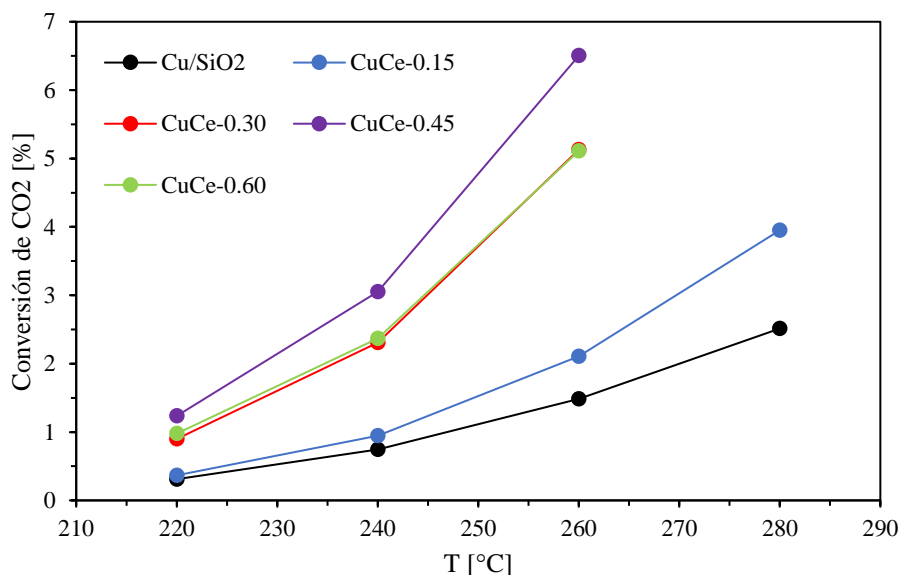


Figura 5.4: Conversión de CO₂ en función de la temperatura

Para cada catalizador se puede notar que la conversión de CO₂ aumenta con la temperatura (ver fig. 4.2), ningún resultado se encuentra cerca del equilibrio, el cual es casi 4 veces mayor al máximo valor experimental obtenido. Además, los valores de conversión se mantuvieron por debajo del 7% permitiendo la suposición de reactor diferencial. De todas formas, la velocidad de reacción se corrigió por la cercanía al equilibrio termodinámico (ec. 15).

Con respecto al catalizador sin promoción, se puede observar un aumento significativo de la conversión con cada agregado de CeO_2 hasta una razón molar de 0.30. Luego, a razones mayores el aumento de actividad es menor y se alcanza un máximo para la muestra CuCe-0.45. Con esto, se observa que el promotor genera efectos positivos en términos de conversión y presenta un comportamiento asintótico a fracciones molares mayores a 0.30.

En lo que respecta a la selectividad a metanol, esta fue de un máximo de 16% a 220°C y de 2% a 280 °C, notándose que a medida que la temperatura aumentaba, este parámetro disminuía para todas las muestras, siendo consistente con la naturaleza exotérmica de la reacción. Tal como ocurrió para la conversión, la selectividad aumentó con el contenido de CeO_2 , alcanzando nuevamente un máximo para la muestra CuCe-0.45, para luego permanecer aproximadamente constante a razones mayores. En la misma línea, la muestra sin promotor generó una actividad muy baja y apenas 1% de selectividad, y prácticamente sin variaciones con la temperatura. Estos resultados demuestran que el promotor, además de mejorar la conversión de la reacción, también actúa en beneficio de la formación de metanol generando un sitio activo distinto y de mejor calidad que el presente en el catalizador Cu/SiO_2 .

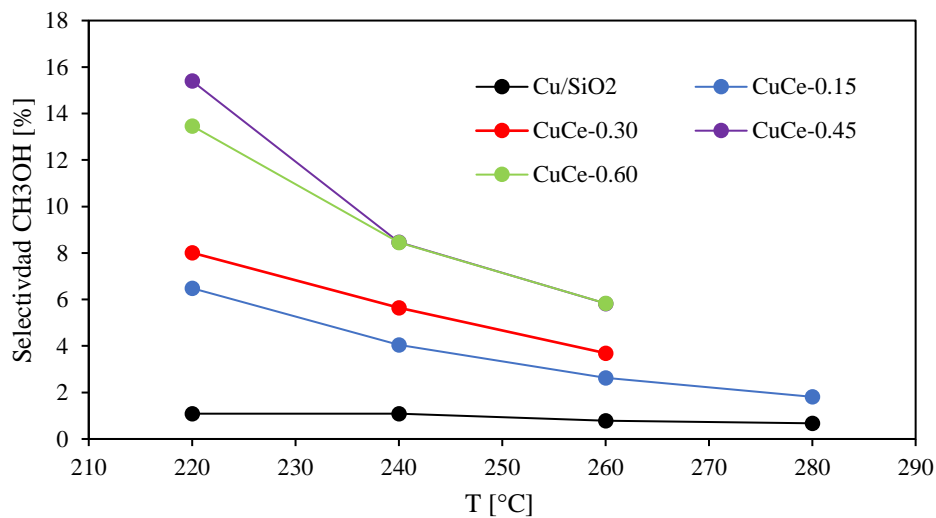


Figura 5.5: Selectividad hacia la formación de metanol en función de la temperatura

5.7. Velocidad de reacción

Luego de poner a prueba cada muestra bajo las condiciones antes especificadas (220-280°C y 8 bar), se aseguró que se alcanzaba el estado estacionario para ambas reacciones (ver figura 5.6 y sección 8.4 de Anexos) y así el cálculo de velocidad neta se realizó con el promedio de los datos de las 2 últimas horas de operación de cada temperatura.

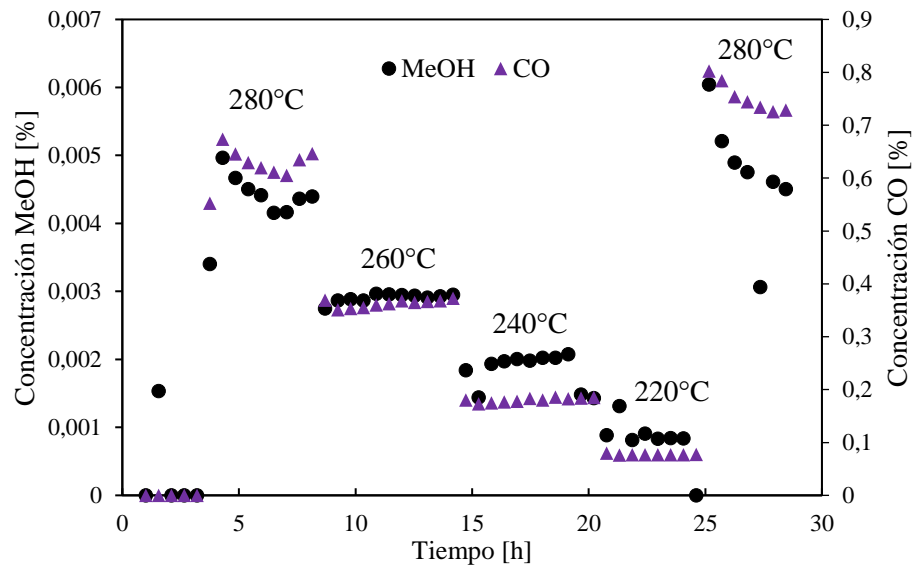


Figura 5.6: Velocidades de reacción de MeOH y CO en función del tiempo para Cu/SiO₂. P_{sistema} = 8 bar,

$$P_{H_2}/P_{CO_2} = 3:1$$

Con los resultados obtenidos se realizaron gráficos tipo Arrhenius, presentes en las figuras 5.7 y 5.8 para la reacción de metanol y monóxido de carbono, respectivamente. De estas, se puede notar que, a medida que aumenta la temperatura, la velocidad de formación de ambas especies aumenta, notándose mayores cambios para la formación de CO. En cuanto al efecto del promotor, se evidencia un aumento importante en la actividad hacia metanol de casi 2 órdenes de magnitud desde el primer agregado de cerio y luego un aumento menor para fracciones molares sobre 0.45, concordando con el comportamiento asintótico observado para la conversión y selectividad. Además, se evidencia el efecto esperado a partir del análisis TPR, sobre una mejor actividad por parte de las muestras con un mayor consumo de H₂.

