



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO INGENIERÍA QUÍMICA



Estudio cinético de la hidrogenación de CO_2 para la producción de metanol sobre catalizadores Cu/ZrO_2

POR

Pablo Francisco Pérez Arriagada

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

Profesor Guía

Dr. Alejandro Karelavic Burotto

Profesor Comisión

Dr. Romel Jiménez Concepción

Agosto 2025

Concepción, Región del Biobío, Chile

©2025 Pablo Francisco Pérez Arriagada

©2025 Pablo Francisco Pérez Arriagada. Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento de parte de la Agencia Nacional de Desarrollo e Innovación (ANID-Chile) mediante los proyectos FONDECYT regular 1251031 y Anillo de Tecnología ACT24005.

Por otra parte, a todo el equipo del laboratorio CarboCat. Verónica e Ignacia que desde el minuto uno me ayudaron en procedimientos del laboratorio. A Bastián que me ayudó y guió en la utilización de equipos de reacción química. Al profesor Alejandro por su disponibilidad y disposición a la discusión de resultados, a la respuesta de interrogantes en todo momento. A Francisco Villagra que a punta de conversaciones apuntaló mis dudas del momento y compartió su conocimiento adquirido al pasar de los años sin tapujos y en honor a la investigación.

A mi familia, que la obtención de mi título universitario es reflejo del esfuerzo familiar que existe desde mis abuelos para el crecimiento personal de sus integrantes y el desarrollo en paz, felicidad y comunidad de cada uno de sus descendientes que refleja el lema universitario “por el desarrollo libre del espíritu”.

El camino de crecer es uno, y es cuestionar. Es como la vida: nace de una pregunta.

Resumen

La hidrogenación de dióxido de carbono a metanol es una vía prometedora para valorizar CO_2 y contribuir a la transición energética. El metanol es un compuesto ampliamente demandado en la industria química, utilizado en la producción de plásticos, adhesivos, combustibles y como vector para moléculas de mayor valor agregado. Su síntesis actual se basa en gas de síntesis fósil y en el uso del catalizador comercial $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, el cual, si bien presenta buena actividad inicial, muestra limitaciones en estabilidad y selectividad bajo condiciones de operación ricas en CO_2 .

En este contexto, catalizadores como Cu/ZrO_2 han demostrado buena actividad y estabilidad. No obstante, el efecto de la carga metálica de cobre sobre el mecanismo de reacción y la cinética superficial no está completamente dilucidado. En particular, se han evidenciado diferencias en la estructura de los sitios activos a altas y bajas cargas de cobre, sin una predicción clara desde el punto de vista cinético.

En este estudio se analizó desde un punto de vista cinético la hidrogenación de CO_2 a metanol sobre catalizadores Cu/ZrO_2 con dos cargas metálicas distintas (1% y 15% en peso de Cu), con el objetivo de evaluar cómo la estructura del metal activo afecta el mecanismo de reacción. Ambos catalizadores fueron modelados mediante un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood, considerando al formiato bidentado como especie superficial dominante. Se ajustaron modelos cinéticos específicos para cada catalizador mediante la minimización del error definido por mínimos cuadrados de las velocidades directas de formación de CO y MeOH, validando las rutas propuestas y permitiendo comparar cuantitativamente su comportamiento.

Los resultados evidencian que la formación de MeOH y CO ocurre en el mismo sitio activo para ambos catalizadores, presentando diferencias en el balance de sitios y en la sensibilidad al agua. En $\text{Cu/ZrO}_2\text{-15}$ se observa inhibición selectiva por H_2O sobre la formación de metanol, mayor participación de H_2 en el paso cinéticamente relevante y una especie precursora de OH distinta a la de $\text{Cu/ZrO}_2\text{-1}$, lo que indica un cambio en el mecanismo de reacción entre ambos sistemas.

Finalmente, estas diferencias mecanísticas son atribuibles a efectos estructurales inducidos por la carga metálica. Los perfiles de TPR mostraron que $\text{Cu/ZrO}_2\text{-15}$ posee una mayor reducibilidad a menores temperaturas, lo que sugiere un cambio en la interfaz Cu– ZrO_2 bajo condiciones de reacción. Este cambio en la actividad facilitaría la disociación en la molécula OH a partir de un intermediario menos hidrogenado para el catalizador $\text{Cu/ZrO}_2\text{-15}$ con respecto al catalizador $\text{Cu/ZrO}_2\text{-1}$.

Abstract

The hydrogenation of carbon dioxide to methanol is a promising route for CO₂ valorization and contributes to the energy transition. Methanol is a highly demanded compound in the chemical industry, used in the production of plastics, adhesives, fuels, and as a vector for higher value-added molecules. Its current synthesis relies on fossil-based syngas and the commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst, which, despite its good initial activity, exhibits limitations in stability and selectivity under CO₂-rich conditions.

In this context, Cu/ZrO₂ catalysts have shown good activity and stability. However, the effect of copper loading on the reaction mechanism and surface kinetics is not yet fully understood. In particular, structural differences in the active sites have been reported at high and low copper loadings, without a clear kinetic prediction.

In this study, the CO₂ hydrogenation to methanol was analyzed from a kinetic perspective over Cu/ZrO₂ catalysts with two different metal loadings (1 wt% and 15 wt% Cu), with the aim of evaluating how the structure of the active metal influences the reaction mechanism. Both catalysts were modeled through a Langmuir–Hinshelwood mechanism, considering bidentate formate as the dominant surface species. Kinetic models specific to each catalyst were fitted by minimizing the least-squares defined error of the direct formation rates of CO and MeOH, validating the proposed pathways and enabling a quantitative comparison of their kinetic behavior.

The results show that MeOH and CO formation occurs at the same type of active site for both catalysts, but with differences in site balance and water sensitivity. For Cu/ZrO₂-15, a selective inhibition of water on methanol formation was observed, along with a greater involvement of H₂ in the kinetically relevant step and a different OH precursor species compared to Cu/ZrO₂-1, indicating a change in the reaction mechanism between the two systems.

Finally, these mechanistic differences are attributable to structural effects induced by the metal loading. The TPR profiles showed that Cu/ZrO₂-15 exhibits greater reducibility at lower temperatures, suggesting a change at the Cu–ZrO₂ interface under reaction conditions. This change in activity would facilitate the dissociation within the OH molecule from a less hydrogenated intermediate in the Cu/ZrO₂-15 catalyst compared to the Cu/ZrO₂-1 catalyst.

Índice

1	Introducción	1
2	Objetivos	5
2.1	Objetivo general	5
2.2	Objetivos específicos.....	5
3	Metodología	6
3.1	Síntesis de catalizadores.....	6
3.2	Caracterización por XRD	7
3.3	Caracterización por TPR	7
3.4	Mediciones y ensayos cinéticos	7
3.4.1	Ensayos para determinar energías aparentes de activación.....	8
3.4.2	Ensayos para determinar dependencia cinética de las presiones parciales de reactivos. .	9
3.5	Tratamiento de datos cinéticos	11
3.5.1	Determinación energías aparentes de activación.....	12
3.5.2	Determinación de la dependencia de presiones parciales de reactivos para formación de productos	12
3.6	Ajuste de datos cinéticos	13
4	Resultados y discusión	15
4.1	XRD catalizadores Cu/ZrO ₂	15
4.2	TPR catalizadores Cu/ZrO ₂	15
4.3	Gráficos tipo Arrhenius y energías de activación en catalizadores Cu/ZrO ₂	16
4.4	Pruebas cinéticas catalizador Cu/ZrO ₂ – 15% cobre.....	17
4.4.1	Pruebas cinéticas presión constante de hidrógeno	18
4.4.2	Pruebas cinéticas presión constante de CO ₂	21
4.4.3	Pruebas para determinar efecto de productos.....	23
4.5	Pruebas cinéticas catalizador Cu/ZrO ₂ – 1.	25
4.5.1	Pruebas cinéticas presión constante de hidrógeno	25

4.5.2	Pruebas cinéticas presión constante de CO ₂	27
4.5.3	Pruebas para determinar efecto de productos.....	29
4.6	Discusión de resultados	30
4.6.1	Formación de monóxido de carbono	30
4.6.2	Especies hidrogenadas involucradas en la formación de metanol	32
4.6.3	Rol de la especie OH.....	32
4.6.4	Expresiones cinéticas para formación de metanol y monóxido de carbono	35
4.7	Ajuste datos cinéticos.....	36
5	Conclusiones	38
6	Bibliografía.....	39
7	Anexos.....	42
7.1	Síntesis de catalizadores.....	42
7.2	Determinación formula conversión de CO ₂	43
7.3	Cálculo de la cercanía al equilibrio	45
7.4	Efectos de la transferencia de masa y de calor.....	46
7.4.1	Efectos difusivos de la transferencia de masa.....	46
7.4.2	Efectos de la transferencia de calor.....	47
7.5	Conversión de CO ₂ de mediciones cinéticas.....	49
7.6	Mecanismos de reacción propuestos	50
7.6.1	Mecanismos de reacción catalizador Cu/ZrO ₂ -15.....	50
7.6.1.1	Mecanismo de un solo sitio activo	50
7.6.1.2	Mecanismos de dos sitios activos.....	53
7.6.2	Mecanismos de reacción catalizador Cu/ZrO ₂ -1	56
7.6.2.1	Mecanismo de un sitio activo.....	56
7.7	Balances de sitios de los mecanismos propuestos.....	58
7.7.1	Balance de sitios mecanismo de reacción catalizador Cu/ZrO ₂ -15.....	58
7.7.2	Balance de sitios mecanismo de reacción Cu/ZrO ₂ -1	61
7.8	Reproducción experimentos	63

7.8.1	Catalizador Cu/ZrO ₂ -15	63
7.8.2	Catalizador Cu/ZrO ₂ -1	65
7.9	Códigos de ajuste en Matlab para modelos cinéticos.....	67
7.9.1	Código de ajuste catalizador Cu/ZrO ₂ -15	67
7.9.2	Código de ajuste catalizador Cu/ZrO ₂ -1	69

Índice de tablas

Tabla 3-1 Resumen experimentos realizados presión parcial de CO ₂ constante.	9
Tabla 3-2 Resumen experimentos realizados presión parcial de H ₂ constante.	10
Tabla 3-3 Resumen experimentos realizados variando flujo de alimentación.	10
Tabla 3-4. Resumen experimentos realizados con presión de CO ₂ constante.	10
Tabla 4-1. Energías aparentes de activación formación de MeOH Y CO en catalizadores CuZrO ₂ -15 y (b) CuZrO ₂ -1	17
Tabla 4-2. Ordenes aparentes para la formación de MeOH y CO con respecto a CO ₂ para catalizador CuZrO ₂ -15.	19
Tabla 4-3. Ordenes aparentes para la formación de MeOH y CO con respecto a H ₂	22
Tabla 4-4. Ordenes aparentes para la formación de MeOH y CO con respecto a CO ₂ para catalizador CuZrO ₂ -1.	26
Tabla 4-5. Ordenes aparentes para la formación de MeOH y CO con respecto a H ₂ para catalizador CuZrO ₂ -1.	29
Tabla 4-6. Valores numéricos parámetros cinéticos catalizadores Cu/ZrO ₂ -15 y Cu/ZrO ₂ -1.	36
Tabla 4-7. Error medio porcentual ajuste cinético para catalizadores Cu/ZrO ₂ -15 y Cu/ZrO ₂ -1.	36
Tabla 7-1. Masas utilizadas para la síntesis de catalizadores Cu/ZrO ₂	43
Tabla 7-2. Tabla estequiométrica para la formación de metanol	43
Tabla 7-3. Tabla estequiométrica para la formación de monóxido de carbono	43
Tabla 7-4. Factores de calibración cromatógrafo de gases SRI 8610C.	44
Tabla 7-5. Parámetros ajustados por Graff para la obtención de la constante de equilibrio.	45
Tabla 7-6. Conversiones máximas y mínimas de CO ₂ en ensayos cinéticos para determinar dependencia de reactivos a 230°C.	49
Tabla 7-7. Parámetros cinéticos ajustados para catalizadores Cu/ZrO ₂ -15 y Cu/ZrO ₂ -1 con sus respectivos intervalos de confianza.	66

Índice de Figuras

Figura 3-1. Ilustración sistema de reacción para realizar mediciones cinéticas.....	8
Figura 3-2. Ilustración primeras mediciones cinéticas.....	9
Figura 4-1. Gráficas XRD catalizadores CuZrO ₂ -1 y CuZrO ₂ -15, posterior a su calcinación.....	15
Figura 4-2. Gráficas TPR catalizadores CuZrO ₂ -1 y CuZrO ₂ -15.	16
Figura 4-3. Gráficos tipo arrhenius catalizadores (a) CuZrO ₂ -15 y (b) CuZrO ₂ -1. Condiciones de reacción: T= [250 190]°C, P=8bar, 20 mL/min y CO ₂ :H ₂ =1:3.....	17
Figura 4-4. Velocidad de formación de MeOH y CO con presión constante de hidrógeno (a)1 bar (b) 3,5 bar (c) 6 bar y variación en presión de CO ₂ para catalizador CuZrO ₂ -15.....	18
Figura 4-5. Velocidades de formación de MeOH y CO con presión constante de dióxido de carbono (a) 0,75 bar (b) 2 bar (c) 4,5 bar y variando presión de H ₂ para catalizador CuZrO ₂ -15..	22
Figura 4-6. (a)Velocidades de formación de MeOH y CO variando flujo volumétrico y (b) velocidad de formación de MeOH multiplicado por la presión de agua variando flujo volumétrico para catalizador CuZrO ₂ -15.	24
Figura 4-7. Velocidad de formación de MeOH y CO con presión constante de hidrógeno (a)1 bar (b) 3,5 bar (c) 6 bar y variación en presión de CO ₂ para catalizador CuZrO ₂ -1.....	26
Figura 4-8. Velocidades de formación de MeOH y CO con presión constante de dióxido de carbono (a) 0,75 bar (b) 2 bar (c) 4,5 bar y variando presión de H ₂ para catalizador CuZrO ₂ -15.	28
Figura 4-9. (a)Velocidades de formación de MeOH y CO variando flujo volumétrico y (b) velocidad de formación de MeOH multiplicado por la presión de agua variando flujo volumétrico para catalizador CuZrO ₂ -1.....	29
Figura 4-10. Mecanismos posibles para la formación de monóxido de carbono.....	31
Figura 4-11. Gráfico de paridad catalizador Cu/ZrO ₂ -15 (a) Velocidad de formación metanol con modelo presentado en ecuación 4.39 (b) Velocidad de formación de monóxido de carbono con modelo presentado en ecuación 4.40.....	37
Figura 4-12. Gráfico de paridad catalizador Cu/ZrO ₂ -1 (a) Velocidad de formación de metanol con modelo presentado en ecuación 4.41 (b) Velocidad de formación de monóxido de carbono con modelo presentado en ecuación 4.42.....	37
Figura 7-1. Conversiones de CO ₂ en experimentos con variación de flujo de alimentación para catalizador (a)Cu/ZrO ₂ -15 y (b)Cu/ZrO ₂ -1.	50
Figura 7-2. Mecanismo propuesto para catalizador Cu/ZrO ₂ -15 de dos sitios activos idénticos.....	51
Figura 7-3. Mecanismo propuesto para catalizador Cu/ZrO ₂ -15 de dos sitios activos distintos.	54

Figura 7-4 Mecanismo propuesto para catalizador Cu/ZrO ₂ -1	57
Figura 7-5. Reproducción de experimentos con presión de hidrógeno constante (a)1 bar (b)3,5 bar y (c) 6 bar con modelo cinético para catalizador Cu/ZrO ₂ -15.	63
Figura 7-6. Reproducción de experimentos con presión de dióxido de carbono constante (a) bar (b) 2 bar y (c) 4,5 bar con modelo cinético para catalizador Cu/ZrO ₂ -15.	64
Figura 7-7. Reproducción de experimentos con presión de hidrógeno constante (a)1 bar (b)3,5 bar y (c) 6 bar con modelo cinético para catalizador Cu/ZrO ₂ -1	65
Figura 7-8. Reproducción de experimentos con presión de dióxido de carbono constante (a) 0,75 bar (b) 2 bar y (c) 4,5 bar con modelo cinético para catalizador Cu/ZrO ₂ -1.....	66

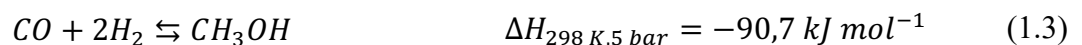
1 Introducción

El cambio climático y el calentamiento global son una realidad innegable en la actualidad [1]. Estos fenómenos plantean desafíos significativos para la humanidad, afectando aspectos críticos como la economía [2], la salud [3] y la infraestructura de las naciones [4]. Gases como el metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) y el vapor de agua (H_2O) son indispensables en la atmósfera, cumpliendo la función de absorber radiación infrarroja y crear el efecto invernadero natural que mantiene la temperatura terrestre dentro de un rango habitable [5]. Sin embargo, el aumento antropogénico de sus concentraciones ha generado un incremento anómalo en la temperatura global de la corteza terrestre de al menos $1,1^\circ\text{C}$ durante la era industrial [1]. El rol del CO_2 , reviste particular importancia: este gas ha pasado de una concentración de aproximadamente 300 ppm a 400 ppm en la atmósfera, generando un aumento de al menos $0,4^\circ\text{C}$ en ella [6].