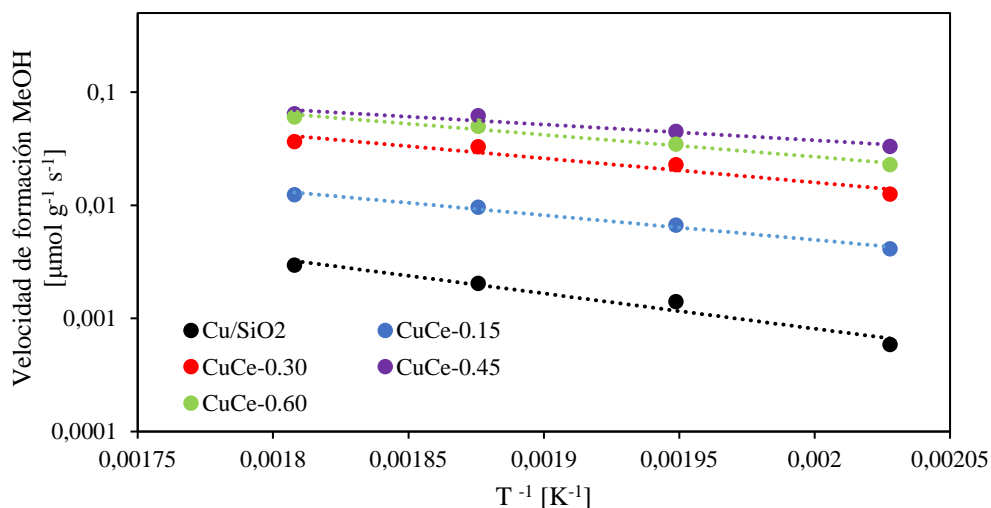


Figura 5.7: Velocidad de reacción de metanol

Para la formación de CO, la promoción con el óxido de cerio aumentó su velocidad en cerca de un orden de magnitud con un cambio apreciable desde la muestra CuCe-0.30 para luego permanecer aproximadamente constante a fracciones molares mayores. En base a esto, se puede asumir que la mejora en la selectividad hacia metanol se produce por un aumento en la actividad hacia éste, en vez de una disminución de la actividad hacia CO. Aun así, no está claro si el efecto se produce por la aparición de nuevos sitios más activos o por una mayor cantidad de estos mismos. En este sentido, el efecto de la incorporación de CeO₂ sobre las energías aparentes de formación de metanol y CO debería contribuir a aclarar esta duda.

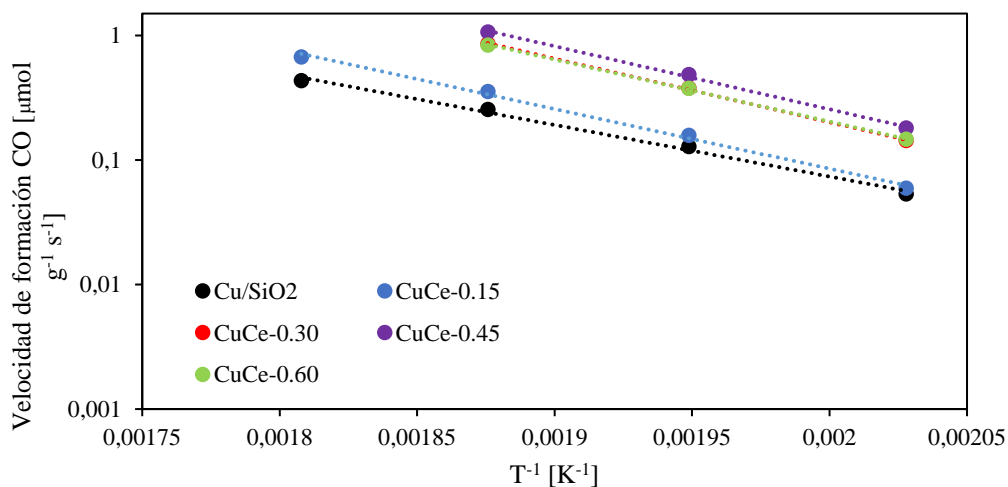


Figura 5.8: Velocidad de reacción de CO

Mediante regresión lineal en los gráficos de velocidad tipo Arrhenius, se cuantificó la energía de activación aparente de ambas reacciones, obteniéndose que para la formación de metanol los valores varían desde 27 a 60 kJ/mol y para monóxido de carbono desde 79 a 98 kJ/mol, aproximadamente. En la figura 5.9 se puede observar que al añadir CeO_2 al catalizador, la energía de activación disminuye para metanol obteniéndose un mínimo para la muestra CuCe-0.45 y, en contraste, se observa un comportamiento aproximadamente constante en la energía de activación aparente de CO.

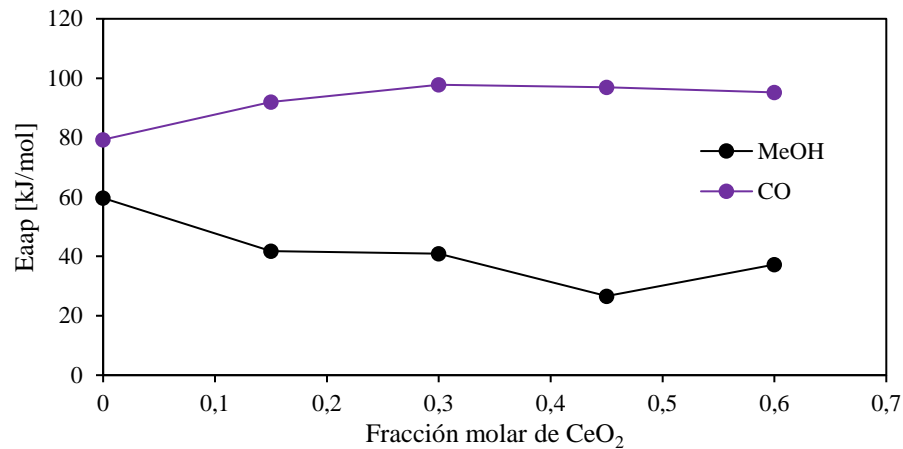


Figura 5.9: Energía de activación aparente para cada catalizador

El hecho de que la energía de activación aparente de metanol haya disminuido con el aumento del contenido de promotor y que para CO haya permanecido aproximadamente constante, sugiere que existe un nuevo tipo de sitio activo en la interfaz Cu-Ce, el cual podría ser preferente para la formación de metanol, facilitando la ruta energética y mejorando su calidad con el contenido de CeO_2 hasta una fracción molar de 0.45. Esto último explicaría el comportamiento asintótico observado en la conversión de CO_2 , la selectividad y velocidad de formación de metanol.

En la tabla 5.5, se presenta una comparación de velocidades de reacción de metanol y las respectivas energías de activación aparentes entre este trabajo y la literatura, a diferentes condiciones de operación. De esta se puede notar que la muestra CuCe-0.45 de este trabajo obtiene la menor energía de activación, indicando que el efecto sinérgico de Cu y Ce es significativo y genera sitios activos que facilitan la activación de CO_2 sobre el catalizador.

Tabla 5.5: Comparación de actividad catalítica para formación de metanol de diferentes catalizadores basados en cobre

Catalizador	Condiciones de operación [bar / °C]	Velocidad de reacción de metanol [$\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$]	Energía de activación aparente [kJ/mol]	Referencia
CuZnO/Al ₂ O ₃	30 / 230	0.60	50.2	(C. Li et al., 2014)
CuLa/SBA-15	30 / 240	1.65	62.5	(K. Chen et al., 2019)
CuCeO ₂ /TiO ₂	30 / 240	0.09	38	(Vergara, 2022)
CuCeO ₂ /TiO ₂	30 / 235	0.13	37.7	(Chang et al., 2017)
Cu/SiO ₂	30 / 235	0.08	-	
CuCeO ₂ /SiO ₂	8 / 280	0.06	26.6	Este trabajo

Anteriormente se determinó que la dispersión de las partículas de cobre aumentaba con cada agregado de óxido de cerio, sin embargo, este cambio no fue tan significativo como el aumento de las velocidades de reacción. Además, para la muestra con mayor dispersión, CuCe-0.60, la velocidad de formación de CH₃OH fue menor que la de CuCe-0.45. Por lo tanto, una mayor dispersión del metal no es el factor dominante de la reacción y se sugiere que la mejora en la actividad se debe principalmente a la aparición de los nuevos sitios activos en la interfaz metal-óxido, que favorecen principalmente la formación de metanol. Además, debido a que promueven la reacción mediante una ruta de menor energía hasta la muestra CuCe-0.45, se infiere que la razón molar Ce/Ce + Cu es también determinante en la generación de estos nuevos sitios, tal como indica Chang et al., 2017 para los catalizadores de CuCeO_xTiO₂.

6. Conclusiones

Se estudió el efecto del promotor CeO_2 sobre el catalizador Cu/SiO_2 , tanto en sus propiedades fisicoquímicas como en su actividad y rendimiento. El aumento progresivo del promotor generó incrementos en la dispersión del metal, pero este factor no se consideró dominante en la reacción, debido a que fueron leves aumentos en comparación a los importantes incrementos en la velocidad de formación del metanol. En cuanto a conversión y selectividad, estos indicadores también mejoraron a medida que se agregaba más CeO_2 , obteniendo los valores más altos a fracciones molares de 0.30 y 0.45, para luego presentar un comportamiento asintótico.

El contenido de cerio generó un aumento de casi 2 órdenes de magnitud en la velocidad de formación de metanol, hasta la muestra CuCe-0.45 , a diferencia de lo ocurrido para la formación de CO, que obtuvo un aumento de cerca de 1 orden de magnitud. Debido a esto, se propone que la mayor selectividad hacia metanol ocurre por un aumento en la actividad de los sitios que participan en su formación y no por inhibición de la rWGS. Sumado a lo anterior, la disminución de la energía de activación aparente de la formación de CH_3OH y un leve aumento en la de CO con el contenido de CeO_2 , sugiere un cambio en la ruta energética de este proceso con la incorporación del promotor, pudiendo deberse a la formación de nuevos sitios interfaciales entre Cu y Ce y a una mejor calidad de estos, por la gran interacción entre estos materiales.

Por último, se concluye que el contenido de cerio sí promueve mejor rendimiento del catalizador hacia la formación de metanol, gracias a los nuevos sitios existentes y se sugiere que una cantidad entre un 7 a un 13 wt. % podría ser óptima para maximizar la selectividad hacia metanol y la velocidad de reacción directa. En función de profundizar y aclarar los efectos observados, se propone realizar más experimentos de caracterización y análisis como XPS y *operando*-DRIFTS. De esta forma se podrían conocer las especies presentes en la superficie del catalizador, sus estados de oxidación y el comportamiento de estas durante la reacción.

7. Referencias

- Águila, G., Gracia, F., & Araya, P. (2008). CuO and CeO₂ catalysts supported on Al₂O₃, ZrO₂, and SiO₂ in the oxidation of CO at low temperature. *Applied Catalysis A: General*, 343(1–2), 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.03.015>
- Álvarez, A., Bansode, A., Urakawa, A., Bavykina, A. V., Wezendonk, T. A., Makkee, M., Gascon, J., & Kapteijn, F. (2017). Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO₂ Hydrogenation Processes. In *Chemical Reviews* (Vol. 117, Issue 14, pp. 9804–9838). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00816>
- 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 CH₃OH synthesis from CO₂. *Catalysis Communications*, 54, 50–54. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.05.014>
- Bian, Z., Zhong, W., Yu, Y., Jiang, B., & Kawi, S. (2020). Cu/SiO₂ derived from copper phyllosilicate for low-temperature water-gas shift reaction: Role of Cu⁺ sites. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(51), 27078–27088. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.054>
- Chang, K., Wang, T., & Chen, J. G. (2017). Hydrogenation of CO₂ to methanol over CuCeTiO_x catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 206, 704–711. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.076>
- Chen, A., Yu, X., Zhou, Y., Miao, S., Li, Y., Kuld, S., Sehested, J., Liu, J., Aoki, T., Hong, S., Camellone, M. F., Fabris, S., Ning, J., Jin, C., Yang, C., Nefedov, A., Wöll, C., Wang, Y., & Shen, W. (2019). Structure of the catalytically active copper–ceria interfacial perimeter. *Nature Catalysis*, 2(4), 334–341. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0226-6>
- Chen, K., Fang, H., Wu, S., Liu, X., Zheng, J., Zhou, S., Duan, X., Zhuang, Y., Chi Edman Tsang, S., & Yuan, Y. (2019). CO₂ hydrogenation to methanol over Cu catalysts supported on La-modified SBA-15: The crucial role of Cu–LaO_x interfaces. *Applied Catalysis B: Environmental*, 251, 119–129. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.03.059>

- Chorkendorff, I., & Niemantsverdriet, J. W. (2003). *Industrial catalysis : optimizing catalysts and processes*. Wiley-VCH.
- Fisher, I. A., Chul Woo Ñ, H., & Bell, A. T. (1996). Effects of zirconia promotion on the activity of Cu/SiO₂ for methanol synthesis from CO/H₂ and CO₂/H₂. *Catalysis Letters*, *44*, 11–17.
- Fogler, H. (2016). *ELEMENTS OF CHEMICAL REACTION ENGINEERING* (Fifth Edition).
- Fornero, E. L., Sanguineti, P. B., Chiavassa, D. L., Bonivardi, A. L., & Baltanás, M. A. (2013). Performance of ternary Cu-Ga₂O₃-ZrO₂ catalysts in the synthesis of methanol using CO₂-rich gas mixtures. *Catalysis Today*, *213*, 163–170. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.03.012>
- Graaf, G. H., & Winkelman, J. G. M. (2016). Chemical Equilibria in Methanol Synthesis Including the Water-Gas Shift Reaction: A Critical Reassessment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *55*(20), 5854–5864. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00815>
- Graciani, J., Mudiyansele, K., Xu, F., Baber, A. E., Evans, J., Senanayake, S. D., Stacchiola, D. J., Liu, P., Hrbek, J., Fernández Sanz, J., & Rodríguez, J. A. (2014). Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO₂. *Science*, *345*(6196), 546–550. <https://doi.org/10.1126/science.1253057>
- Hu, X., Zhao, C., Guan, Q., Hu, X., Li, W., & Chen, J. (2019). Selective hydrogenation of CO₂ over a Ce promoted Cu-based catalyst confined by SBA-15. *Inorganic Chemistry Frontiers*, *6*(7), 1799–1812. <https://doi.org/10.1039/c9qi00397e>
- Karelovic, A., Galdames, G., Medina, J. C., Yévenes, C., Barra, Y., & Jiménez, R. (2019). Mechanism and structure sensitivity of methanol synthesis from CO₂ over SiO₂-supported Cu nanoparticles. *Journal of Catalysis*, *369*, 415–426. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.11.012>
- Li, C., Yuan, X., & Fujimoto, K. (2014). Development of highly stable catalyst for methanol synthesis from carbon dioxide. *Applied Catalysis A: General*, *469*, 306–311. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.010>
- Li, L., Mao, D., Yu, J., & Guo, X. (2015). Highly selective hydrogenation of CO₂ to methanol over CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts prepared by a surfactant-assisted co-precipitation method. *Journal of Power Sources*, *279*, 394–404. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.142>