En este contexto, se ha propuesto la captura y utilización de dióxido de carbono (CCU) como una estrategia para contrarrestar las emisiones del compuesto y generar productos de alto valor agregado [7]. Una de las tecnologías más estudiadas para transformar CO_2 es su hidrogenación mediante catálisis heterogénea, orientada a la producción de metanol (CH_3OH). Este compuesto posee una alta relevancia económica, siendo la cuarta materia prima más utilizada en la industria química [8].

Actualmente, alrededor del 40% del metanol es destinado a la síntesis de plásticos, adhesivos y otros productos químicos [8]. Por otra parte, su versatilidad lo ha posicionado como un compuesto clave para el futuro y la independencia de la producción energética basada en combustibles fósiles [9] ya que puede emplearse (i) como base para la síntesis de hidrocarburos [10], (ii) como vector prometededor para el almacenamiento y transporte de hidrógeno verde [11], y/o (iii) como combustible directo en celdas de combustible [9].

En la industria, según el Methanol Institute, aproximadamente el 90 % del metanol producido actualmente se obtiene a partir del reformado de vapor de gas natural, seguido de la hidrogenación del gas de síntesis (CO_2 , CO , H_2). La síntesis de metanol es descrita por las siguientes reacciones químicas [12].



Para el proceso, se emplea el catalizador comercial Cu/ZnO/Al₂O₃ en condiciones de operación entre 240-260°C y 50-100 bar [12]. Desde el punto de vista termodinámico, las altas presiones y bajas temperaturas favorecen las reacciones reversibles y exotérmicas (ecuación 1.1 y ecuación 1.3). En cambio, estas condiciones inhiben la reacción inversa de desplazamiento agua-gas (r-WGSR, ecuación 1.2), que compite por los reactivos generando una alta selectividad a metanol [13]. No obstante, las bajas temperaturas disminuyen tanto la velocidad de reacción como la activación de la molécula de CO₂ [14], generando un compromiso entre el equilibrio termodinámico y la cinética de la reacción.

El catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃ ha sido ampliamente estudiado, identificándose al cobre como el principal sitio activo para la formación de metanol [14]. Además, el cobre es un elemento económico y abundante, lo que lo hace adecuado para la producción a gran escala del catalizador [16]. No obstante, el catalizador comercial presenta limitaciones importantes, entre ellas: (i) desactivación por sinterización del cobre a altas temperaturas [17]; (ii) envenenamiento por agua debido a la hidrofiliidad de la alúmina; y (iii) inestabilidad estructural del ZnO durante la reacción [18]. A esto se suma su baja eficiencia en corrientes ricas en CO₂, donde el equilibrio de la r-WGS desplaza el equilibrio hacia CO, disminuyendo la selectividad hacia metanol.

Por lo tanto, desde el enfoque ingenieril, el desafío consiste en diseñar catalizadores que mejoren la actividad catalítica y la cinética de la reacción a bajas temperaturas, sin sacrificar la conversión de CO₂, la selectividad hacia metanol ni la estabilidad del catalizador frente a fenómenos como la desactivación y/o envenenamiento [19].

Una de las líneas de investigación más relevantes ha sido la modificación del sistema catalítico basado en cobre (Cu), mediante la adición de metales promotores que actúan en conjunto con el cobre, como galio [20], cerio [21] y paladio [22], con el objetivo de alterar la interacción metal-soporte, mejorar la dispersión del cobre, modificar la acidez superficial o generar nuevos sitios activos bifuncionales. En este contexto, el Cu mantiene un rol central como fase activa en la hidrogenación de CO₂ a metanol, debido no solo a su disponibilidad y bajo costo, sino también a su versatilidad en distintos entornos estructurales y su sensibilidad a factores, correlacionados pero distintos, como la dispersión metálica [23], tamaño de partícula [24] y el estado de oxidación superficial [23].

Complementariamente, otra estrategia ha sido modificar el soporte del catalizador, manteniendo al cobre como fase activa. En esta línea, se han utilizado óxidos alternativos como ZrO₂ [25], TiO₂ [26] e In₂O₃ [27], para formar catalizadores binarios. En particular, el óxido de zirconio (ZrO₂) ha generado

gran interés por su capacidad de inducir alta selectividad hacia metanol a bajas temperaturas [28][29][30], su alta estabilidad térmica [31] y su carácter hidrofóbico [32], lo que busca abordar las limitaciones presentes en el catalizador comercial actualmente utilizado.

En paralelo, diversos estudios han evidenciado que la hidrogenación de CO_2 es sensible a la estructura cristalina que adopta la zirconia [33]. En este sentido, Witoon et al. [34] demostraron que la fase amorfa presenta un área superficial significativamente mayor que las fases monoclinica y tetragonal de la zirconia. En línea con esto, Tada et al. [35] reportaron que catalizadores Cu/ZrO_2 con soporte amorfo presentan la mayor selectividad y velocidad de formación por sitio activo con respecto al resto de fases del óxido de zirconio. Además, diversos autores han propuesto que este tipo de catalizadores favorecen el efecto spillover de H_2 – o de derramamiento – desde las nanopartículas de cobre hacia la zirconia, lo que facilita la formación de especies intermedias y promueve la producción de metanol [33] [36].

En este contexto, Vergara et al. [37] estudiaron catalizadores Cu/ZrO_2 mediante caracterización estructural, cinética y espectroscopía infrarroja. Observaron que el soporte de zirconia modula la estructura y sensibilidad del cobre, identificando dos regímenes cinéticos diferenciados según la carga metálica. En particular, se reportó un cambio de comportamiento entre formulaciones con menos y más de 1 % de Cu, atribuible a variaciones en el tamaño y dispersión de las nanopartículas. Este comportamiento es consistente con lo reportado por Zhao et al. [28], quienes observaron diferencias significativas en la conversión y selectividad entre catalizadores con baja y alta carga de Cu que además presentan diferencias en la estructura electrónica del cobre.

Los mecanismos cinéticos propuestos para la síntesis de metanol en catalizadores de cobre a partir de CO_2 e H_2 suelen clasificarse en tres vías principales. La primera considera la hidrogenación sucesiva del CO [38], ya sea en un rol de intermediario o como reactivo directo. La segunda vía implica la formación de la especie carboxilo (COOH) como intermediario clave. Finalmente, una tercera vía propone al formiato (HCOO) como el principal intermediario en la formación de metanol.

Actualmente, la vía de formación a partir del intermediario formiato es la más aceptada. Diversos ensayos cinéticos basados en espectroscopía infrarroja difusa (DRIFT) han demostrado reiteradamente que el formiato es una de las especies intermedias más abundantes sobre la superficie del catalizador [39][37][21][20], mientras que múltiples estudios teóricos basados en la teoría funcional de densidad (DFT) señalan al formiato como la especie más favorable desde el punto de

vista termodinámico para adsorberse sobre superficies modelo de Cu(111) [39][41]. No obstante, Tameh et al. [42] advierten que los resultados obtenidos mediante DFT dependen fuertemente de la elección de los funcionales de intercambio-corrección (XC functionals), y pueden diferir significativamente según el modelo computacional adoptado.

Sin embargo, pese a su aceptación general, persisten controversias en torno al mecanismo detallado asociado a la ruta del formiato. Entre los aspectos debatidos se encuentra, por una parte, la forma exacta de adsorción sobre la superficie catalítica, discutiéndose principalmente si el formiato se une de manera monodentada (m-HCOO o HCOO*) [37][28][21][20], en la que sólo uno de sus átomos de oxígeno interactúa con la superficie, o si la adsorción ocurre de forma bidentada (bri-HCOO o HCOO**) [43][44][45], en la cual ambos átomos de oxígeno del formiato interactúan simultáneamente con la superficie del catalizador. Wang et al [45] señalan que la forma de adsorción del formiato en catalizadores de cobre es altamente estable en su forma bidentada frente a la forma monodentada, independiente del estado del cobre.

Por otra parte, otro punto fundamental de discusión se refiere a la localización específica del formiato en catalizadores de cobre soportado. Actualmente, no existe consenso acerca de si el formiato se adsorbe exclusivamente sobre el cobre metálico o si interactúa también con el soporte. Esto deriva en otro debate esencial: si la formación de metanol y de monóxido de carbono ocurre en sitios activos comunes [43] o en sitios diferenciados [37].

Adicionalmente, se debate también cuál es el intermediario específico que resulta de la hidrogenación del formiato durante la formación del metanol. Algunos autores, como Grabow et al [47], plantean la molécula ácido fórmico (HCOOH) como intermediario, el cual se disociaría mediante la ruptura del grupo OH. Por el contrario, otros estudios como los realizados por Zhang et al [48] sugieren a la molécula hidroximetoxilo (H₂COO) como intermediario clave, que al ser hidrogenada conduce finalmente a la disociación del OH y la formación de metanol.

En este contexto de debate abierto, y motivado por estudios como los de Vergara et al. [37], el presente trabajo propone un estudio enfocado en la cinética de la hidrogenación de dióxido de carbono para la producción de metanol, utilizando catalizadores de cobre soportados en óxido de zirconio con baja y alta carga metálica, con el fin de proponer y evaluar posibles mecanismos cinéticos bajo un enfoque Langmuir-Hinshelwood, definiendo claramente los pasos elementales asociados a la adsorción, hidrogenación y disociación de las especies intermediarias relevantes para la formación de productos.

2 Objetivos

2.1 Objetivo general

Desarrollar modelos cinéticos que describan la hidrogenación de CO_2 a metanol sobre catalizadores Cu/ZrO_2 con diferentes cargas metálicas de cobre (1% y 15%).

2.2 Objetivos específicos

- Estudiar la hidrogenación de CO_2 a metanol utilizando catalizadores Cu/ZrO_2 con 1% y 15% de carga metálica.
- Ajustar modelos cinéticos a los datos experimentales y determinar los parámetros cinéticos asociados a cada catalizador.
- Comparar el comportamiento cinético de ambos catalizadores y analizar la influencia de la carga metálica en el mecanismo de reacción.

3 Metodología

3.1 Síntesis de catalizadores

Se sintetizaron catalizadores de Cu/ZrO₂ con diferentes cargas de cobre (1% y 15% en peso) mediante el método de coprecipitación descrito por Zhao et al. [28], utilizando nitrato de cobre (II) trihidratado (Cu(NO₃)₂·3H₂O, Merck, CAS 10031-43-3, 99.5%) como fuente del metal activo, y oxinitrato de zirconio (ZrO(NO₃)₂·5H₂O, Merck, CAS 14985-18-3, 99%) como precursor del soporte. Como agente precipitante se empleó carbonato de sodio (Na₂CO₃).

Se preparó una solución A (0.03 M) disolviendo los precursores de cobre y zirconia en 200 mL de agua destilada en proporciones adecuadas para cada carga metálica. Paralelamente, se preparó una solución B (0.06 M) con el agente precipitante disuelto en igual volumen de agua.

El proceso de coprecipitación se llevó a cabo mediante la adición simultánea de las soluciones A y B, utilizando una bomba peristáltica (Cole-Parmer Masterflex L/S) a un caudal de 0,6 mL/min, sobre una tercera solución (C) de 200 mL de agua destilada mantenida a 80 °C bajo agitación constante a 350 rpm. Tras la adición, la suspensión se mantuvo a 80 °C durante 2 horas para favorecer la maduración del precipitado. Posteriormente, el sólido obtenido fue separado por centrifugación, lavado exhaustivamente con agua destilada hasta alcanzar pH neutro (≈ 7), y secado a 80 °C durante 12 horas para eliminar la humedad residual.

La etapa final de preparación del catalizador consistió en la calcinación del material. El sólido seco fue molido manualmente y sometido a tratamiento térmico en un horno mufla bajo atmósfera de aire, utilizando un programa de temperatura que incluyó una rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta alcanzar 350 °C, temperatura que se mantuvo durante 5 horas para garantizar la completa descomposición de los precursores.

Los cálculos detallados de las cantidades de reactivos utilizados para cada formulación catalítica se presentan en la sección 7.1, mientras que las masas exactas empleadas se resumen en la Tabla 7-1 del mismo inciso.

Cabe destacar que, a partir de este punto, se utilizará la nomenclatura CuZrO₂-1 para referirse al catalizador con 1% p/p de cobre, y CuZrO₂-15 para el correspondiente al 15% p/p de cobre.

3.2 Caracterización por XRD

Como parte de la caracterización estructural de los catalizadores se realizó difracción de rayos X (XRD), técnica ampliamente empleada para identificar fases cristalinas en materiales sólidos. Para este fin, se empleó un difractómetro Bruker AXS D4 Endeavor (modelo 104025-0), utilizando radiación Cu-K α monocromática, con longitud de onda de 0,15418 nm, ubicado en el Instituto de Geología Económica Aplicada de la Universidad de Concepción.

Las muestras pulverizadas fueron analizadas en un rango de ángulo 2θ entre 10° y 90° , con un paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de conteo de 0,4 s por paso. Los difractogramas obtenidos se compararon con patrones reportados en la literatura referenciados en la sección 4.1.

3.3 Caracterización por TPR

Para evaluar la reducibilidad de los catalizadores Cu/ZrO₂ en función de la temperatura bajo atmósfera reductora, se realizaron análisis de reducción programada en temperatura (TPR). Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo ChemBET TPR/TPD (Quantachrome), que permite registrar y cuantificar el consumo de hidrógeno mediante un detector de conductividad térmica (TCD), con una frecuencia de adquisición de datos cada 5 segundos. Para el catalizador con 15 % en peso de Cu se utilizaron aproximadamente 50 mg de muestra, mientras que para el catalizador con 1 % de Cu se emplearon 200 mg, con el fin de asegurar una señal adecuada.

Previo al análisis, las muestras fueron pretratadas bajo un flujo continuo de argón (30 mL/min, Ar, Air Liquide 99.999%) mediante un calentamiento controlado a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar 120°C , con el fin de desorber especies previamente adsorbidas sobre la superficie del catalizador. Posteriormente, se realizó un barrido de temperatura bajo una atmósfera reductora compuesta por una mezcla de H₂/Ar (9.94 vol % H₂, Linde), a 30 mL/min, incrementando la temperatura desde 20°C hasta 630°C con una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.4 Mediciones y ensayos cinéticos

Las mediciones cinéticas se realizaron siguiendo el mismo procedimiento para cada uno de los catalizadores (1% y 15% de cobre). Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de lecho empacado de acero inoxidable, con un diámetro interno de 7 mm y una carga de 100 mg y 335 mg de catalizador entre dos capas de lana de cuarzo para aquel con 15% y 1% de carga, respectivamente. Cabe destacar que, previo a la carga del catalizador en el reactor, estos se tamizaron para obtener un diámetro de partícula entre 150 y 250 micrómetros.

La Figura 3-1 ilustra el sistema experimental de reacción empleado para las mediciones y ensayos cinéticos. Este sistema posee cuatro controladores de flujo de gases modelo KOFLOC 8500, con un rango de medición de 0 a 50 mL/min, destinados para el control de flujos de CO₂ (99,9995%, Airgas), H₂ (99,999%, Linde), N₂ (99,999%, Linde) y CO (10,24% CO/He, Linde). Por otra parte, el control de temperatura se realiza mediante un horno eléctrico acoplado a una termocupla tipo K, que mide la temperatura en la pared externa del reactor, en la zona donde se encuentra el lecho catalítico. A partir de esta medición, un controlador regula el suministro de calor del horno para mantener la temperatura deseada durante la reacción.

Durante todos los ensayos, la presión del sistema se mantuvo constante en 8 bar absolutos mediante una válvula reguladora de contrapresión (backpressure regulator, marca Equilibar). El sistema cuenta además con un cromatógrafo de gases (modelo SRI 8610C), equipado con tres detectores: un detector de ionización de llama (FID), un FID acoplado a un metanador (FIDm) y un detector de conductividad térmica (TCD). Estos permiten realizar análisis de la corriente de salida a intervalos de 29 minutos.

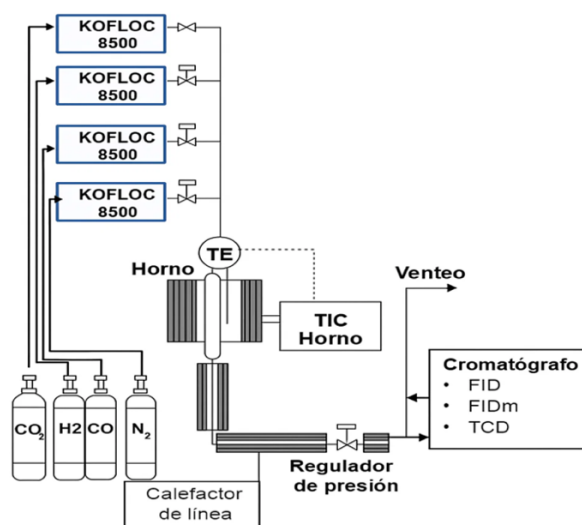


Figura 3-1. Ilustración sistema de reacción para realizar mediciones cinéticas.

Cabe destacar, que los detectores del cromatógrafo de gases miden productos y reactivos de reacción a la salida del sistema a condición ambiente – presión atmosférica y temperatura de 20°C – y están calibrados para cada compuesto objetivo. Los factores de calibración se encuentran en la sección 7.2, más específicamente en la Tabla 7-4.