- Lim, H. W., Park, M. J., Kang, S. H., Chae, H. J., Bae, J. W., & Jun, K. W. (2009). Modeling of the kinetics for methanol synthesis using Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ catalyst: Influence of carbon dioxide during hydrogenation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(23), 10448–10455. <https://doi.org/10.1021/ie901081f>
- Mears, D. E. (1970). Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors. In *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop* (Vol. 10, Issue 8). <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- Medina, J. C., Figueroa, M., Manrique, R., Rodríguez Pereira, J., Srinivasan, P. D., Bravo-Suárez, J. J., Baldovino Medrano, V. G., Jiménez, R., & Karelavic, A. (2017). Catalytic consequences of Ga promotion on Cu for CO₂ hydrogenation to methanol. *Catalysis Science and Technology*, 7(15), 3375–3387. <https://doi.org/10.1039/c7cy01021d>
- Meyer, J. J., Tan, P., Apfelbacher, A., Daschner, R., & Hornung, A. (2016). Modeling of a Methanol Synthesis Reactor for Storage of Renewable Energy and Conversion of CO₂ - Comparison of Two Kinetic Models. *Chemical Engineering and Technology*, 39(2), 233–245. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500084>
- Mo, L., Saw, E. T., Kathiraser, Y., Ang, M. L., & Kawi, S. (2018). Preparation of highly dispersed Cu/SiO₂ doped with CeO₂ and its application for high temperature water gas shift reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(33), 15891–15897. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.135>
- Raudaskoski, R., Niemelä, M. V., & Keiski, R. L. (2007). The effect of ageing time on co-precipitated Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts used in methanol synthesis from CO₂ and H₂. *Topics in Catalysis*, 45(1–4), 57–60. <https://doi.org/10.1007/s11244-007-0240-9>
- Saeidi, S., Najari, S., Hessel, V., Wilson, K., Keil, F. J., Concepción, P., Suib, S. L., & Rodrigues, A. E. (2021). Recent advances in CO₂ hydrogenation to value-added products — Current challenges and future directions. In *Progress in Energy and Combustion Science* (Vol. 85). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100905>
- Senanayake, S. D., Ramírez, P. J., Waluyo, I., Kundu, S., Mudiyanse, K., Liu, Z., Liu, Z., Axnanda, S., Stacchiola, D. J., Evans, J., & Rodriguez, J. A. (2016). Hydrogenation of CO₂ to Methanol on CeO_x/Cu(111) and ZnO/Cu(111) Catalysts: Role of the Metal-Oxide Interface and Importance

- of Ce³⁺ Sites. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(3), 1778–1784.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12012>
- 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* (Vol. 162, pp. 103–110). Elsevier Inc.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)80896-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)80896-7)
- Tang, X., Zhang, B., Li, Y., Xu, Y., Xin, Q., & Shen, W. (2005). CuO/CeO₂ catalysts: Redox features and catalytic behaviors. *Applied Catalysis A: General*, 288(1–2), 116–125.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.04.024>
- Tiscornia, I. S., Lacoste, A. M., Gómez, L. E., & Boix, A. V. (2020). CuO–CeO₂/SiO₂ coating on ceramic monolith: Effect of the nature of the catalyst support on CO preferential oxidation in a H₂-rich stream. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(11), 6636–6650.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.126>
- Vannice, M. Albert. (2005). *Kinetics of catalytic reactions*. Springer.
- Vergara, T. (2022). *ESTUDIO CINÉTICO DE LA SINTESIS DE METANOL SOBRE CATALIZADORES DE COBRE*. Universidad de Concepción.
- Vergara, T., Gómez, D., Lacerda de Oliveira Campos, B., Herrera Delgado, K., Concepción, P., Jiménez, R., & Karelavic, A. (2023). Combined role of Ce promotion and TiO₂ support improves CO₂ hydrogenation to methanol on Cu catalysts: Interplay between structure and kinetics. *Journal of Catalysis*, 426, 200–213. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.07.017>
- Wang, W., Wang, S., Ma, X., & Gong, J. (2011a). Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3703–3727.
<https://doi.org/10.1039/c1cs15008a>
- Wang, W., Wang, S., Ma, X., & Gong, J. (2011b). Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3703–3727.
<https://doi.org/10.1039/c1cs15008a>

- Wei, J., & Iglesia, E. (2004). Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. *Journal of Catalysis*, 224(2), 370–383. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.032>
- Yang, H., Gao, P., Zhang, C., Zhong, L., Li, X., Wang, S., Wang, H., Wei, W., & Sun, Y. (2016). Core-shell structured Cu@m-SiO₂ and Cu/ZnO@m-SiO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *Catalysis Communications*, 84, 56–60. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.06.010>
- Ye, C. L., Guo, C. L., & Zhang, J. L. (2016). Highly active and stable CeO₂-SiO₂ supported Cu catalysts for the hydrogenation of methyl acetate to ethanol. *Fuel Processing Technology*, 143, 219–224. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.12.003>
- Zhang, Y., Zheng, N., Wang, K., Zhang, S., & Wu, J. (2013). Effect of copper nanoparticles dispersion on catalytic performance of Cu/SiO₂ catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol. *Journal of Nanomaterials*, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/629375>
- Zhu, J., Ciolca, D., Liu, L., Parastaev, A., Kosinov, N., & Hensen, E. J. M. (2021). Flame Synthesis of Cu/ZnO-CeO₂ Catalysts: Synergistic Metal-Support Interactions Promote CH₃OH Selectivity in CO₂ Hydrogenation. *ACS Catalysis*, 11(8), 4880–4892. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c00131>
- Zhu, J., Su, Y., Chai, J., Muravev, V., Kosinov, N., & Hensen, E. J. M. (2020). Mechanism and Nature of Active Sites for Methanol Synthesis from CO/CO₂ on Cu/CeO₂. *ACS Catalysis*, 10(19), 11532–11544. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02909>

8. Anexos

8.1. Parámetros para expresión de equilibrio

Tabla 8.1: Parámetros de la ecuación de la constante de equilibrio (Graaf and Winkelman, 2016)

	$a_1 (\cdot 10^4)$	$a_2 (\cdot 10^2)$	$a_3 (\cdot 10^{-2})$	$a_4 (\cdot 10^{-6})$	$a_5 (\cdot 10^{-9})$	$a_6 (\cdot 10^{-12})$	$a_7 (\cdot 10)$
K_{p1}	7.44140	1.8926	3.2443	7.0432	-5.605	1.0344	-6.4464
K_{p2}	-3.94121	-0.54152	-5.5642	25.760	-7.6594	1.0161	1.8429

8.2. Cálculo de difusividad efectiva

Para cuantificar el criterio de Weisz-Prater es necesario utilizar la difusividad efectiva del gas y según (Vannice, 2005), cuando el diámetro de partícula es muy pequeño en comparación a la ruta principal libre, λ , esta puede obtenerse de la siguiente manera:

$$D_e = \frac{\bar{v}d_p}{3} \quad (24)$$

Donde \bar{v} es la velocidad promedio de las moléculas de la especie en estudio y se calcula con la siguiente expresión:

$$\bar{v} = \left(\frac{8 \cdot k_B \cdot T}{\pi \cdot m} \right)^{1/2} \quad (25)$$

Aquí, k_B es la constante de Boltzmann y m la masa molecular del gas expresada en amu. Con todo esto, se calculó \bar{v} y D_e para la muestra CuCe-0.60, a cada temperatura de reacción.

8.3. Cálculos cinéticos

A continuación, se muestran los cálculos empleados para transformar los datos obtenidos del cromatógrafo desde concentraciones porcentuales a flujos volumétrico (F_i) considerando un flujo volumétrico total de 20 mL/min.

$$F_i = \frac{[Conc. \%]_i}{100} \cdot \frac{20 \text{ mL/min}}{60 \text{ s}} \quad (26)$$

Luego, el flujo molar se obtuvo mediante la ley de gases ideales, asumiendo un comportamiento ideal a temperatura ambiente, presión atmosférica y con $R = 0.082 \text{ atm L (mol K)}^{-1}$.

$$\dot{n}_i = \frac{F_i}{R \cdot T_{amb} \cdot 1000 \text{ mL/L}} \quad (27)$$

Con estos datos se pudo aplicar la ecuación (23) para obtener la velocidad de reacción a cada temperatura aplicada.