3.4.1 Ensayos para determinar energías aparentes de activación

Las primeras mediciones cinéticas fueron efectuadas para determinar las energías aparentes de activación para la formación de metanol y monóxido de carbono. Previo a la reacción, se llevó a cabo

la reducción del catalizador, la cual consistió en mantener el sólido durante una hora a 250 °C y 1 bar, con un flujo de 50 mL/min de H₂; utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

A continuación, se llevó a cabo la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono a una presión de 8 bar, utilizando una mezcla gaseosa con una razón molar H₂:CO₂ de 3:1 y un flujo total de 20 mL/min. La reacción se evaluó a distintas temperaturas (250 °C, 230 °C, 210 °C y 190 °C), manteniendo cada condición durante 4 horas. En la Figura 3-2 se ilustra el procedimiento realizado.

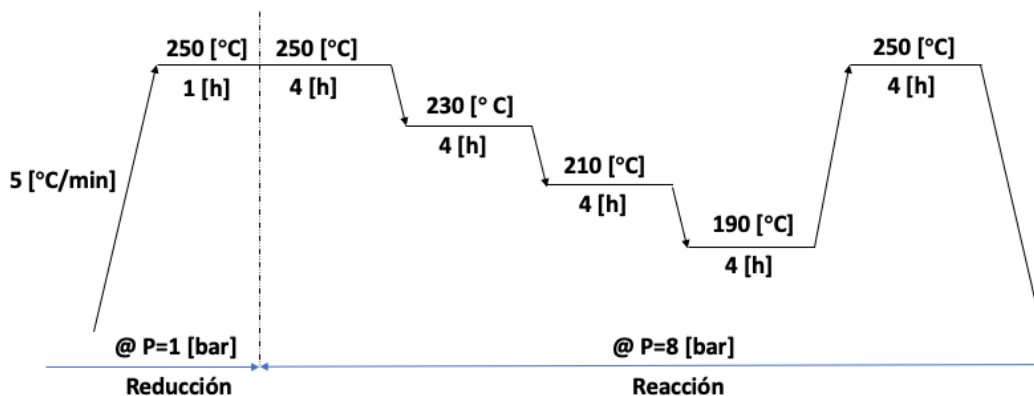


Figura 3-2. Ilustración primeras mediciones cinéticas.

3.4.2 Ensayos para determinar dependencia cinética de las presiones parciales de reactivos.

Las siguientes pruebas cinéticas se componen de un total de 39 condiciones para cada catalizador (Cu/ZrO₂-15 y Cu/ZrO₂-1). El conjunto de mediciones cinéticas se llevó a cabo a una temperatura fija de 230 °C y una presión total de 8 bar, variando la presión parcial de los reactivos. Cabe destacar que, para mantener una presión total constante de 8 bar en todas las condiciones de reacción y con presiones parciales constantes según fuera el caso, se requirió suplementar el sistema de reacción con nitrógeno gaseoso (N₂).

En una primera serie de ensayos, se mantuvo constante la presión parcial de CO₂ a tres condiciones distintas (0,75, 2 y 4,5 bar), mientras se variaba la presión parcial de H₂. Estos experimentos se resumen en la Tabla 3-1.

Tabla 3-1 Resumen experimentos realizados presión parcial de CO₂ constante.

Número de mediciones	Presión parcial CO ₂ (bar)	Rango variación presión H ₂ (bar)
[1-7]	0,75	[0,5 - 7]
[8-14]	2	[0,5 - 6]
[15-21]	4,5	[0,5 - 3,5]

En una segunda serie de experimentos, se procedió de manera inversa, manteniendo constante la presión parcial de H_2 en 1, 3,5 y 6 bar, variando la presión parcial de CO_2 . Estos experimentos son resumidos en la Tabla 3-2.

Tabla 3-2 Resumen experimentos realizados presión parcial de H_2 constante.

Número de mediciones	Presión parcial H_2 (bar)	Rango variación presión CO_2 (bar)
[22-27]	1	[1 - 6]
[28-33]	3,5	[0,75 - 4,5]
[34-39]	6	[0,75 - 2]

Posteriormente, se realizaron nuevas pruebas cinéticas que, al igual que las descritas en la sección 3.4.1, emplearon una mezcla gaseosa con una razón molar $H_2:CO_2$ de 3:1 con una presión total de 8 bar absolutos y una temperatura fija de 230 °C. Sin embargo, en este caso se varió el flujo total de alimentación con el objetivo de modificar tanto la velocidad espacial como la conversión de CO_2 a lo largo del reactor. Estas condiciones se resumen en la Tabla 3-3.

Tabla 3-3 Resumen experimentos realizados variando flujo de alimentación.

Número de medición	Flujo total H_2 (mL/min)	Flujo total CO_2 (mL/min)	Flujo total (mL/min)
40	2,5	7,5	10
41	5	15	20
42	7,5	22,5	30
43	10	30	40
44	12,5	37,5	50
45	15	45	60

Finalmente, las últimas pruebas y mediciones cinéticas son exclusivas para el catalizador Cu/ZrO_2 -1 para notar en un mayor rango el efecto de la presión de hidrógeno a una presión constante de dióxido de carbono (2 bar), las cuales son resumidas en la Tabla 3-4.

Tabla 3-4. Resumen experimentos realizados con presión de CO_2 constante.

Número de mediciones	Presión parcial CO_2 (bar)	Rango variación presión H_2 (bar)
[46 - 56]	2	[0,5 - 5]

3.5 Tratamiento de datos cinéticos

Para el tratamiento de datos cinéticos y su posterior estudio, se calcularon los parámetros característicos de las reacciones químicas, entre ellos: La selectividad hacia metanol, la conversión de CO₂, y las velocidades directas de formación de metanol (CH₃OH) y monóxido de carbono (CO) considerando en el cálculo la cercanía al equilibrio termodinámico y descartando las posibles limitaciones de transporte. La conversión es calculada a través de las mediciones de las fracciones molares de los productos de la reacción, tal que:

$$X_{CO_2} = \frac{y_{CO,p} + y_{MeOH,p}}{y_{CO_2,o} \cdot (1 + 2 \cdot y_{MeOH,p})} \quad (3.1)$$

Fórmula derivada de un balance de materia, determinado en la sección 7.2, donde “y” simboliza la fracción molar de un compuesto y los subíndices “p” y “o”, corresponden a las mediciones de productos la salida del reactor y la entrada de reactivos al sistema, respectivamente. Para el cálculo de las velocidades directas de formación de metanol y/o monóxido de carbono y de la selectividad de la reacción hacia la producción de metanol se consideró que el reactor puede ser modelado como un reactor perfectamente agitado (reactor diferencial) y se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$r_{n,i} = \frac{F_{i,p} - F_{i,o}}{W} \quad (3.2)$$

$$r_{d,i} = \frac{r_{n,i}}{1 - \eta_{rx,i}} \quad (3.3)$$

$$S_{MeOH} = \frac{r_{d,MeOH}}{r_{d,MeOH} + r_{d,CO}} \quad (3.4)$$

Donde,

$r_{d,i}$: Corresponde a la velocidad directa de formación del producto “i” (MeOH y/o CO) tomando el valor $r_{d,CO}$ o $r_{d,MeOH}$.

$r_{n,i}$: Velocidad neta de formación de productos.

η_{rx} : La cercanía al equilibrio termodinámico de la reacción “i” cuya metodología de cálculo se encuentra en la sección 7.3 del presente informe.

F_i : Flujo molar del producto “i”.

W_{cat} : Cantidad de masa de catalizador en el lecho.

3.5.1 Determinación energías aparentes de activación

Con el fin de determinar las energías aparentes de reacción ($E_{app,i}$), se utilizó la ecuación empírica de Arrhenius que describe la dependencia de la constante de velocidad de una reacción química (k_i) con la temperatura (T), tal que:

$$k = a_i \cdot e^{\frac{E_{app,i}}{RT}} \quad (3.5)$$

Además, se cumple que la velocidad directa de formación de un producto “i”, queda determinada por

$$\ln(r_{d,i}) = \ln(k) + \alpha \ln(P_{H_2}) + \beta \ln(P_{CO_2}) = \left(\ln(a_i) - \frac{E_{app,i}}{RT} \right) + \alpha \ln(P_{H_2}) + \beta \ln(P_{CO_2}) \quad (3.6)$$

Manteniendo constantes las presiones parciales de hidrógeno (H_2) y de dióxido de carbono (CO_2):

$$\ln(r_{d,i}) \propto \ln(a_i) - \frac{E_{app,i}}{RT} \quad (3.7)$$

Las cuales al graficar versus el inverso de la temperatura y aplicando la función exponencial a ambos lados de la ecuación, queda determinado que:

$$r_{d,i} \propto a_i \cdot e^{\frac{E_{app,i}}{RT}} \quad (3.8)$$

Donde, “R” es la constante de los gases ideales y “ a_i ” es una constante para cada reacción. Finalmente, la energía aparente de cada reacción se determina a través del ajuste exponencial de los datos de velocidad directa de formación versus el inverso de la temperatura de medición.

3.5.2 Determinación de la dependencia de presiones parciales de reactivos para formación de productos

Tal como queda determinado en la ecuación 3.6:

$$\ln(r_{d,i}) = \ln(k) + \alpha \ln(P_{H_2}) + \beta \ln(P_{CO_2}) \quad (3.9)$$

Asumiendo que la constante, $\ln(k)$, es invariable para todas las condiciones de reacción llevadas a cabo a la misma temperatura, al variar una sola presión de reactivos y manteniendo constante la otra en el rango de variación, por ejemplo; variando la presión de dióxido de carbono, la ecuación 3.6 y aplicando una función exponencial a ambos lados de la ecuación, se obtiene:

$$r_{d,i} = k \cdot \alpha \cdot P_{H_2} \cdot P_{CO_2}^\beta \quad (3.10)$$

Con la multiplicación de términos constantes, $k \cdot \alpha \cdot P_{H_2}$ definida como otra constante; α_I , la ecuación toma la forma

$$r_{d,i} = \alpha_1 \cdot P_{CO_2}^\beta \quad (3.11)$$

Por lo tanto, graficando la variación de la presión de CO₂ contra la velocidad directa de formación de un producto “i”, se determina la dependencia de $r_{d,i}$ con la P_{CO_2} a través del ajuste a una ecuación potencial. Análogamente, variando solo la presión de hidrógeno, se puede determinar la dependencia de la velocidad de formación de un producto con respecto a P_{H_2} .

$$r_{d,i} = \beta_1 \cdot P_{H_2}^\alpha \quad (3.12)$$

3.6 Ajuste de datos cinéticos

El ajuste de datos experimentales de reacción a una expresión cinética para cada producto se realizó considerando un reactor isotérmico, isobárico y diferencial, debido a que la conversión de CO₂ (reactivo limitante) es menor al 10% [49]; lo cual asume que, al interior del reactor para cada medición, no existen gradientes significativos de concentración. La velocidad directa de formación de un producto “i” es descrita según la siguiente ecuación:

$$r_{d,i} = \frac{F_{i,p} - F_{i,o}}{W_{cat}} \cdot \frac{1}{1 - \eta_{rx,i}} \quad (3.13)$$

Cabe destacar, que experimentalmente se obtienen los flujos de reacción a la salida del reactor tal como se explicó en la sección 3.4. Dado el contexto, se considera el cálculo de la velocidad directa de la velocidad de formación de productos, a través de un modelo cinético, tal que

$$r_{d,MeOH,modelo} = f(k_{MeOH}, P_{H_2}, P_{CO_2}, \theta^n(x, P_i), P_i) \quad (3.14)$$

$$r_{d,CO,modelo} = f(k_{CO}, P_{H_2}, P_{CO_2}, \theta^n(x, P_i), P_i) \quad (3.15)$$

Donde K_{MeOH} , y K_{CO} corresponden a las constantes aparentes de velocidad para la formación de MeOH y CO, respectivamente. Estas constantes integran tanto la constante de velocidad del paso cinéticamente relevante (RDS, por sus siglas en inglés), como los equilibrios asociados a etapas previas, tales como adsorciones o reacciones elementales anteriores.. El vector x , agrupa las constantes de adsorción de especies involucradas en el balance de sitios expresado como θ^n , siendo n el exponente asociado a la cantidad de sitios involucrados en el paso cinéticamente relevante. Las presiones parciales P_i corresponden a cualquier reactivo o producto que participe en dicho balance o en el mecanismo de reacción.

$$Error(x, k_{MeOH}, k_{CO}) = \left(\frac{r_{d,MeOH,modelo} - r_{d,MeOH}}{r_{d,MeOH}} \right)^2 + \left(\frac{r_{d,CO,modelo} - r_{d,CO}}{r_{d,CO}} \right)^2 \quad (3.16)$$

Para poder ajustar los datos cinéticos se debe minimizar la función error definida en la ecuación 3.16. Esta minimización se realizó a través del programa Matlab®, ajustando los parámetros cinéticos k_{MeOH} , k_{CO} y aquellos que contenga el vector x con el fin de obtener la mejor concordancia entre las velocidades predichas y experimentales.

Adicionalmente, para evaluar la calidad del ajuste se calcula el error medio porcentual absoluto (MAPE, por sus siglas en inglés), definido como:

$$MAPE = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{r_{d,i,modelo} - r_{d,i}}{r_{d,i}} \right| \quad (3.17)$$

Donde N es el número total de datos. Esta métrica permite cuantificar, en términos porcentuales, el desvío promedio entre los datos experimentales y el modelo ajustado. Determinados los parámetros ajustables, se procedió a calcular los intervalos de confianza del 95 % para cada uno de ellos con el objetivo de cuantificar la incertidumbre asociada al ajuste. Este cálculo se basa en el desarrollo de la matriz de covarianza de los parámetros, obtenida a partir del jacobiano de los residuos evaluado en el punto óptimo del ajuste. Los límites inferior y superior del intervalo de confianza para cada parámetro p_j se determinaron mediante:

$$p_j \pm t_{(1-\frac{\alpha_{est}}{2}, n-k)} \cdot SE_j \quad (3.18)$$

donde SE_j es el error estándar del parámetro j , calculado como la raíz cuadrada del valor correspondiente en la diagonal de la matriz de covarianza, n es el número de observaciones, k es el número de parámetros ajustados, y t es el valor crítico de la distribución t de Student. Este enfoque permite evaluar la precisión y significancia estadística de cada parámetro ajustado, garantizando que el modelo propuesto no solo se adecúe a los datos experimentales, sino que sea estadísticamente robusto.

4 Resultados y discusión

A continuación, se presentan los resultados de caracterización estructural y de reducibilidad obtenidos para ambos catalizadores Cu/ZrO₂ con 1% y 15% en peso de cobre. Posteriormente, se exponen los resultados de las primeras pruebas cinéticas, representadas mediante gráficas tipo Arrhenius, las cuales permiten estimar las energías aparentes de activación para la formación de metanol y de monóxido de carbono. En secciones posteriores (4.4 y 4.5), se presentan y detallan los resultados de las mediciones cinéticas individuales para cada catalizador, para finalmente proceder a la discusión comparativa de resultados en el inciso 4.6.

4.1 XRD catalizadores Cu/ZrO₂

En la Figura 4-1 se ilustran los difractogramas de rayos X obtenidos para los catalizadores CuZrO₂-15 y CuZrO₂-1, junto con las posiciones de referencia correspondientes a cobre metálico y a las fases tetragonal y monoclinica del óxido de zirconio [50]. No se observaron coincidencias entre los patrones experimentales y los picos característicos de las fases tetragonal o monoclinica de la zirconia. Este comportamiento ha sido reportado previamente por Zhao et al. [28] y Tada et al. [35] para catalizadores Cu/ZrO₂, indicando que el soporte se encuentra predominantemente en fase amorfa.

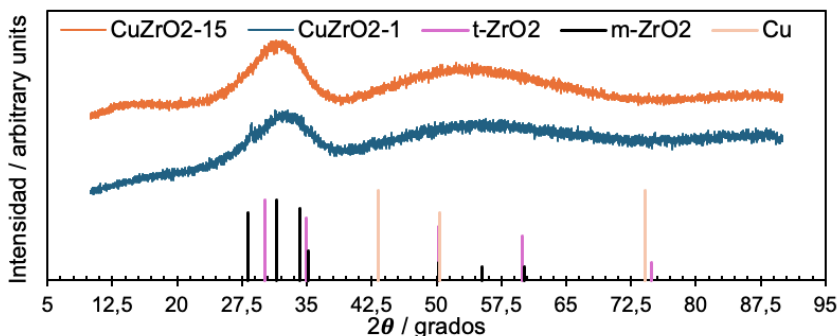


Figura 4-1. Gráficas XRD catalizadores CuZrO₂-1 y CuZrO₂-15, posterior a su calcinación.

Tampoco se detectaron picos atribuibles a CuO, lo que sugiere la ausencia de esta fase en forma cristalina. Cabe destacar que la zirconia amorfa, se caracteriza por la presencia de una banda ancha difusa ('broad hump') en los difractogramas, lo cual concuerda con patrones experimentales y simulaciones computacionales reportadas en la literatura [50], confirmando la naturaleza amorfa del soporte.

4.2 TPR catalizadores Cu/ZrO₂

En la Figura 4-2 se presentan los gráficos de temperatura programada de reducción. Se observa que la reducción del catalizador Cu/ZrO₂-1 ocurre a una mayor temperatura (≈ 350 °C) con respecto al

catalizador Cu/ZrO₂-15 (≈ 200 °C). Dentro de las posibles causas, en literatura se asocia que, a bajas cargas de precursor, este genera fuertes interacciones con el soporte del catalizador, provocando este aumento en la temperatura de reducción del metal precursor.

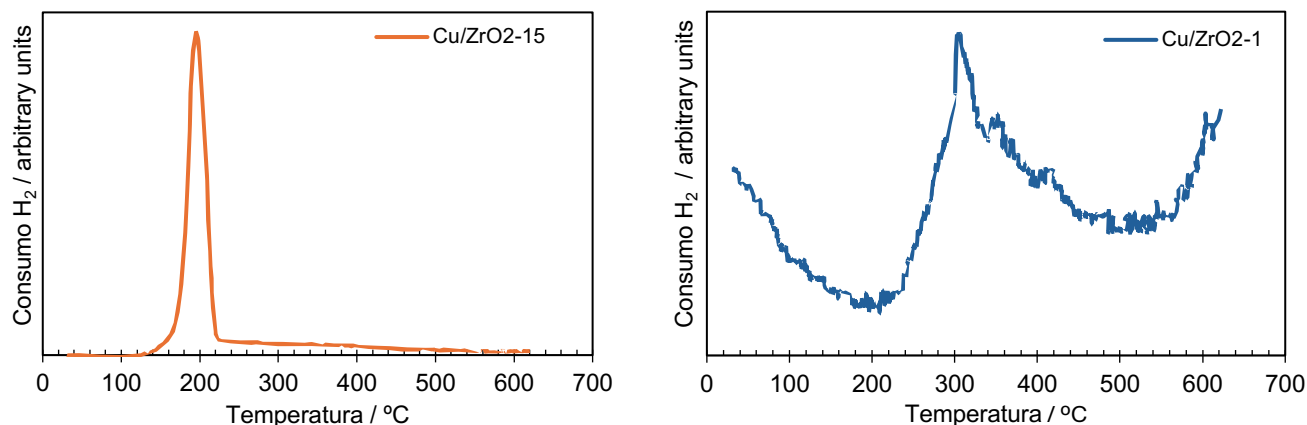


Figura 4-2. Gráficas TPR catalizadores CuZrO₂-1 y CuZrO₂-15.

La diferencia observada ha sido reportada por Zhao et al. [28], así como por Rabee et al. [51] y Han et al. [52], quienes señalan que, al superar el 10 % en peso de cobre, las nanopartículas tienden a adoptar una estructura tipo bulk con un estado de oxidación neutro. En contraste, a menores cargas, el cobre se encuentra más finamente disperso sobre el soporte y presenta distintos estados de oxidación en la superficie. Esta mayor dispersión favorece una interacción más fuerte entre el metal y el soporte, lo cual se traduce en un aumento de la temperatura de reducción en los perfiles TPR. Esta diferencia estructural y electrónica pretende explicar el comportamiento diferenciado entre catalizadores con alta y baja carga metálica de cobre.

4.3 Gráficos tipo Arrhenius y energías de activación en catalizadores Cu/ZrO₂

En la Figura 4-3 se presentan los gráficos tipo Arrhenius de los catalizadores CuZrO₂-15 y CuZrO₂-1. Se evidencia que la velocidad de formación de metanol y monóxido de carbono disminuye al reducir la carga de cobre. Además, se observa un cambio en la pendiente de las rectas, lo que indica una variación en la energía aparente de activación entre ambos catalizadores. Los valores numéricos de las energías aparentes de activación se encuentran resumidos en la Tabla 4-1. Es importante mencionar, que este mismo efecto de variación energética fue observado por Vergara et al [37] en la misma familia de catalizadores preparados por impregnación húmeda.

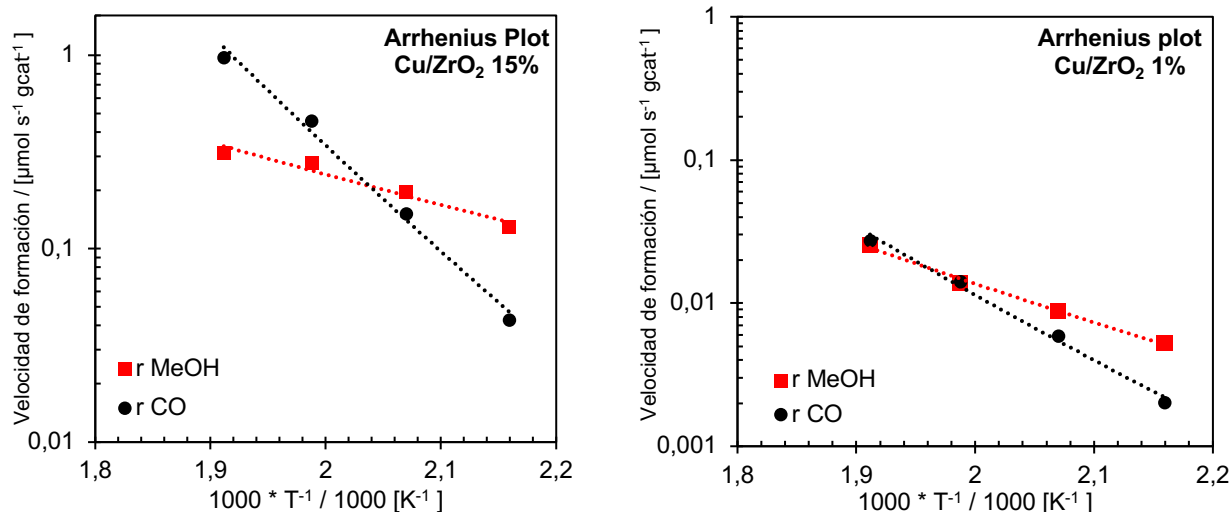


Figura 4-3. Gráficos tipo arrhenius catalizadores (a) CuZrO₂-15 y (b) CuZrO₂-1. Condiciones de reacción: T= [250 190]°C, P=8bar, 20 mL/min y CO₂:H₂=1:3.

Tabla 4-1. Energías aparentes de activación formación de MeOH Y CO en catalizadores CuZrO₂-15 y (b) CuZrO₂-1

Catalizador	Energía activación MeOH	Energía activación CO
CuZrO ₂ -15	30 kJ/mol	114 kJ/mol
CuZrO ₂ -1	52 kJ/mol	87 kJ/mol

Dentro de las posibles causas del cambio de energía de activación, Vannice [53] presenta distintas razones para la misma familia de catalizadores y reacción. Entre ellas están: cambios en el mecanismo de reacción y en el paso cinéticamente relevante, cambios en la cobertura de especies intermediarias y/o en su adsorción y desorción, limitaciones de transporte y/o cambios estructurales y electrónicos en el precursor metálico [28]. Por lo tanto, se procede a realizar un estudio cinético para determinarlo. Cabe destacar que las limitaciones de transporte se ven descartadas tras los cálculos realizados, encontrados en la sección 7.4.

4.4 Pruebas cinéticas catalizador Cu/ZrO₂ – 15% cobre

Tal como se describe en la sección 3.5.2, las pruebas cinéticas se realizaron para evaluar el comportamiento de la formación de metanol y monóxido de carbono en función de los reactivos, con el objetivo de proponer y validar un posible mecanismo de reacción que considere los intermediarios, sitios activos y constantes cinéticas de reacción. En primer lugar, se presentan los resultados del catalizador CuZrO₂-15.

4.4.1 Pruebas cinéticas presión constante de hidrógeno

En la Figura 4-4 se presentan los resultados de las mediciones cinéticas realizadas con presión constante de hidrógeno (1, 3,5 y 6 bar), evidenciando que la dependencia de la velocidad de formación de productos con respecto a la presión de CO₂ se mantiene constante en las tres condiciones evaluadas. Este comportamiento se refleja en los órdenes aparentes resumidos en la Tabla 4-2.

Desde una perspectiva mecanística y langmuiriana, la invarianza de los órdenes aparentes indica que, al mantener constante la presión de H₂, la relación entre el numerador y el denominador de las expresiones cinéticas se conserva en todo el rango de presión de CO₂. En este marco, la especie dominante en el balance de sitios (I_{MARI}) se satura a mayores presiones de CO₂; por lo tanto, a bajas presiones de CO₂ su cobertura depende en mayor medida de H₂, mientras que a altas presiones depende más de CO₂. Comportamiento evidenciado por la curva de velocidad de formación de CO.

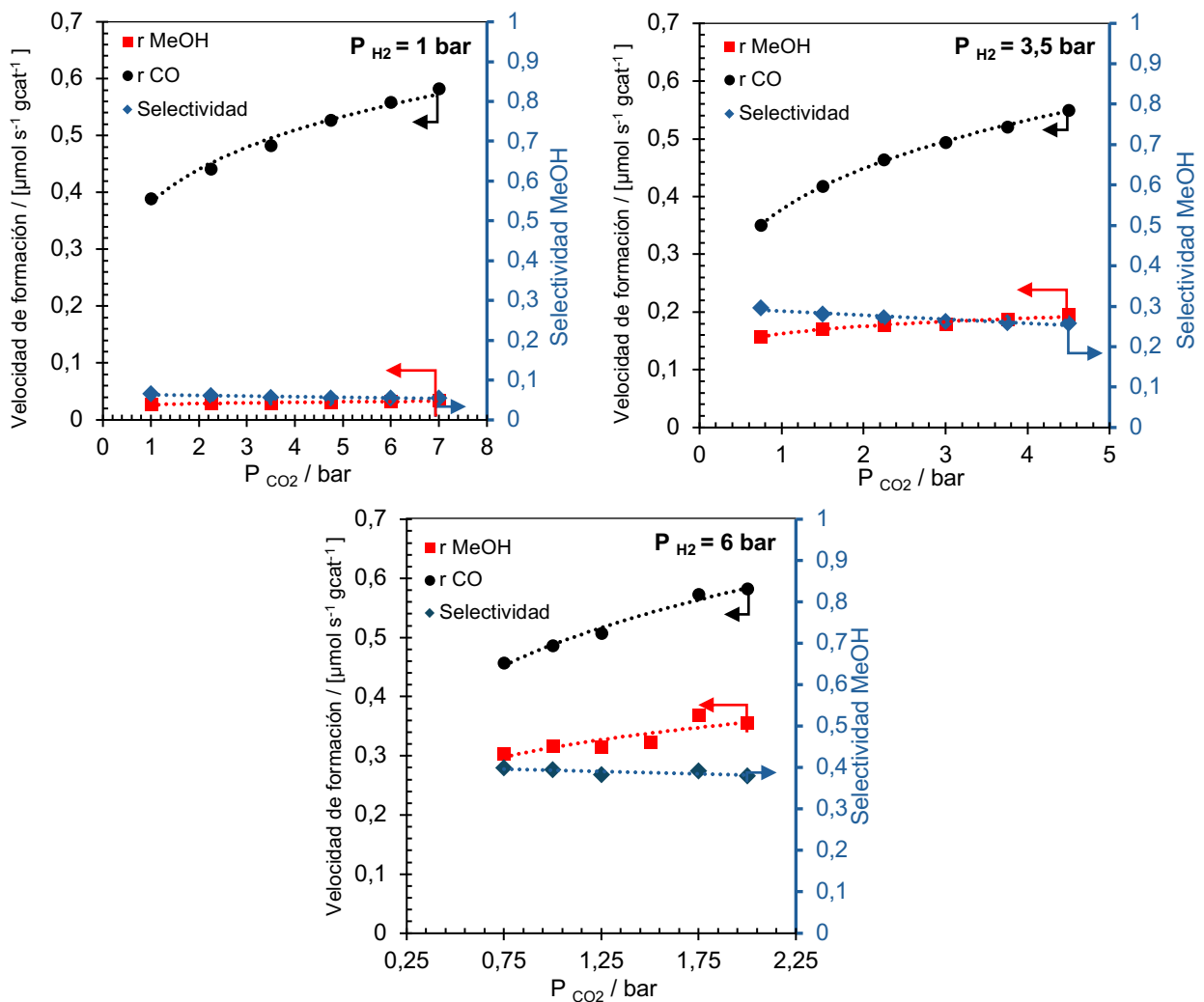


Figura 4-4. Velocidad de formación de MeOH y CO con presión constante de hidrógeno (a)1 bar (b) 3,5 bar (c) 6 bar y variación en presión de CO₂ para catalizador CuZrO₂-15.

Tabla 4-2. Ordenes aparentes para la formación de MeOH y CO con respecto a CO₂ para catalizador CuZrO₂-15.

	β (P _{H₂} =1 bar)	β (P _{H₂} =3.5 bar)	β (P _{H₂} =6 bar)
Metanol	0,11	0,11	0,11
CO	0,21	0,24	0,25

Por otra parte, asumiendo que solo una molécula de CO₂ participa en la formación de cada producto (según la estequiometría, y como se detalla posteriormente en la sección 4.6.1), se puede expresar tanto la velocidad de formación de metanol como de monóxido de carbono, en una expresión cinética de la siguiente forma:

$$r_i \propto \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^{A_i}}{\left(1 + \xi \cdot I_{MARI}(P_{CO_2}^B, P_{H_2}^A)\right)^n} \quad (4.1)$$

Con ξ como el parámetro cinético asociada a la cobertura de la especie más abundante en superficie, que incluye a la formación de moléculas previas. Esta ecuación refleja que solo una molécula de CO₂ está involucrada en el mecanismo de reacción, y que el término del denominador representa el balance de ocupación de sitios activos, considerando solo la cobertura de la especie intermediaria de reacción más abundante, I_{MARI} . Este balance de sitios vacíos es plausible solamente si la formación de productos ocurre en el mismo tipo de sitio activo lo que se respalda con los resultados de la Figura 4-4, donde se observa una selectividad hacia metanol aparentemente constante. Matemáticamente se puede explicar con la definición de selectividad:

$$S_{MeOH} = \frac{r_{MeOH}}{r_{MeOH} + r_{CO}} \propto \frac{\frac{P_{CO_2} P_{H_2}^{A_{MeOH}}}{\left(1 + \xi \cdot I_{MARI}(P_{CO_2}, P_{H_2}^A)\right)^n}}{\frac{P_{CO_2} P_{H_2}^{A_{MeOH}}}{\left(1 + \xi \cdot I_{MARI}(P_{CO_2}, P_{H_2}^A)\right)^n} + \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^{A_{CO}}}{\left(1 + \xi \cdot I_{MARI}(P_{CO_2}, P_{H_2}^A)\right)^n}} = \frac{P_{H_2}^{A_{MeOH}}}{P_{H_2}^{A_{MeOH}} + P_{H_2}^{A_{CO}}} \quad (4.2)$$

Bajo esta definición, se deduce que la selectividad dependerá únicamente de la presión de hidrógeno, que se mantiene constante en este conjunto de experimentos, lo que explicaría la selectividad aparentemente constante a metanol observada en la Figura 4-4. Esto implica que cualquier variación esté gobernada exclusivamente por la presión de H₂ y ocurra en un mismo tipo de sitio activo. Además, la especie más abundante en superficie debe tener, como máximo, una dependencia de primer orden con la presión de CO₂ – por estequiometria de reacción – si se forma antes del paso cinéticamente relevante, tal que:

$$I_{MARI} = f(P_{CO_2}^B, P_{H_2}^A) \quad \text{con } 0 < B < 1 \quad (4.3)$$

Cabe destacar que esta medida cinética (S_{MeOH}), sufre una leve caída en todos los rangos de medición (1, 3,5 y 6 bar). Sin embargo, esta tiende a ser constante luego de cierto punto - por ejemplo, en los últimos tres puntos para cada gráfico de la figura (a), (b) y (c) – señalando dos cosas:

1. Existe una especie que inhibe preferentemente la formación de metanol o de monóxido de carbono a bajas presiones de CO_2 . Bajo la premisa de que:
2. Se considera irrevocablemente que, si existe una inhibición en la formación de MeOH y/o CO , esta debe ocurrir sobre el mismo sitio activo y derivar del mecanismo de alguna de las rutas, y no del balance de sitios activos, el cual es común para ambos productos..