Posterior a esto, se calcularon las fracciones molares de los compuestos para poder calcular la conversión de CO_2 . Por estequiometría se tiene lo siguiente:



Donde a y b se obtienen mediante la ecuación (24) para los flujos volumétricos de entrada de CO_2 y H_2 de 5 y 15 mL/min, respectivamente. Entonces,

- $a = \dot{n}_{\text{CO}_2} = 3.47 \cdot 10^{-6} \text{ mol/s}$
- $b = \dot{n}_{\text{H}_2} = 1.04 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s}$

Y para el flujo volumétrico total inicial de 20 mL/min se tiene que, por ley gases ideales, el flujo molar será $\dot{n}_{t,in} = 1.39 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s}$. Así, las expresiones para determinar los flujos y fracciones molares de los compuestos serán:

$$\dot{n}_{\text{CO}_2} = a - x - y \quad \dot{n}_{\text{H}_2} = b - 3x - y \quad \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = x + y \quad y_i = \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{t,in}} \quad (28)$$

8.4. Estados estacionarios

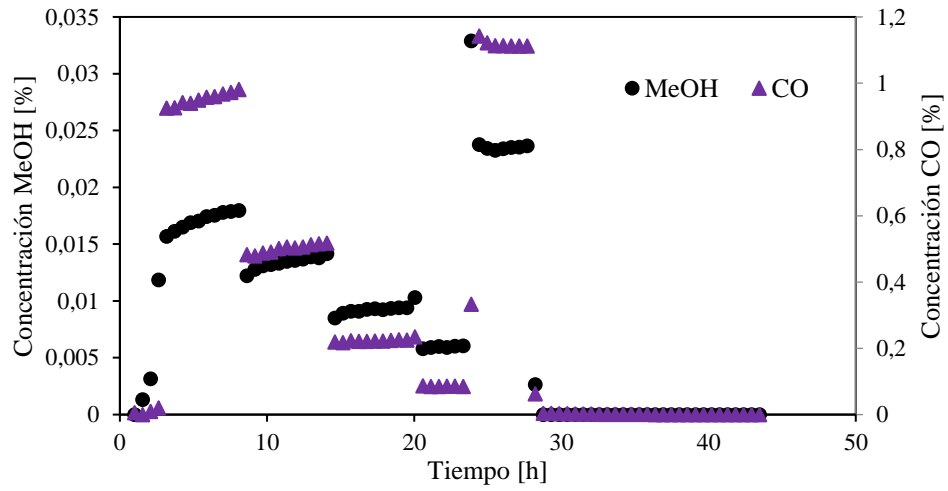


Figura 8.1: Velocidades de reacción de MeOH y CO en función del tiempo para CuCeO_x/SiO₂-0.15

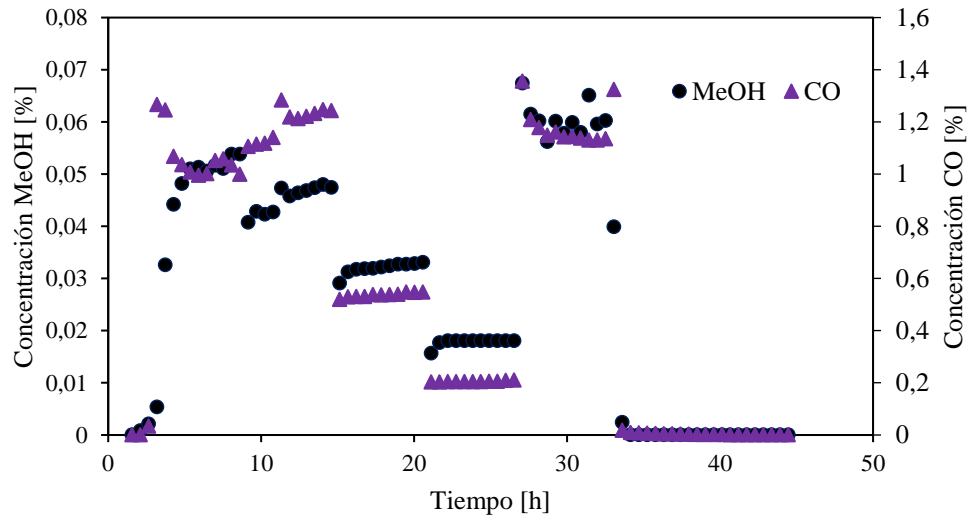


Figura 8.2: Velocidades de reacción de MeOH y CO en función del tiempo para CuCeO_x/SiO₂-0.30

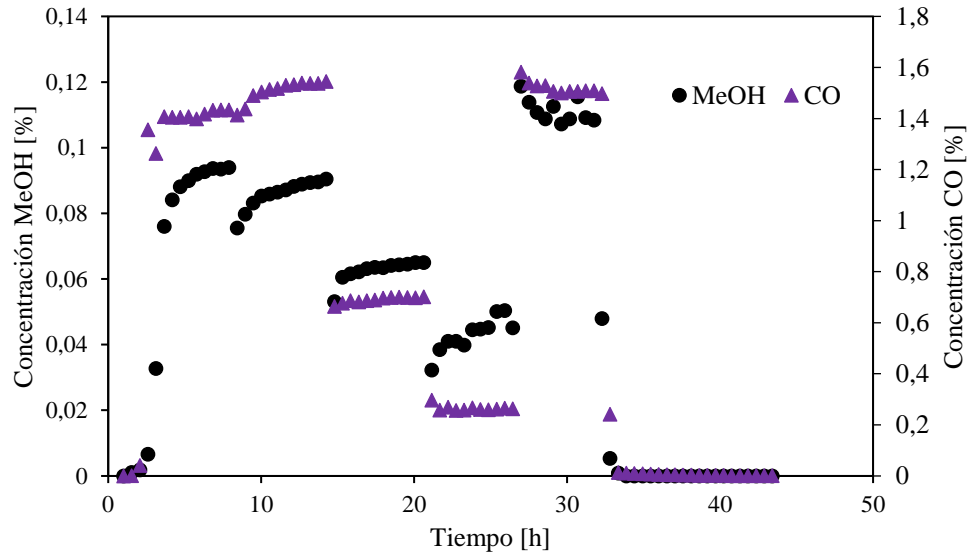


Figura 8.3: Velocidades de reacción de MeOH y CO en función del tiempo para CuCeOx/SiO₂-0.45

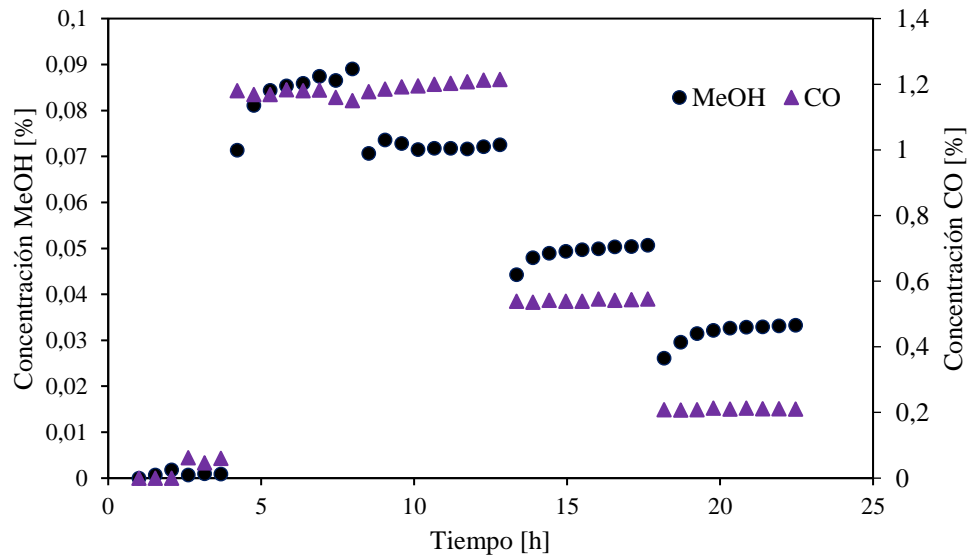


Figura 8.4: Velocidades de reacción de MeOH y CO en función del tiempo para CuCeOx/SiO₂-0.60