Desde el enfoque matemático, que (i) la formación de productos ocurra en el mismo sitio, (ii) solo una molécula de CO_2 este involucrada en la formación de cada producto y en el intermediario más abundante y (iii) el paso cinéticamente relevante tenga al menos dos especies involucradas – lo cual es explicado y desarrollado en la sección 4.6.1– genera una ecuación cinética para la formación de productos de la siguiente forma:

$$r_i \propto P_{CO_2} P_{H_2}^{A_i} \theta^{*2} = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^{A_i}}{\left(1 + \xi \cdot I_{MARI}(P_{CO_2}, P_{H_2})\right)^2} \quad (4.4)$$

En esta expresión, si se considera una especie intermediaria adsorbida en forma monodentada (ocupando solo un sitio en el balance de sitios), entonces, a altas presiones de dióxido de carbono, esta expresión cinética generaría un orden aparente de -1 con respecto a la presión de CO_2 . Este comportamiento se deduce del balance de sitios que provoca una especie intermediaria monodentada que es expresado como:

$$\frac{1}{1 + \xi \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^A} = \theta^* = \frac{1}{1 + I_{MARI}(P_{CO_2}, P_{H_2})} \quad (4.5)$$

En consecuencia, la ecuación 4.4, que proviene de que la formación de metanol y monóxido de carbono ocurre en el mismo sitio activo, no admite que la adsorción de la especie intermedia más abundante en la superficie del catalizador sea en forma monodentada, sino debe ser en forma bidentada, la cual genera un balance de sitios vacíos (*) tal que:

$$\frac{1}{1 + \sqrt{1 + \xi \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^A}} = \theta^* = \frac{1}{1 + \sqrt{1 + I_{MARI}(P_{CO_2}, P_{H_2})}} \quad (4.6)$$

Esto demuestra que, para una expresión cinética con forma de la ecuación 4.4, solo se admite que la especie más abundante en superficie este adsorbida en forma bidentada. Sin embargo, si se plantea un

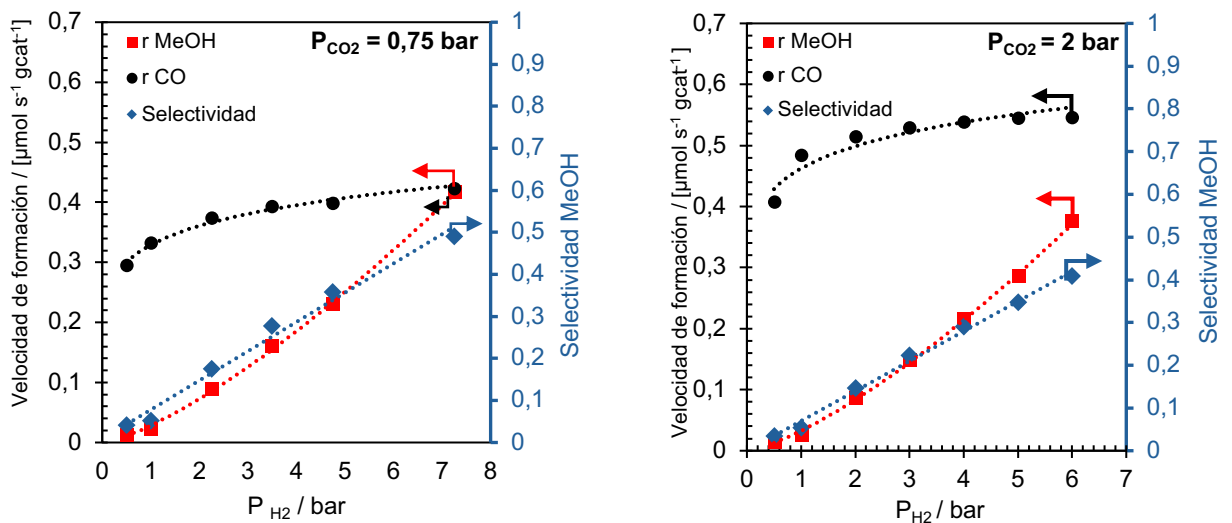
mecanismo alternativo propuesto en literatura, en el que existan sitios activos diferenciados – donde la formación de CO y MeOH siga ocurriendo en el mismo sitio activo (*) y la disociación de la molécula de hidrógeno ocurra en otro sitio (Δ)– se obtiene una expresión cinética para el mecanismo de dos sitios activos de la forma:

$$r_i \propto P_{CO_2} P_{H_2}^{A_i} \theta^* \theta^\Delta = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^{A_i}}{\left(1 + \xi \cdot I_{MARI}(P_{CO_2}, P_{H_2})\right) \cdot (1 + \tau P_{H_2}^{0.5})} \quad (4.7)$$

Al igual que la ecuación 4.4, esta expresión provoca que la selectividad se mantenga aparentemente constante con la variación de la presión de CO_2 , pero, a diferencia de la ecuación 4.4, también admite que la especie intermedia más abundante pueda adsorberse en forma monodentada o bidentada (ver ecuaciones 4.5 y 4.6). Todo lo anterior se fundamenta desde la perspectiva matemática del orden aparente con respecto a CO_2 . En la sección 7.6.1 se presentan mecanismos de reacción propuestos con la forma de las ecuaciones 4.4 y 4.7.

4.4.2 Pruebas cinéticas presión constante de CO_2

En la Figura 4-5 se presentan las mediciones cinéticas realizadas a presiones constantes de CO_2 (0,75, 2 y 4,5 bar), variando la presión de hidrógeno. Se observa que el orden aparente con respecto a H_2 se mantiene constante en todos los rangos evaluados, con valores entregados en la Tabla 4-3. Al igual que en el caso de la variación de presión de CO_2 , el hecho de que los órdenes aparentes se mantengan constantes implica que la relación entre el numerador y el denominador de las expresiones cinéticas permanece invariante a lo largo del rango experimental.



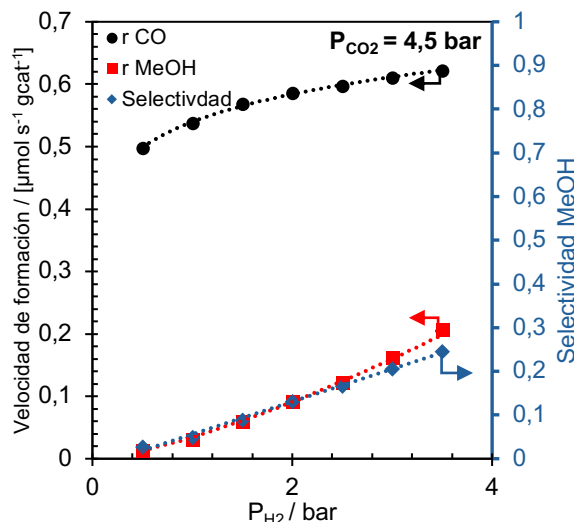


Figura 4-5. Velocidades de formación de MeOH y CO con presión constante de dióxido de carbono (a) 0,75 bar (b) 2 bar (c) 4,5 bar y variando presión de H_2 para catalizador $CuZrO_2$ -15..

Tabla 4-3. Ordenes aparentes para la formación de MeOH y CO con respecto a H_2 .

	$\alpha(P_{CO_2}=0,75 \text{ bar})$	$\alpha(P_{CO_2}=2 \text{ bar})$	$\alpha(P_{CO_2}=4,5 \text{ bar})$
Metanol	1,36	1,36	1,39
CO	0,13	0,11	0,12

El valor obtenido para los órdenes aparentes con respecto a la presión de H_2 sugieren que el paso cinéticamente relevante involucra, al menos, tres átomos de hidrógeno para la formación de metanol, y uno para la formación de CO. Esto fundamentado en que la presión de hidrógeno se relaciona con su cobertura superficial según $P_{H_2}^{0,5}$ por cada átomo adsorbido.

Considerando que el balance de sitios contenga como especie más abundante en la superficie una especie monodentada - provocando un balance de sitios como el de la ecuación 4.5 – y se aplica una expresión cinética de la forma de la ecuación 4.7 (única admisible en este caso), se requeriría que el paso cinéticamente relevante contenga al menos cuatro átomos de hidrógeno para justificar los órdenes aparentes observados en la Tabla 4-3 con respecto a MeOH. De manera análoga, la expresión cinética para CO implicaría un único átomo de hidrógeno involucrado.

Por otro lado, si se considera que la especie intermediaria dominante se adsorbe en forma bidentada – con un balance de sitios como el de la ecuación 4.6 – y se utiliza una expresión cinética con la forma matemática de la ecuación 4.4 o 4.7 (ambas válidas en este caso), también se concluye que el paso cinéticamente relevante debe involucrar al menos cuatro y un hidrógeno para metanol y CO, respectivamente.

Por lo tanto, independiente si la ecuación cinética posee la forma de la ecuación 4.4 o de la ecuación 4.7, los pasos determinantes de velocidad de formación deben involucrar al menos cuatro y un átomo de hidrógeno, respectivamente, para MeOH y CO.

4.4.3 Pruebas para determinar efecto de productos

En la Figura 4-6 (a) se muestran los resultados obtenidos al variar el flujo volumétrico de alimentación al reactor. Al disminuir el flujo —es decir, al aumentar el tiempo de residencia de los reactivos sobre el catalizador— se observa una disminución en la velocidad de formación de productos. Este efecto puede explicarse por una reducción en la concentración de reactivos o por inhibición provocada por productos de reacción. Dado que las conversiones de dióxido de carbono son bajas (referirse a sección 7.5), se descarta una disminución significativa en la concentración de reactivos; por tanto, se atribuye la caída en la velocidad a un efecto inhibitorio causado por los productos.

Tal como se evidencia en la Figura 4-6 (a), existe una disminución en la selectividad hacia metanol, indicando que la disminución en la velocidad de formación de productos afecta preferentemente a la velocidad de formación de metanol. Considerando que el agua es el único producto de reacción (a parte del MeOH y CO), al multiplicar la presión de agua (calculada a través de un balance de moles) por la velocidad de formación de metanol se obtiene una tendencia lineal tal como se muestra en la Figura 4-6 (b); demostrando que existe una inhibición selectiva - hacia el metanol - por parte del agua para la formación de productos. Desde una perspectiva mecanística, y asumiendo que el agua se forma a partir de la hidrogenación de una especie OH, donde ambos pasos están en un estado cuasi-equilibrado:



Para que la expresión cinética presente una dependencia de la presión de agua, se deben cumplir las ecuaciones 4.8 y 4.9. Adicionalmente, es necesario que la disociación de una molécula en la especie hidroxilo ocurra previo al paso cinéticamente relevante tal como se muestra en la ecuación 4.10 y 4.11, donde el intermediario, I_1 , se disocia en la molécula I_{RDS} (o cualquier otra previa al RDS) y en la molécula OH.



Un mecanismo de esta naturaleza genera que la expresión cinética para la velocidad de formación de metanol dependa del intermediario, I_{RDS} , el cual, a su vez, depende de la concentración de las especies OH, tal como se muestra en la ecuación 4.12:

$$r_{MeOH} \propto [I_{RDS}] \propto \frac{1}{[OH^*]} \quad (4.12)$$

La concentración de la especie OH, considerando los pasos elementales descritos en las ecuaciones 4.8 y 4.9, puede expresarse de la siguiente forma:

$$[OH^*] \propto \frac{P_{H_2O}}{\sqrt{P_{H_2}}} \quad (4.13)$$

Provocando que la velocidad de formación de metanol sea de la forma de la ecuación 4.14.

$$r_{MeOH} \propto \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^{A_1}}{P_{H_2O}} \quad (4.14)$$

Ecuación que ilustra la inhibición selectiva por agua hacia la velocidad de formación de metanol. Este comportamiento se fundamenta, en que el paso cinéticamente relevante para la formación de CO es aquel explicado posteriormente – en el inciso 4.6.1 – previo a la disociación de una molécula intermediaria en la especie OH. En conclusión, el rol que juega la especie hidroxilo es agregar una dependencia inhibitoria por la presión de agua y agregar un orden de 0,5 con respecto a P_{H_2} , efecto que solo se ve para la formación de metanol y es explicado en mayor profundidad en la sección 4.6.3.

Por otra parte, esta evidencia no descarta que el agua genere inhibición en el balance de sitios, ya que su presencia en este es necesaria para explicar dicho efecto sobre la velocidad de formación de CO. Más bien, confirma que existe una inhibición selectiva hacia el metanol adicional a la asociada al balance de sitios, bajo la hipótesis de que ambos productos se forman sobre el mismo tipo de sitio activo. Cabe destacar, que 4.2 conserva su validez ya que la inhibición es visible solo a bajas presiones de dióxido de carbono como se menciona en la sección 4.4.1.

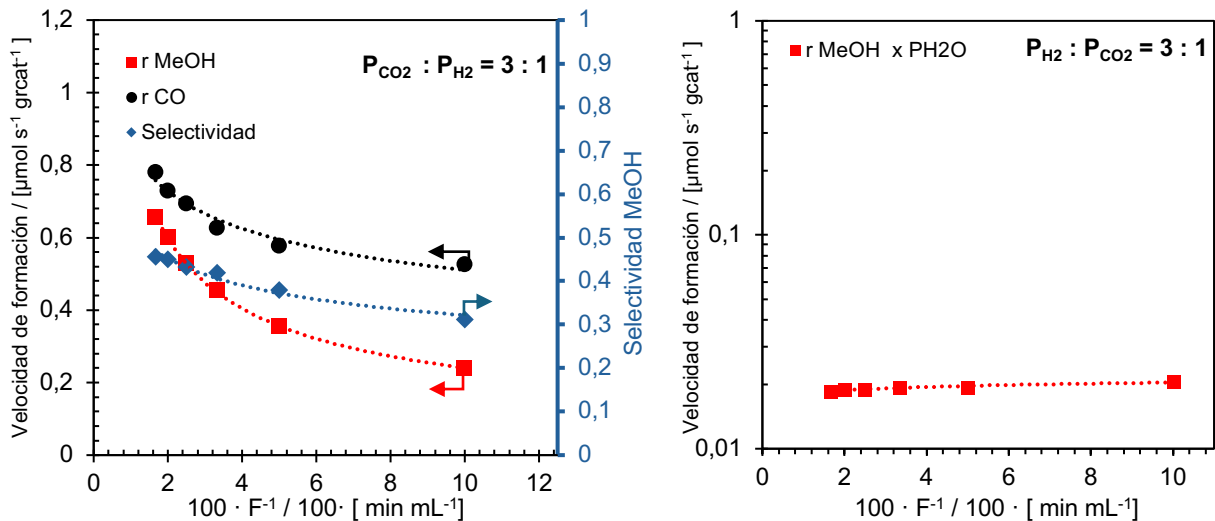


Figura 4-6. (a) Velocidades de formación de MeOH y CO variando flujo volumétrico y (b) velocidad de formación de MeOH multiplicada por la presión de agua variando flujo volumétrico para catalizador CuZrO₂-15.

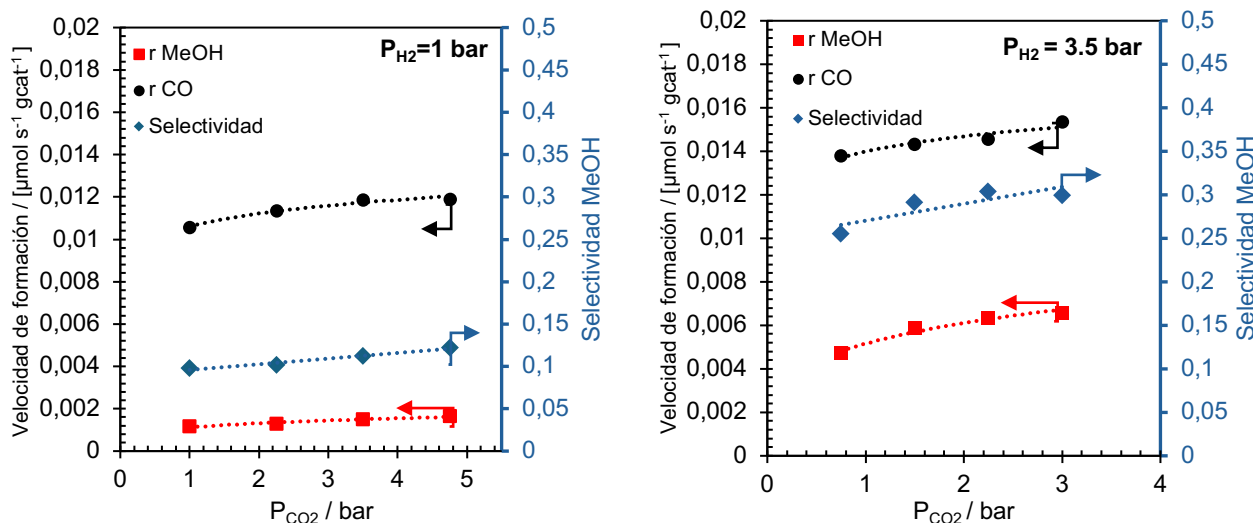
4.5 Pruebas cinéticas catalizador Cu/ZrO₂ – 1.

Para contrastar las diferencias y comparar el comportamiento cinético de ambos catalizadores con el fin de analizar la influencia de la carga metálica en el mecanismo de reacción, a continuación, se muestran y analizan los resultados del catalizador Cu/ZrO₂-1, análogos a los ya presentados para el catalizador Cu/ZrO₂-15.

4.5.1 Pruebas cinéticas presión constante de hidrógeno

Para el catalizador Cu/ZrO₂-1, la Figura 4-7, muestra las velocidades de formación de productos a presión constante de hidrógeno (1, 3,5 y 6 bar); tal cual como se presentó para el catalizador Cu/ZrO₂-15. En esta se evidencia que al realizar un experimento a una mayor presión de hidrógeno se genera un aumento en las velocidades de formación de productos.

Asimismo, al aumentar la presión parcial de CO₂ en cada medición, también se incrementan las velocidades de formación de productos; sin embargo, este aumento no se produce en cada gráfico con la misma funcionalidad como ocurre en la Figura 4-4 que corresponde al mismo experimento realizado para el catalizador Cu/ZrO₂-15. Este comportamiento se refleja en los órdenes aparentes con respecto a la presión de CO₂ para la formación de metanol y monóxido de carbono, cuyos valores son resumidos en la Tabla 4-4.



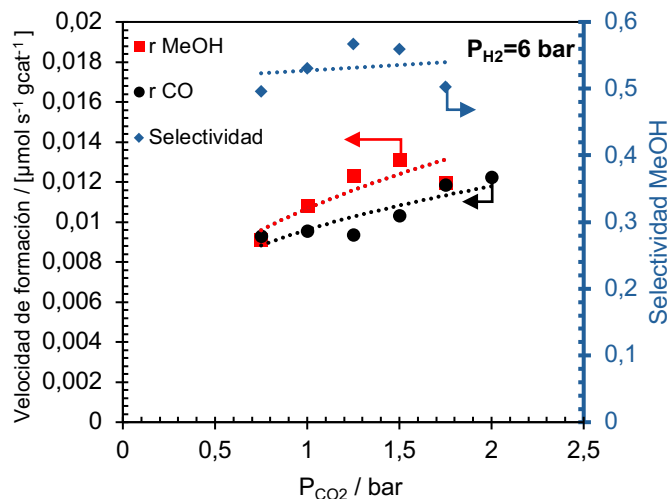


Figura 4-7. Velocidad de formación de MeOH y CO con presión constante de hidrógeno (a) 1 bar (b) 3,5 bar (c) 6 bar y variación en presión de CO₂ para catalizador CuZrO₂-1.

Tabla 4-4. Ordenes aparentes para la formación de MeOH y CO con respecto a CO₂ para catalizador CuZrO₂-1.

	β ($P_{H_2}=1$ bar)	β ($P_{H_2}=3.5$ bar)	β ($P_{H_2}=6$ bar)
Metanol	0,24	0,24	0,35
CO	0,07	0,08	0,28

El hecho de que el orden aparente con respecto a la presión de CO₂ para la formación de productos no se mantenga constante indica que la relación entre el numerador y el denominador de la expresión cinética que describe la velocidad de formación de MeOH y CO sufre algún tipo de variación en el rango de presiones de hidrógeno evaluadas.

Desde una perspectiva langmuiriana, y suponiendo que el paso cinéticamente relevante se mantiene constante para las distintas presiones de hidrógeno (1, 3,5 y 6 bar), esto indicaría que la cobertura de especies, en el balance de sitios, cambia a lo largo de las pruebas realizadas y no es constante como se contrastó en las pruebas realizadas para el catalizador Cu/ZrO₂-15.

En este contexto se observa que, al aumentar la presión de hidrógeno, el orden aparente de reacción respecto al CO₂ en la formación de productos incrementa. Este comportamiento sugiere la existencia de una adsorción competitiva entre especies cuyo equilibrio superficial depende tanto de la presión de CO₂ como de la de H₂. A bajas presiones de hidrógeno, los sitios activos están mayormente ocupados por especies asociadas a H₂, lo que reduce la cobertura de CO₂ y, en consecuencia, disminuye su orden aparente. A medida que aumenta la presión de H₂, esta competencia se reduce, permitiendo una mayor

participación del CO_2 en la cinética de reacción. Este fenómeno es explicado y abordado en la sección 4.5.2.

En la Figura 4-7, también se muestra la selectividad hacia metanol en función de la variación de la presión parcial de CO_2 , manifestando – al igual que para el catalizador $\text{Cu/ZrO}_2\text{-15}$ – que la selectividad se mantiene aparentemente constante a lo largo de las condiciones de reacción, exceptuando los puntos de baja presión de dióxido de carbono, donde la cobertura superficial está dominada por especies hidrogenadas. Bajo esta observación, se considera que la formación de metanol y de monóxido de carbono sigue ocurriendo en el mismo tipo de sitio activo, lo cual es explicado por la ecuación 4.2 previamente explicada y desarrollada.

4.5.2 Pruebas cinéticas presión constante de CO_2

En la Figura 4-8 se presentan los resultados de los experimentos realizados a presión constante de dióxido de carbono (0,75, 2 y 4,5 bar), variando la presión parcial de hidrógeno. Al igual que en las pruebas cinéticas a presión constante de hidrógeno para este mismo catalizador (sección 4.5.1), se observa que no existe un orden aparente constante con respecto a la presión parcial que se varía. Esto indica, nuevamente, que la relación entre el denominador y el numerador de la expresión cinética que modela las velocidades de formación de productos (MeOH y CO) varía dependiendo de la presión de dióxido de carbono

Un enfoque mecanístico para interpretar la variación de los órdenes aparentes respecto a la presión de hidrógeno es atribuirle a un cambio en el paso cinéticamente determinante al aumentar la presión de los reactivos. En este caso, el aumento en el orden con respecto a H_2 al aumentar la presión de CO_2 , sugiere que el paso cinéticamente relevante traería consigo un aumento en los átomos de hidrógeno involucrados.

Por otra parte, dada una perspectiva langmuiriana, al igual como se mencionó en la sección 4.5.1, el cambio en el orden aparente puede ser provocado por un cambio en la dominancia de una especie sobre otra en la cobertura de especies – asumiendo que el paso cinéticamente relevante es invariable – a diferentes presiones de H_2 . En la Tabla 4-5, se ilustra que a medida que aumenta la presión de CO_2 (constante), aumenta el orden aparente con respecto a la presión de H_2 . En consecuencia, debe existir más de una especie que compita por el sitio activo y genere un efecto matemático en las expresiones de velocidad. Para poder predecir los órdenes aparentes, una especie intermediaria debe depender solo

de la presión de hidrógeno y otra especie de la presión de CO₂ y/o de la presión de hidrógeno de la siguiente forma:

$$\theta^* = \frac{2}{\sqrt{(1 + zI_z(P_{H_2}))^2 + \xi I_{MARI}(P_{H_2}, P_{CO_2}) + zI_z(P_{H_2}) + 1}} \quad (4.15)$$

Expresión que considera la adsorción bidentada de la especie I_{MARI} y desarrollada en la sección 7.7.1. El intermediario, I_z , depende exclusivamente de la presión de hidrógeno y a medida que aumenta la presión de CO₂ su ponderación en el balance de sitios disminuye, aumentando el orden aparente con respecto a la presión de hidrógeno. Efecto contrario, a bajas presiones de CO₂, el intermediario, I_{MARI} ; disminuye su ponderación en el balance de sitios provocando que el orden aparente con respecto a la presión de hidrógeno disminuya.

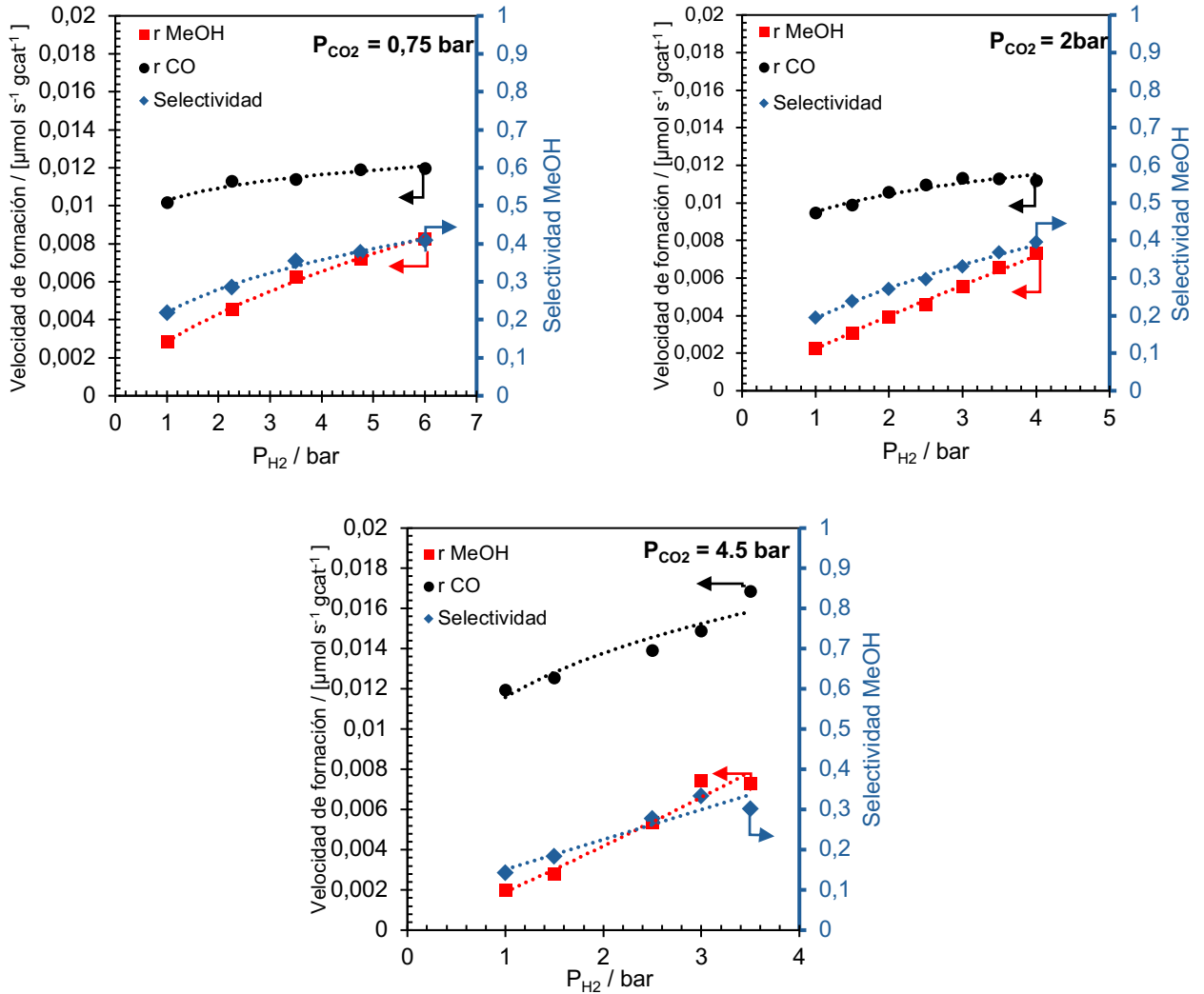


Figura 4-8. Velocidades de formación de MeOH y CO con presión constante de dióxido de carbono (a) 0,75 bar (b) 2 bar (c) 4,5 bar y variando presión de H₂ para catalizador CuZrO₂-15.

Tabla 4-5. Ordenes aparentes para la formación de MeOH y CO con respecto a H₂ para catalizador CuZrO₂-1.

	$\alpha(P_{\text{CO}_2}=0,75 \text{ bar})$	$\alpha(P_{\text{CO}_2}=2 \text{ bar})$	$\alpha(P_{\text{CO}_2}=4,5 \text{ bar})$
Metanol	0,60	0,81	1,13
CO	0,091	0,12	0,25

En contraste con esta interpretación, bajo la suposición de que cambie solo la cobertura de la especie intermediaria con mayor abundancia en la superficie, I_{MARI} , a medida que aumenta la presión de H₂, el orden con respecto a la presión de hidrógeno debería disminuir. Sin embargo, experimentalmente no se evidencia este efecto, por el contrario, el orden aumenta, respaldando la hipótesis anterior: Existe más de una especie hidrogenada en la superficie del catalizador, lo cual provoca un efecto matemático en la expresión cinética. Entre las posibles especies hidrogenadas podemos distinguir dos tipos distintos: (i) Especies H* en superficie que solo dependen de la presión de hidrógeno y (ii) especies OH, que como se describe en la ecuación 4.13, dependen tanto de la presión de hidrógeno como de la presión de agua.

4.5.3 Pruebas para determinar efecto de productos

En la Figura 4-9 se presentan las velocidades de formación de productos al variar el tiempo de residencia de los reactivos en el catalizador. En esta, se evidencia una caída en la velocidad de formación de metanol y de monóxido de carbono al aumentar el tiempo que transcurren los reactivos en el reactor – es decir, al disminuir el flujo de reactivos – sugiriendo al igual al caso del catalizador Cu/ZrO₂-15, ilustrado en la Figura 4-6, que existe un efecto inhibitorio de los productos de reacción.

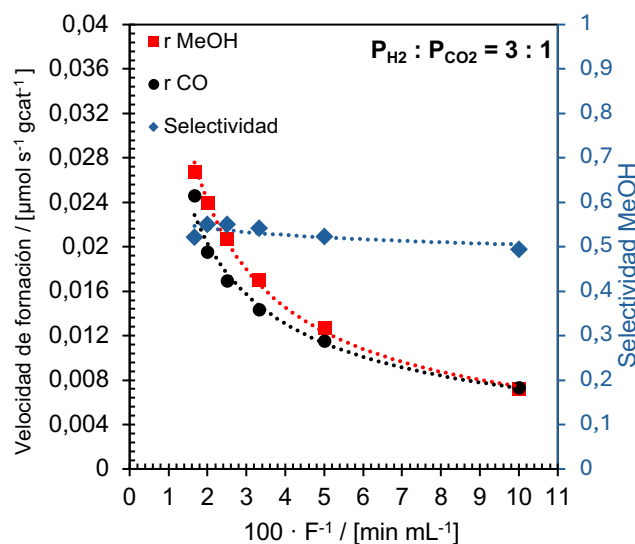
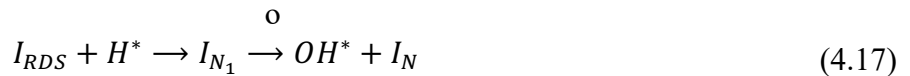


Figura 4-9. (a) Velocidades de formación de MeOH y CO variando flujo volumétrico y (b) velocidad de formación de MeOH multiplicada por la presión de agua variando flujo volumétrico para catalizador CuZrO₂-1.

Sin embargo, a diferencia del caso anterior, no es selectivo hacia la velocidad de formación de metanol. Esto implica que, si la formación de metanol y de monóxido de carbono ocurre en el mismo sitio activo y siguen una expresión cinética de la forma de la ecuación 4.4 o 4.7, el efecto inhibitorio por productos se debe producir por un término que incluya al agua en el balance de sitios y además, el hecho de no ser un efecto selectivo hacia metanol, indicaría que para este catalizador (Cu/ZrO₂-1), el mecanismo de reacción no contempla la disociación de un intermediario de reacción en la molécula OH antes del paso cinéticamente relevante, a diferencia de lo propuesto para Cu/ZrO₂-15. Por el contrario, la disociación de una molécula en la especie hidroxilo ocurriría en etapas posteriores al paso limitante, como se ilustra en las siguientes reacciones elementales:



Donde I_N es una especie remanente en la superficie que se disocia junto a la especie OH desde la especie I_{N_1} o I_{RDS} . Se debe notar que, I_{RDS} es un intermediario del cual depende principalmente la velocidad de formación de metanol, y es aquel que potencialmente genera la disociación del hidroxilo, a diferencia del catalizador Cu/ZrO₂-15. Cabe destacar que, desde el punto de vista cinético, la molécula hidroxilo puede ser disociada desde una especie posterior a I_{RDS} (como I_{N_1}), ya que, en retrospectiva, esta disociación no tiene efecto en la ecuación cinética, es decir, los pasos posteriores al cinéticamente relevante se consideran matemáticamente equivalentes en las expresiones derivadas del mecanismo de reacción, a no ser que tengan injerencia en el balance de sitios. Para ahondar en esta explicación referirse a la sección 4.6.3 Rol de la especie OH.

4.6 Discusión de resultados

Presentados y contrastados los resultados de las mediciones cinéticas realizadas para los catalizadores Cu/ZrO₂-15 y Cu/ZrO₂-1 en las secciones 4.4 y 4.5 respectivamente, se procede a discutir y analizar los resultados con el fin de definir y ajustar uno o más mecanismos de reacción para ambos catalizadores y analizar la influencia de la carga de cobre en la catálisis desde la perspectiva cinética-matemática.

4.6.1 Formación de monóxido de carbono

Un antecedente relevante es que el cobre no es capaz de disociar la molécula de CO₂ en más de una ocasión disociando solo un enlace C-O y no dos [54]. Es decir, el cobre puede facilitar su activación parcial – por ejemplo, mediante la formación de formiato (HCOO) –, pero no disociarlo

completamente a C y O rompiendo enlaces de manera profunda. Por ello, se asume que hay solo un átomo de carbono involucrado en la formación de cada producto (MeOH y CO) y es aportado por la molécula de CO₂.

En la Figura 4-10 se presentan los principales mecanismos propuestos para la formación de la molécula de monóxido de carbono. En todos ellos, se asume que el paso cinéticamente relevante es la disociación de la especie COOH. Esto se justifica porque la velocidad de formación de CO no debe depender de especies OH ni de la presión de agua, y solo involucra una molécula de hidrógeno. Este fenómeno es posteriormente explicado en la sección 4.6.3, el cual genera que se involucre una especie hidrogenada más en el numerador de la expresión cinética, y el agua en el denominador de la expresión, modificando así su estructura matemática.

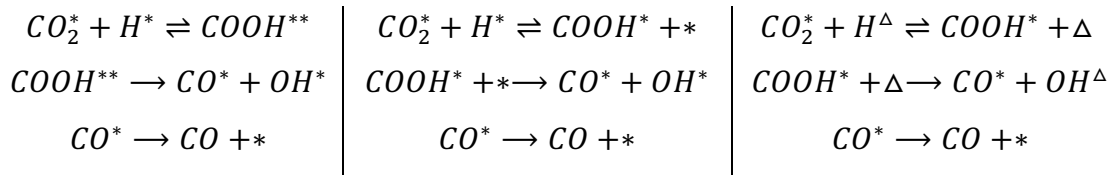


Figura 4-10. Mecanismos posibles para la formación de monóxido de carbono

Los dos primeros mecanismos propuestos son cinéticamente equivalentes, mientras que el tercero es diferente, generando así una expresión distinta para la velocidad de formación de CO:

$$r_{CO} \propto P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5} \theta^{*2} \quad \text{ó} \quad r_{CO} \propto P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5} \theta^* \theta^\Delta \quad (4.18)$$

Para los dos primeros y el último, respectivamente. Cabe destacar que, si se considera el formiato como la molécula que se disocia en OH y CO, se generaría una expresión matemática idéntica.