8.5. Imágenes TEM

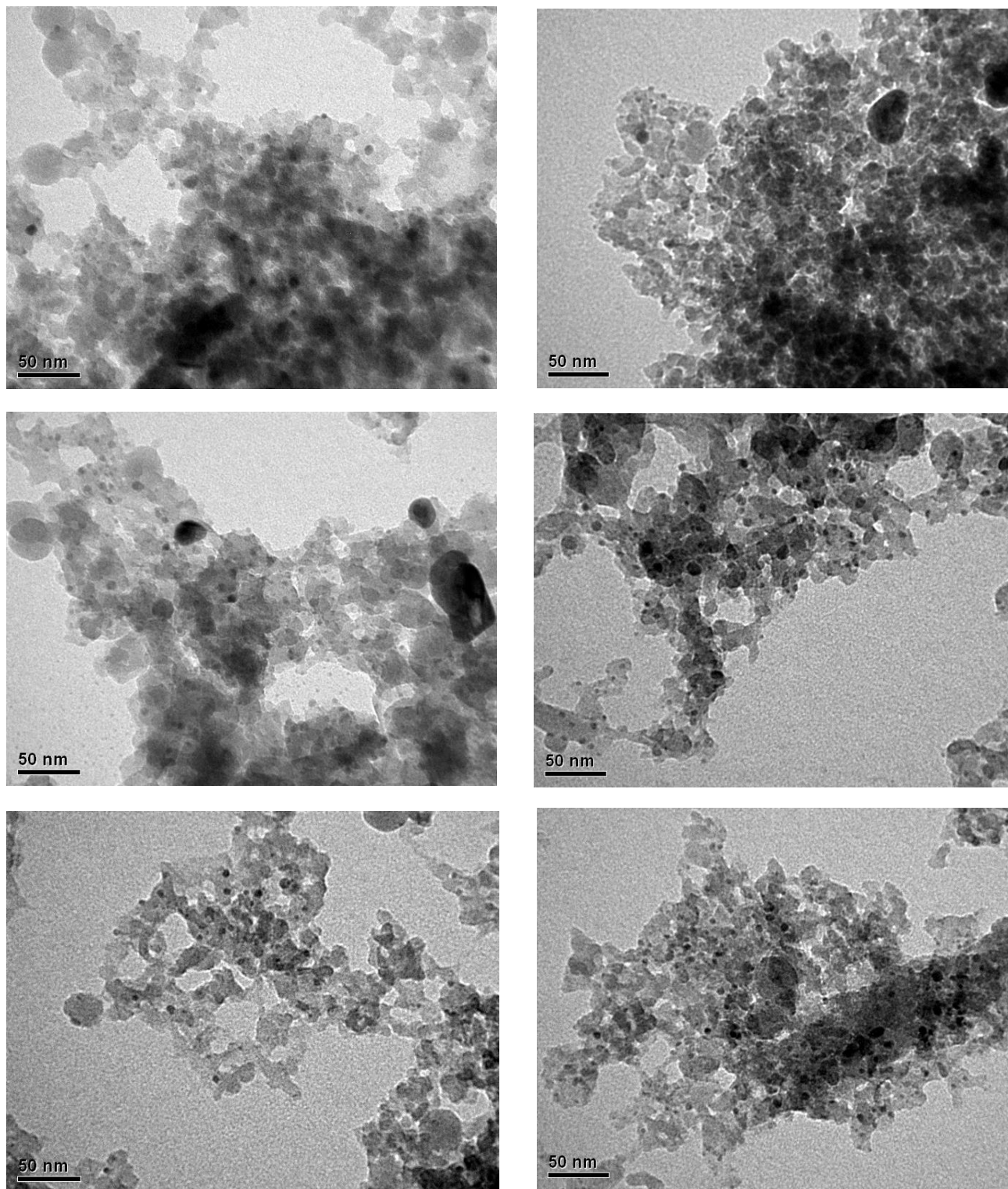


Figura 8.5: Imágenes TEM muestra Cu/SiO₂

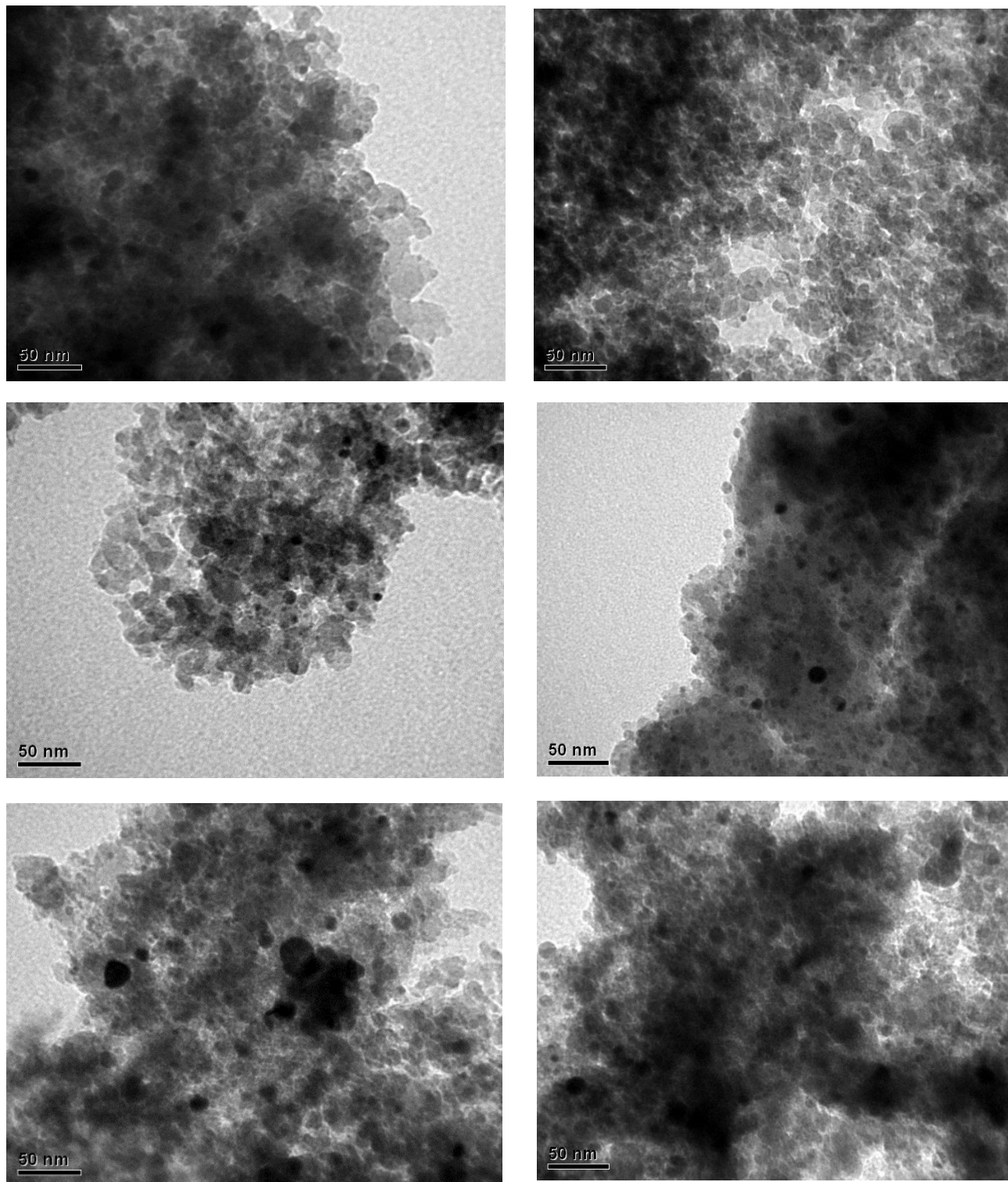


Figura 8.6: Imágenes TEM muestra CuCeOx/SiO₂-0.15

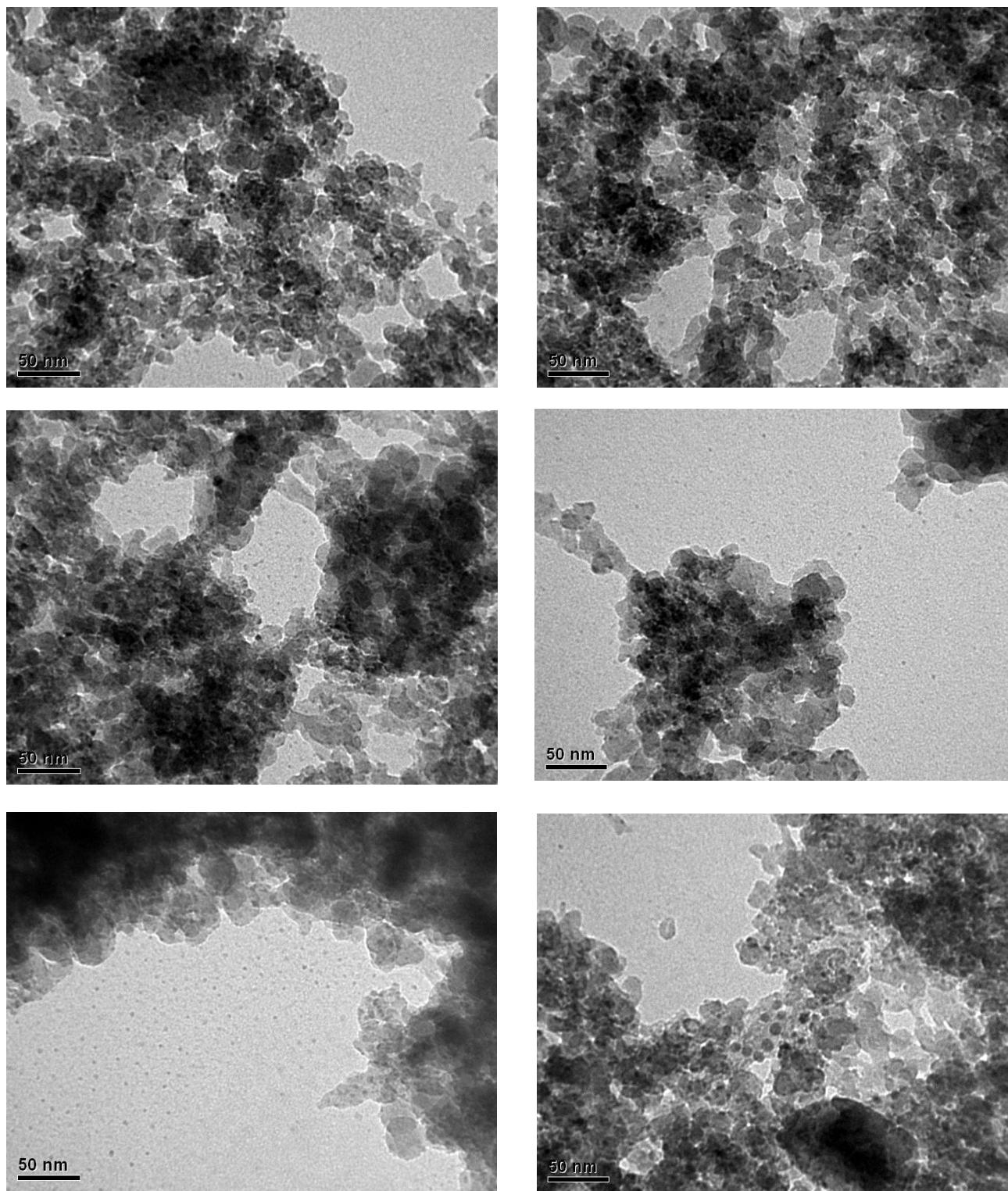


Figura 8.7: Imágenes TEM muestra CuCeOx/SiO₂-0.30

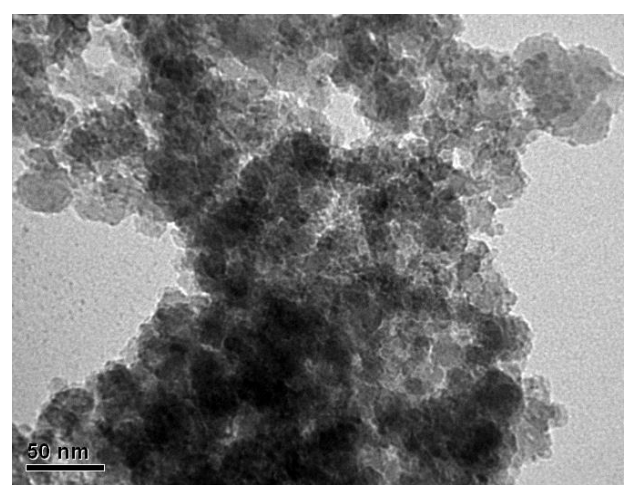
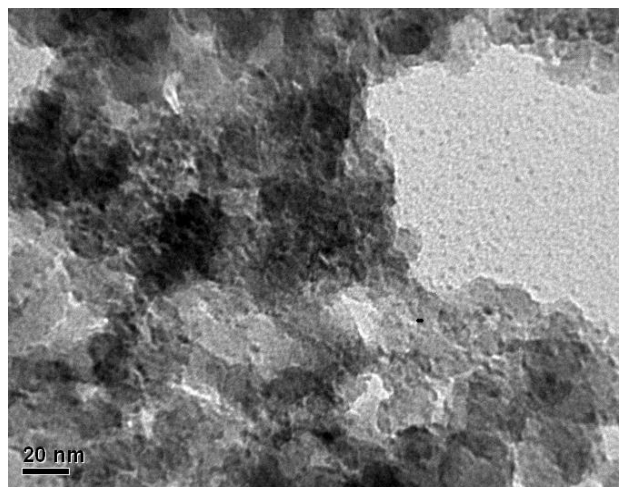
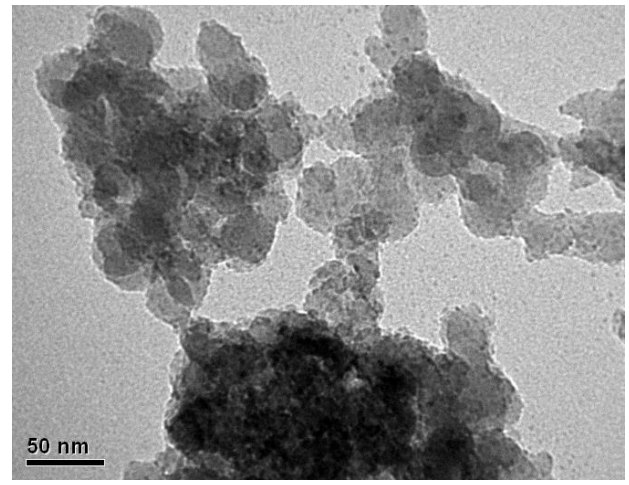
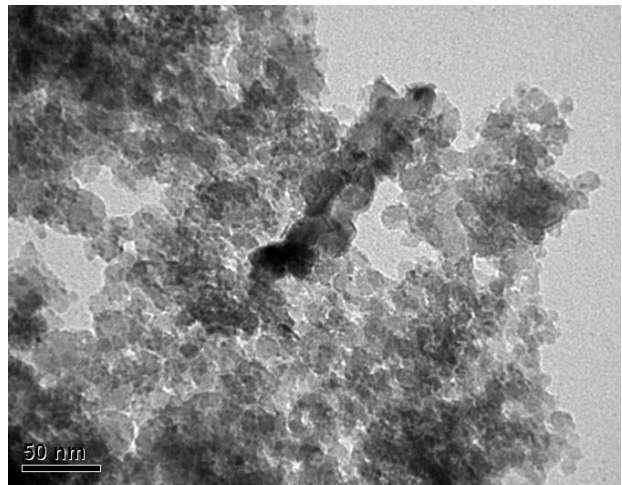
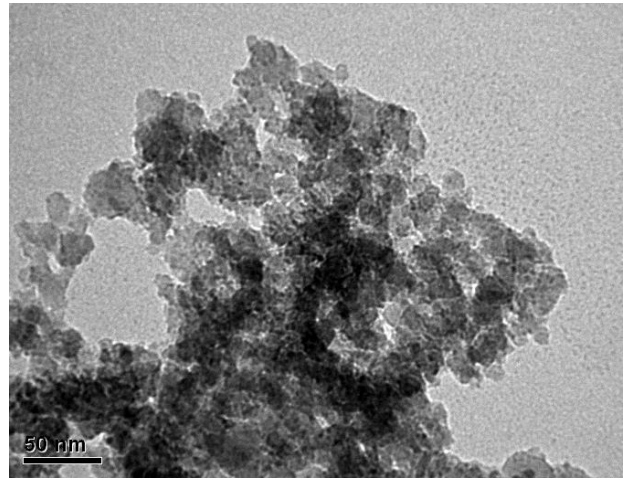
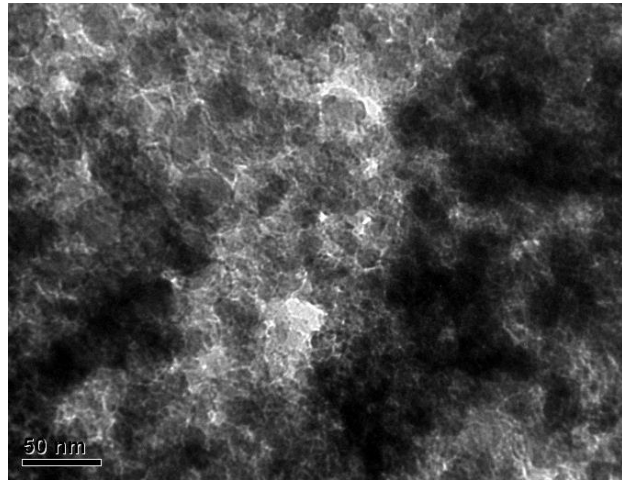