La determinación de un mecanismo para la formación de monóxido de carbono previo a determinar uno para metanol no es arbitraria, sino estratégica, debido a que la formación de CO es más simple de concluir debido a la evidencia experimental obtenida, estableciendo una base para construir un posible mecanismo de reacción para la formación de metanol, bajo la consideración, de que ambas expresiones deben poseer la misma cantidad de sitios involucrados y balance de sitios. En consecuencia, la expresión cinética para la velocidad de formación de MeOH debe derivarse de un mecanismo que reproduzca una dependencia superficial equivalente, ya sea θ^{*2} (mismo tipo de sitio) o $\theta^* \theta^\Delta$ (distinto tipo de sitio), constituyendo una de las premisas de los mecanismos a proponer.

Otra premisa para determinar el mecanismo de reacción para la velocidad de formación de metanol, es que el balance de sitios, para poder reproducir los órdenes aparentes con respecto a hidrógeno para

la velocidad de formación de CO – para ambos catalizadores – los cuales se encuentran en la Tabla 4-3 y Tabla 4-5, la especie dominante en el balance de sitios debe depender como máximo de un átomo de hidrógeno – siempre y cuando se sigan los mecanismos presentados en la Figura 4-10 – para poder predecir un orden aparente positivo con respecto a P_{H_2} . Si fuera dependiente de más de un átomo de hidrógeno, se produciría un orden negativo con respecto a la presión de hidrógeno.).

4.6.2 Especies hidrogenadas involucradas en la formación de metanol

Solo se centrará el análisis en la adición de hidrógeno necesaria para la formación de metanol, debido a que en la sección 4.6.1 se determinó cuantos átomos de hidrógeno debe haber en el paso cinéticamente relevante para la formación de CO. En la sección 4.5.1, se mostró que, si se obtiene una expresión cinética para la formación de productos de la forma de la ecuación 4.7, equivalente a:

$$r_i \propto P_{CO_2} P_{H_2}^{A_i} \theta^{*2} = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^{A_i}}{\left(1 + \eta \cdot I_{MARI}(P_{CO_2}, P_{H_2})\right)^2} \quad (4.19)$$

O de la forma de la ecuación 4.4, idéntica a:

$$r_i \propto P_{CO_2} P_{H_2}^{A_i} \theta^{*} \theta^{\Delta} = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^{A_i}}{\left(1 + \xi \cdot I_{MARI}(P_{CO_2}, P_{H_2})\right) \cdot (1 + \tau P_{H_2}^{0.5})} \quad (4.20)$$

Entonces, independiente de la forma de adsorción de la especie mayoritaria – bidentada o monodentada – la expresión en el numerador para la formación de metanol debe depender de 4 átomos de hidrógeno (Tabla 4-3), para el catalizador Cu/ZrO₂-15. Lo que se traduce en una expresión del tipo:

$$r_{MeOH} \propto P_{CO_2} P_{H_2}^2 \quad (4.21)$$

De forma análoga, para el catalizador Cu/ZrO₂-1, la expresión en el numerador debe depender de tres átomos de hidrógeno (Tabla 4-5), lo que da lugar a la siguiente expresión:

$$r_{MeOH} \propto P_{CO_2} P_{H_2}^{1.5} \quad (4.22)$$

4.6.3 Rol de la especie OH

El rol de la especie OH es crucial para derivar un mecanismo de la reacción que hidrogena la molécula de CO₂ para formar metanol y como subproducto monóxido de carbono. Esto se debe a que, al considerar las ecuaciones 4.8 y 4.9 – las cuales tratan la formación de agua como un paso cuasi-equilibrado –, se deriva que la disociación de un intermediario en la especie hidroxilo genera una expresión de la forma:

$$[OH^*] \propto \frac{P_{H_2O}}{\sqrt{P_{H_2}}} \quad (4.23)$$

Expresión explicada en la sección 4.4.3 y derivada para el mecanismo propuesto en el apartado 7.6.1. La ecuación 4.23 implica que, al estar la presión de hidrógeno en el denominador de la expresión, si el paso cinéticamente relevante ocurre después de la disociación en la especie OH, se añade un incremento de 0,5 con respecto P_{H_2} en el numerador de la expresión cinética para la formación de cualquier producto. Cabe recordar que la disociación de H_2 , genera la siguiente dependencia:

$$\theta_{H_2} \propto P_{H_2}^{0,5} \quad (4.24)$$

Este efecto fue demostrado previamente para el catalizador Cu/ZrO₂-15 con el fin de predecir la inhibición selectiva del agua hacia la velocidad de formación de metanol. Sin embargo, su impacto no se limita a la inhibición por agua, sino que también modifica el orden con respecto a hidrógeno. En contraste, para el catalizador Cu/ZrO₂-1, no se observa la inhibición selectiva por agua, por ende, no existe este aumento en el orden de 0,5 con respecto a la presión de H_2 y sugiere que el mecanismo de reacción no incluye la disociación de un intermediario de reacción en el grupo OH antes del paso cinéticamente relevante. Recordando que para el catalizador Cu/ZrO₂-15, se propuso un mecanismo de la forma:



Este mecanismo, bajo un punto de vista matemático, considerando una expresión cinética que involucra dos sitios activos del mismo tipo y requiere que el numerador dependa de cuatro hidrógenos (ecuación 4.21) se obtiene una expresión cinética de la forma

$$r_{MeOH} = K_{MeOH} \cdot \theta_{I_{RDS}} \cdot \theta_{H_2} \propto \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^2}{P_{H_2O}} \cdot (\theta^*)^2 \quad (4.27)$$

Para cumplir que existan 4 hidrógenos involucrados en el paso cinéticamente relevante (ecuación 4.26), obligadamente, uno de estos átomos proviene del propio paso cinéticamente relevante (H^*), otro proviene de la cobertura de la especie hidroxilo y los otros dos deben provenir, necesariamente, de la cobertura de la especie I_1 ; lo cual se explica a continuación

$$\theta_{RDS} \propto \frac{\theta_{I_1}}{\theta_{OH}} \quad (4.28)$$

$$\theta_{I_1} \propto P_{H_2}^{0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5} = P_{H_2} \quad (4.29)$$

$$\theta_{RDS} \propto \frac{P_{H_2}}{\frac{P_{H_2O}}{\sqrt{P_{H_2}}}} = \frac{P_{H_2}^{1,5}}{P_{H_2O}} \quad (4.30)$$

De esta forma, podemos notar que la expresión de velocidad de formación de metanol, con un mecanismo de la forma de las ecuaciones 4.25 y 4.26; las cuales por consecuencia, provocan que la

cobertura de las especies intermediarias tengan la forma de las ecuaciones 4.28, 4.29 y 4.30 predigan el comportamiento con respecto a la presión de hidrógeno y de agua descrito para el catalizador Cu/ZrO₂-15. No obstante, un mecanismo con esta funcionalidad no es capaz de predecir los órdenes aparentes con respecto a la presión de H₂ para el catalizador Cu/ZrO₂-1, debido a que si se retrocede en un paso elemental del mecanismo de reacción y se propone como el nuevo paso cinéticamente relevante, obtendríamos a la molécula I_1 (que posee solo dos átomos de hidrógeno) como aquella que determina la velocidad de formación de metanol, provocando una expresión cinética de la forma:

$$r_{MeOH} = K_{MeOH} \cdot \theta_{I_1} \propto P_{H_2}^1 \cdot P_{CO_2} \cdot (\theta^*)^2 \quad (4.31)$$

La cual cumple con la existencia de una RDS que involucra dos sitios activos del mismo tipo y que no exista una inhibición selectiva – por el agua - hacia la velocidad de formación de metanol, mas no es capaz de predecir el orden de la presión de hidrógeno en el numerador de la expresión cinética que debe ser 1,5 (como se ilustró en la ecuación 4.22) indicando que el mecanismo de reacción, bajo las suposiciones realizadas, debe ser distinto, o bien; debe cambiar la forma en que se disocia el intermediario I_1 .

Evalutando el cambio en la forma que el intermediario I_1 se disocia en la molécula OH, y considerando a este intermediario como la especie del paso cinéticamente relevante se genera un mecanismo tal como se muestra en la ecuación 4.32:



De esta manera, se cumple y se predice los órdenes con respecto a H₂ para la velocidad de formación de metanol en el catalizador Cu/ZrO₂-1. Cabe destacar, que para que ocurra la disociación de la molécula I_1 de esta manera, se debe cumplir que esta molécula se adsorba de manera distinta en la superficie, en una manera monodentada, ya que por rigor matemático; para que los balances de sitios de las expresiones de velocidad de formación de CO y MeOH sean iguales el paso cinéticamente relevante debe involucrar dos sitios del mismo tipo, tal como se explicó en la sección 4.6.1. Además, se debe cumplir que la disociación de esta especie, I_1 , ocurra obligadamente en la presencia de hidrógeno adsorbido para predecir el orden 1,5 en el numerador generando una expresión cinética, para el catalizador Cu/ZrO₂-1, de la forma:

$$r_{MeOH} = K_{MeOH} \cdot \theta_{I_1} \theta_H \propto P_{H_2}^{1,5} \cdot P_{CO_2} \cdot (\theta^*)^2 \quad (4.33)$$

Alternativamente, se puede proponer que I_1 se siga hidrogenando para formar un nuevo intermediario I_3 , que posteriormente se disocie en la especie hidroxilo:





En este caso el intermediario I_3 , limita la velocidad de formación de metanol (para el catalizador Cu/ZrO₂-1) y es aquel que se disocia en la especie OH, generando una expresión matemáticamente equivalente a la expresión 4.33. Estas diferencias en el mecanismo son planteadas en esta sección, pero desarrolladas en la sección 7.7.2 y vienen dadas por la forma de adsorción del intermediario I_1 .

4.6.4 Expresiones cinéticas para formación de metanol y monóxido de carbono

Para el catalizador Cu/ZrO₂-15 se propone que las ecuaciones 4.25 y 4.26 tomen la forma:



Por otra parte, el balance de sitios, tras los antecedentes mencionados en las secciones previas, es definido tal que:

$$\theta^* = \frac{2}{\sqrt{(1 + w_{15}P_{H_2O})^2 + \xi_{15} \cdot P_{H_2}^{0.5} \cdot P_{CO_2} + (1 + w_{15}P_{H_2O})}} \quad (4.38)$$

El cual considera al formiato bidentado como la especie más abundante en los sitios activos del catalizador. La fundamentación a esto puede ser encontrada en el apartado 7.7.1. De esta manera, las expresiones cinéticas para la velocidad de formación de metanol y monóxido de carbono son:

$$r_{MeOH} = k_{MeOH,15} \frac{4 \cdot P_{H_2}^2 P_{CO_2}}{P_{H_2O} \cdot \left(\sqrt{(1 + w_{15}P_{H_2O})^2 + \xi_{15} \cdot P_{H_2}^{0.5} \cdot P_{CO_2} + (1 + w_{15}P_{H_2O})} \right)^2} \quad (4.39)$$

$$r_{CO} = k_{CO,15} \cdot \frac{4 \cdot P_{H_2}^{0.5} P_{CO_2}}{\left(\sqrt{(1 + w_{15}P_{H_2O})^2 + \xi_{15} \cdot P_{H_2}^{0.5} \cdot P_{CO_2} + (1 + w_{15}P_{H_2O})} \right)^2} \quad (4.40)$$

Estas ecuaciones satisfacen: (i) la participación de la misma cantidad y tipo de sitios en la formación de ambos productos, (ii) la inhibición selectiva del agua sobre la formación de metanol, y (iii) la concordancia con los órdenes aparentes observados, según lo mostrado en las Tabla 4-2 y Tabla 4-3.

En contraste, para el catalizador Cu/ZrO₂-1, catalizador que también considera al formiato bidentado como la especie más abundante en la superficie – explicación encontrada en la sección 7.7.2 – las velocidades de formación de productos quedan expresadas de la siguiente manera:

$$r_{MeOH} = K_{MeOH,1} \cdot \frac{4 \cdot P_{H_2}^{1.5} P_{CO_2}}{\left(\sqrt{(1 + w_1P_{H_2O} + z\sqrt{P_{H_2}})^2 + \xi_1 \cdot P_{H_2}^{0.5} \cdot P_{CO_2} + (1 + w_1P_{H_2O} + z\sqrt{P_{H_2}})} \right)^2} \quad (4.41)$$

$$r_{CO} = K_{CO,1} \cdot \frac{4 \cdot P_{H_2}^{0,5} P_{CO_2}}{\left(\sqrt{(1 + w_1 P_{H_2O} + z \sqrt{P_{H_2}})^2 + \xi_1 \cdot P_{H_2}^{0,5} \cdot P_{CO_2}} + (1 + w_1 P_{H_2O} + z \sqrt{P_{H_2}}) \right)^2} \quad (4.42)$$

Cumpliendo con la presencia de la misma cantidad y tipo de sitios para la formación de ambos productos, con la ausencia de inhibición selectiva por agua para la velocidad de formación de metanol y con la reproducción de ordenes aparentes con respecto a la presión de H₂ y de CO₂.

4.7 Ajuste datos cinéticos.

Los valores numéricos de las constantes cinéticas ajustadas mediante la ecuación 3.16 (usando los códigos de la sección 7.9) se presentan en la Tabla 4-6 para ambos catalizadores. Por otra parte, en la Figura 4-11 y Figura 4-12, se muestran los gráficos de paridad para Cu/ZrO₂-15 y Cu/ZrO₂-1, respectivamente, en un rango que representa una desviación de $\pm 20\%$ con respecto a los datos experimentales. El error medio porcentual, calculado según la ecuación 3.17 para cada catalizador se encuentran en la Tabla 4-7.

Tabla 4-6. Valores numéricos parámetros cinéticos catalizadores Cu/ZrO₂-15 y Cu/ZrO₂-1.

Catalizador Cu/ZrO ₂ -15		Catalizador Cu/ZrO ₂ -1	
Parámetro cinético	Valor	Parámetro cinético	Valor
$K_{MeOH,15}$	$9,314 \cdot 10^{-4} [\mu\text{mol/g} \cdot \text{s} \cdot \text{bar}^{-2}]$	$K_{MeOH,1}$	$1,332 \cdot 10^{-2} [\mu\text{mol/g} \cdot \text{s} \cdot \text{bar}^{-1,5}]$
$K_{CO,15}$	$9,071 \cdot 10^{-1} [\mu\text{mol/g} \cdot \text{s} \cdot \text{bar}^{-1,5}]$	$K_{CO,1}$	$3,161 \cdot 10^{-2} [\mu\text{mol/g} \cdot \text{s} \cdot \text{bar}^{-1,5}]$
ξ_{15}	$4,278 [\text{bar}^{-1,5}]$	ξ_1	$2,311 [\text{bar}^{-1,5}]$
w_{15}	$0 [\text{bar}^{-1}]$	w_1	$4,340 \cdot 10^{-14} [\text{bar}^{-1}]$
--	--	z	$3,161 \cdot 10^{-2} [\text{bar}^{-0,5}]$

Se observa que los valores de las constantes cinéticas asociadas al agua tienden a cero. No obstante, esto no implica que el agua no participe en el balance de sitios – como si se considera en el análisis de resultados basados en la Figura 4-6 y Figura 4-9 sino que, bajo las condiciones evaluadas (todos los experimentos realizados con el mismo flujo volumétrico), los datos experimentales no permiten identificar con claridad su contribución al ajuste cinético.

Tabla 4-7. Error medio porcentual ajuste cinético para catalizadores Cu/ZrO₂-15 y Cu/ZrO₂-1.

	Cu/ZrO ₂ -15	Cu/ZrO ₂ -1
MAPE MeOH	10,62 %	14,06 %
MAPE CO	5,80%	12,86%

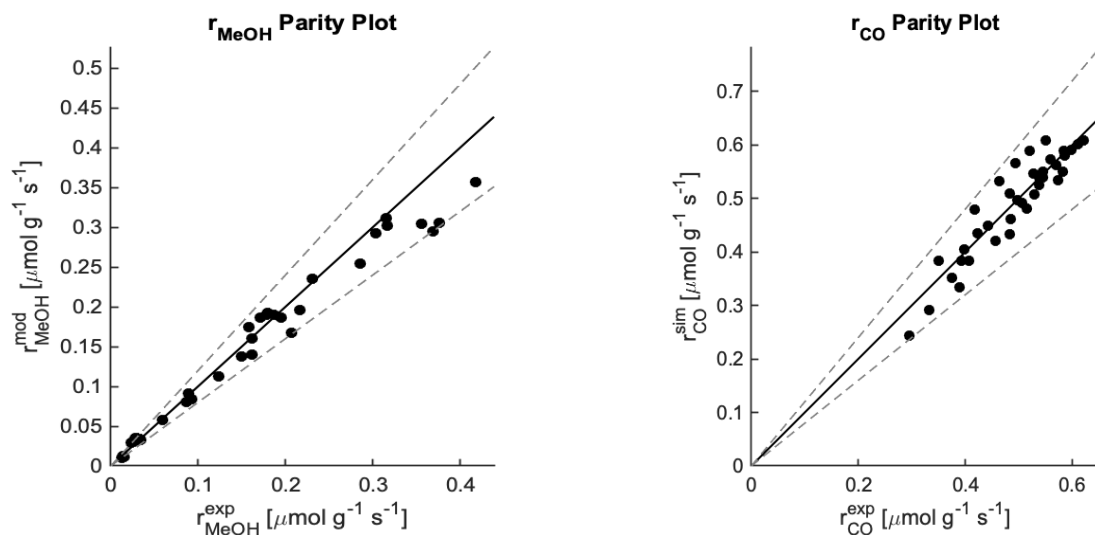


Figura 4-11. Gráfico de paridad catalizador Cu/ZrO₂-15 (a) Velocidad de formación metanol con modelo presentado en ecuación 4.39 (b) Velocidad de formación de monóxido de carbono con modelo presentado en ecuación 4.40.