Figura 8.8: Imágenes TEM muestra CuCeOx/SiO₂-0.45

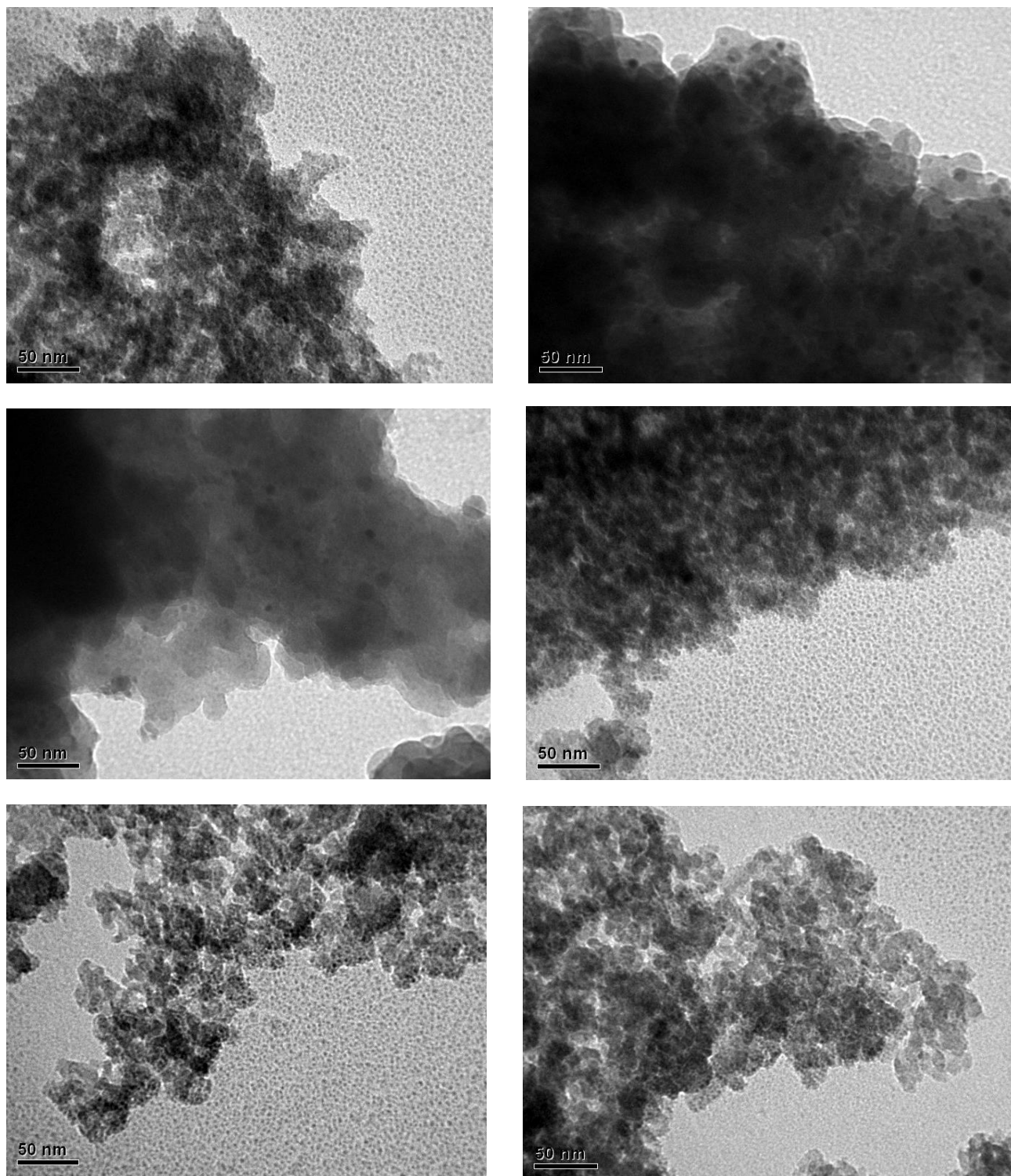


Figura 8.9: Imágenes TEM muestra CuCeOx/SiO₂-0.60

8.6. Distribución del tamaño de partícula

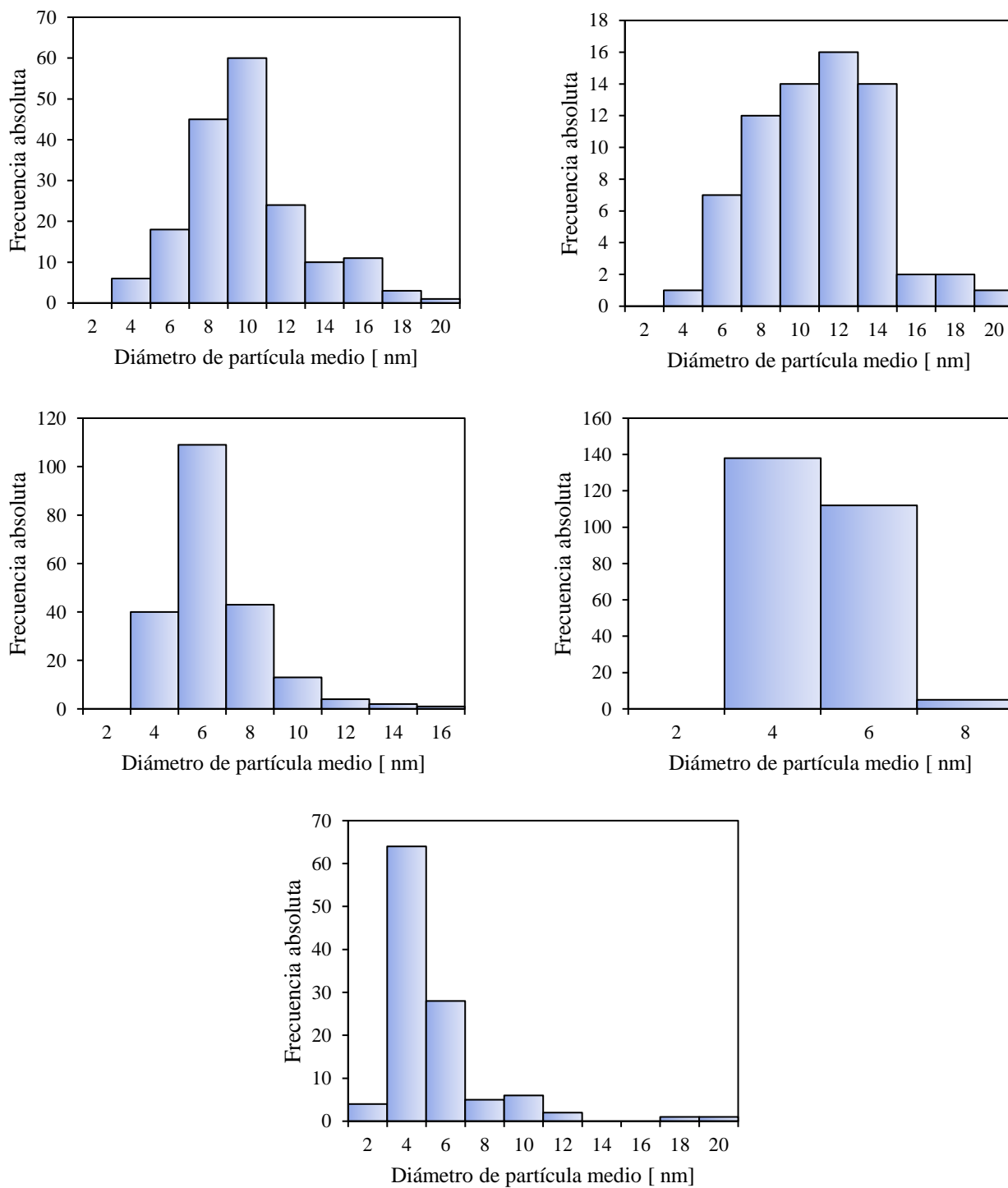


Figura 8.10: Distribución del tamaño de partícula de los catalizadores