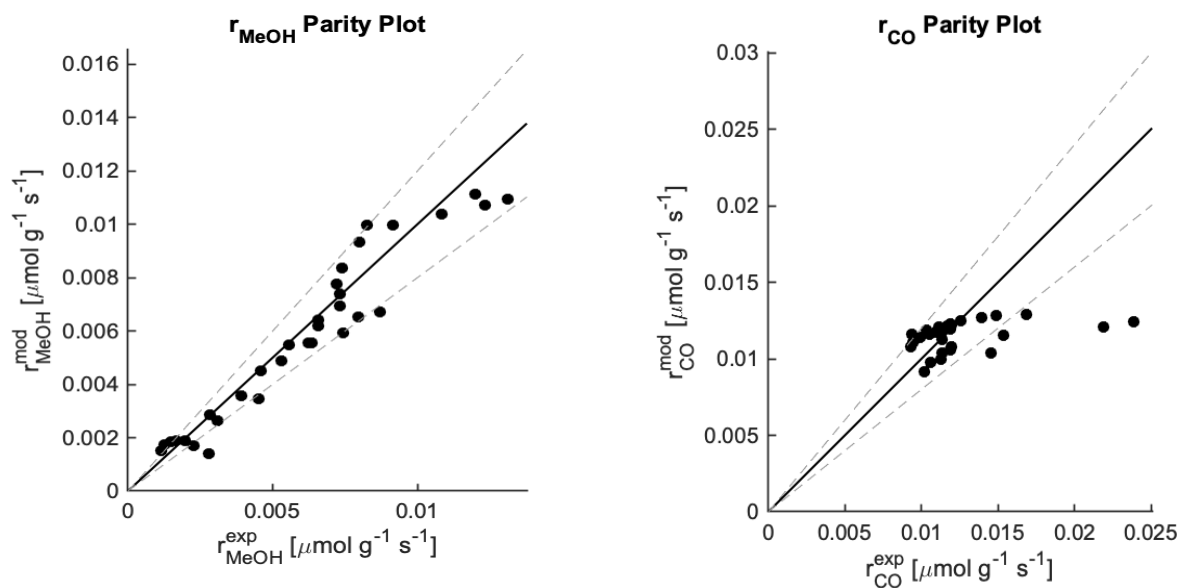


Figura 4-12. Gráfico de paridad catalizador Cu/ZrO₂-1 (a) Velocidad de formación de metanol con modelo presentado en ecuación 4.41 (b) Velocidad de formación de monóxido de carbono con modelo presentado en ecuación 4.42.

Finalmente en la sección 7.8, se encuentra la reproducción de experimentos realizados al variar la presión parcial de productos, representados en la Figura 4-4 y Figura 4-5 para el catalizador Cu/ZrO₂-15, y en la Figura 4-7 y Figura 4-8 para el catalizador Cu/ZrO₂-1. Además, es posible encontrar los intervalos de confianza de los parámetros cinéticos ajustados señalados en la Tabla 4-6, calculados con la ecuación 3.18 en la Tabla 7-7.

5 Conclusiones

Los resultados de este estudio indican que la hidrogenación de CO_2 a metanol sobre catalizadores Cu/ZrO_2 con distintas cargas metálicas sigue un mismo esquema general de reacción. En ambos casos, la formación de productos ocurre sobre el mismo tipo de sitio activo, y la ruta superficial dominante corresponde a la del formiato bidentado, asumido como la especie intermedia más abundante en la superficie. Este mecanismo fue validado mediante el ajuste de modelos cinéticos tipo Langmuir-Hinshelwood a velocidades experimentales corregidas, reproduciendo adecuadamente las dependencias con respecto a las presiones parciales de los reactivos y productos.

Sin embargo, se observa que la carga metálica de cobre no solo favorece la velocidad de formación de productos, sino que también modifica la forma funcional de las expresiones cinéticas. En primer lugar, el catalizador $\text{Cu/ZrO}_2\text{-15}$ presenta una inhibición selectiva del agua sobre la formación de metanol, a diferencia de $\text{Cu/ZrO}_2\text{-1}$ donde este efecto no se manifiesta. Además, el sistema con mayor contenido de cobre involucra una mayor cantidad de átomos de hidrógeno en su paso cinéticamente relevante. Finalmente, los cambios observados en los órdenes aparentes con respecto a la presión de los reactivos sugieren que la cobertura de sitios vacíos varía entre ambos catalizadores.

Estas diferencias cinéticas se pueden racionalizar a partir del rol que cumple la especie OH , la cual actúa como un intermediario relevante en ambas rutas de formación. En particular, en $\text{Cu/ZrO}_2\text{-15}$ la presencia de esta especie previo al paso cinéticamente relevante en el mecanismo de reacción, contribuye a la inhibición selectiva observada y en el aumento de hidrógenos involucrados en su paso cinéticamente relevante. Asimismo, los resultados sugieren que la especie responsable de disociarse en la molécula hidroxilo cambia con la carga metálica de cobre, lo que implica el cambio en el mecanismo de reacción y muestra que no existe la inhibición selectiva (propia del mecanismo) por parte del agua para el catalizador $\text{Cu/ZrO}_2\text{-1}$.

Estas diferencias mecanísticas pueden explicarse por efectos estructurales inducidos por la carga metálica, particularmente en la naturaleza de la interfaz Cu-ZrO_2 . Esta hipótesis se ve respaldada por los perfiles TPR, donde $\text{Cu/ZrO}_2\text{-15}$ presenta una mayor reducibilidad superficial hacia menores temperaturas, lo que sugiere alta actividad en las condiciones de reacción ($230\text{ }^\circ\text{C}$), que permitiría la disociación de especies en la molécula OH requiriendo un intermediario de reacción con menos hidrógenos en su estructura.

6 Bibliografía

1. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2023). *Climate change 2021 – The physical science basis: Working Group I contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press.
2. Kahn, M. E., Mohaddes, K., Ng, R. N. C., Pesaran, M. H., Raissi, M., & Yang, J. C. (2021). Long-term macroeconomic effects of climate change: A cross-country analysis. *Energy Economics*, 104, 105624. <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2021.105624>
3. Romanello, M., McGushin, A., di Napoli, C., Drummond, P., Hughes, N., Jamart, L., Kennard, H., Lampard, P., Solano Rodriguez, B., Arnell, N., Ayeb-Karlsson, S., Belesova, K., Cai, W., Campbell-Lendrum, D., Capstick, S., Chambers, J., Chu, L., Ciampi, L., Dalin, C., ... Hamilton, I. (2021). The 2021 report of the Lancet Countdown on health and climate change: Code red for a healthy future. *The Lancet*, 398(10311), 1619–1662. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(21\)01787-6](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(21)01787-6)
4. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2023). *Climate change 2022 – Impacts, adaptation and vulnerability: Working Group II contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press
5. Ramanathan, V., & Feng, Y. (2009). Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives. *Atmospheric Environment*, 43(1), 37–50. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.063>
6. Specht, E., Redemann, T., & Lorenz, N. (2016). Simplified mathematical model for calculating global warming through anthropogenic CO₂. *International Journal of Thermal Sciences*, 102, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2015.10.039>
7. Cuéllar-Franca, R. M., & Azapagic, A. (2015). Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal of CO₂ Utilization*, 9, 82–102. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.001>
8. Bertau, M., Offermanns, H., Plass, L., Schmidt, F., & Wernicke, H. J. (2014). *Methanol: The basic chemical and energy feedstock of the future*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-39709-7>
9. Olah, G. A. (2005). Beyond oil and gas: The methanol economy. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(18), 2636–2639. <https://doi.org/10.1002/anie.200462121>
10. Ilias, S., & Bhan, A. (2013). Mechanism of the catalytic conversion of methanol to hydrocarbons. *ACS Catalysis*, 3(1), 18–31.
11. Hosseini, S. E., & Wahid, M. A. (2016). Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 850–866. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.112>
12. Ertl, G. (2008). *Handbook of heterogeneous catalysis. Volume 6*. Wiley-VCH.
13. Li, H., Wang, L., Gao, X., & Xiao, F. S. (2022). Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst modulated by zirconia with enhanced performance in CO₂ hydrogenation to methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(29), 10446–10454. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00172>
14. Kanuri, S., Roy, S., Chakraborty, C., Datta, S. P., Singh, S. A., & Dinda, S. (2022). An insight of CO₂ hydrogenation to methanol synthesis: Thermodynamics, catalysts, operating parameters, and reaction mechanism. *International Journal of Energy Research*, 46(5), 5503–5522. <https://doi.org/10.1002/er.7562>
15. Pacchioni, G. (2024). From CO₂ to methanol on Cu/ZnO/Al₂O₃ industrial catalyst: What do we know about the active phase and the reaction mechanism? *ACS Catalysis*, 14(4), 2730–2745. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c05669>
16. Wu, K., Xing, L., & Ji, Y. (2023). Synthesis and applications of copper-based catalysts. *Catalysts*, 13(6), 973. <https://doi.org/10.3390/catal13060973>
17. Twigg, M. V., & Spencer, M. S. (2001). Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions. *Applied Catalysis A: General*, 212, 161–174.
18. Wang, F., Chen, F., Guo, X., He, Y., Gao, W., Yasuda, S., Yang, G., & Tsubaki, N. (2024). Enhanced performance and stability of Cu/ZnO catalyst by hydrophobic treatment for low-temperature methanol synthesis from CO₂. *Catalysis Today*, 425, 114344. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114344>
19. Sehested, J. (2019). Industrial and scientific directions of methanol catalyst development. *Journal of Catalysis*, 371, 368–375. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.02.002>
20. Gómez, D., Vergara, T., Ortega, M., Diaconescu, V. M., Simonelli, L., Concepción, P., Jiménez, R., & Karelovic, A. (2024). Interdependence between the extent of Ga promotion, the nature of active sites, and the reaction mechanism over Cu catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol. *ACS Catalysis*, 14(20), 15265–15278. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c04577>

21. Rodriguez, J. A., Liu, P., Stacchiola, D. J., Senanayake, S. D., White, M. G., & Chen, J. G. (2015). Hydrogenation of CO₂ to methanol: Importance of metal–oxide and metal–carbide interfaces in the activation of CO₂. *ACS Catalysis*, 5(11), 6696–6706. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01755>
22. Jiang, X., Koizumi, N., Guo, X., & Song, C. (2015). Bimetallic Pd–Cu catalysts for selective CO₂ hydrogenation to methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170–171, 173–185. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.010>
23. Zhou, H., Docherty, S. R., Phongprueksathat, N., Chen, Z., Bukhtiyarov, A. V., Prosvirin, I. P., Safonova, O. V., Urakawa, A., Copéret, C., Müller, C. R., & Fedorov, A. (2023). Combining atomic layer deposition with surface organometallic chemistry to enhance atomic-scale interactions and improve the activity and selectivity of Cu–Zn/SiO₂ catalysts for the hydrogenation of CO₂ to methanol. *JACS Au*, 3(9), 2536–2549. <https://doi.org/10.1021/jacsau.3c00319>
24. Karelavic, A., & Ruiz, P. (2015). The role of copper particle size in low pressure methanol synthesis via CO₂ hydrogenation over Cu/ZnO catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 5(2), 869–881. <https://doi.org/10.1039/c4cy00848k>
25. Amenomiya, Y. (1987). Methanol synthesis from CO + H₂ II. Copper-based binary and ternary catalysts. *Applied Catalysis*, 30, 57–69.
26. Ferrah, D., Haines, A. R., Galhenage, R. P., Bruce, J. P., Babore, A. D., Hunt, A., Waluyo, I., & Hemminger, J. C. (2019). Wet chemical growth and thermocatalytic activity of Cu-based nanoparticles supported on TiO₂ nanoparticles/HOPG: In situ ambient pressure XPS study of the CO₂ hydrogenation reaction. *ACS Catalysis*, 9(8), 6783–6802. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01419>
27. Shi, Z., Tan, Q., Tian, C., Pan, Y., Sun, X., Zhang, J., & Wu, D. (2019). CO₂ hydrogenation to methanol over Cu–In intermetallic catalysts: Effect of reduction temperature. *Journal of Catalysis*, 379, 78–89. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.09.024>
28. Zhao, H., Yu, R., Ma, S., Xu, K., Chen, Y., Jiang, K., Fang, Y., Zhu, C., Liu, X., Tang, Y., Wu, L., Wu, Y., Jiang, Q., He, P., Liu, Z., & Tan, L. (2022). The role of Cu₁–O₃ species in single-atom Cu/ZrO₂ catalyst for CO₂ hydrogenation. *Nature Catalysis*, 5(9), 818–831. <https://doi.org/10.1038/s41929-022-00840-0>
29. Nitta, Y., Suwata, O., Ikeda, Y., Tanaka, H., Matsuda, H., & Komai, T. (1994). Copper–zirconia catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide: Effect of ZnO addition to Cu–ZrO₂ catalysts. *Catalysis Letters*, 26, 345–354. <https://doi.org/10.1007/BF00810608>
30. Wu, C., Liang, B., Wang, J., Li, X., & Wang, X. (2020). Inverse ZrO₂/Cu as a highly efficient methanol synthesis catalyst from CO₂ hydrogenation. *Nature Communications*, 11, 5767. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19530-0>
31. Hengne, A. M., Samal, A. K., Enakonda, L. R., Harb, M., Gevers, L. E., Anjum, D. H., Hedhili, M. N., Saih, Y., Huang, K. W., & Basset, J. M. (2018). Ni–Sn-supported ZrO₂ catalysts modified by indium for selective CO₂ hydrogenation to methanol. *ACS Omega*, 3(4), 3688–3701. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00211>
32. Zhou, J., Zheng, H., Sheng, W., Hao, X., & Zhang, X. (2024). Preparation and anti-icing properties of zirconia superhydrophobic coating. *Molecules*, 29(8), 1837. <https://doi.org/10.3390/molecules29081837>
33. Li, K., & Chen, J. G. (2019). CO₂ hydrogenation to methanol over ZrO₂-containing catalysts: Insights into ZrO₂-induced synergy. *ACS Catalysis*, 9(9), 7840–7861. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01943>
34. Witton, T., Chalorngtham, J., Dumrongbunditkul, P., Chareonpanich, M., & Limtrakul, J. (2016). CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZrO₂ catalysts: Effects of zirconia phases. *Chemical Engineering Journal*, 293, 327–336. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.069>
35. Tada, S., Kayamori, S., Honma, T., Kamei, H., Nariyuki, A., Kon, K., Toyao, T., Shimizu, K. I., & Satokawa, S. (2018). Design of interfacial sites between Cu and amorphous ZrO₂ dedicated to CO₂-to-methanol hydrogenation. *ACS Catalysis*, 8(9), 7809–7819. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01396>
36. Jung, K. D., & Bell, A. T. (2000). Role of hydrogen spillover in methanol synthesis over Cu/ZrO₂. *Journal of Catalysis*, 193(2), 207–223. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2881>
37. Vergara, T., Gómez, D., Warmuth, L., Enss, A. E., Peterlechner, M., Pallacán, R., Diaconescu, V. M., Simonelli, L., Studt, F., Concepción, P., Jiménez, R., & Karelavic, A. (2024). On the structure sensitivity of CO₂ hydrogenation over Cu/ZrO₂: Insights into the role of the support and the active sites. *ACS Catalysis*, 14(18), 14127–14138. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c03803>
38. Yang, Y., White, M. G., & Liu, P. (2012). Theoretical study of methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on metal-doped Cu(111) surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(1), 248–256. <https://doi.org/10.1021/jp208448c>
39. Feng, S., He, X., Deng, Y., Xu, H., Dun, C., & Huang, W. (2025). Unraveling reaction pathways in CO₂ hydrogenation to methanol at metal–oxide interfaces. *ACS Catalysis*, 15(?), 11981–11992. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5c02435>
40. Huš, M., Kopač, D., Štefančič, N. S., Jurković, D. L., Dasireddy, V. D. B. C., & Likozar, B. (2017). Unravelling the mechanisms of CO₂ hydrogenation to methanol on Cu-based catalysts using first-principles multiscale modelling and experiments. *Catalysis Science & Technology*, 7(24), 5900–5913. <https://doi.org/10.1039/c7cy01659j>

41. Liu, L., Wang, X., Lu, S., Li, J., Zhang, H., Su, X., Xue, F., Cao, B., & Fang, T. (2022). Mechanism of CO₂ hydrogenation over a Zr₁-Cu single-atom catalyst. *New Journal of Chemistry*, 46(11), 5043–5051. <https://doi.org/10.1039/d1nj05938f>
42. Tameh, M. S., Dearden, A. K., & Huang, C. (2018). Accuracy of Density Functional Theory for Predicting Kinetics of Methanol Synthesis from CO and CO₂ Hydrogenation on Copper. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(31), 17942–17953. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06498>
43. Lin, T. C., Nolen, M. A., Farberow, C. A., Kwon, S., & Bhan, A. (2025). Mechanistic and kinetic relevance of hydrogen and water in CO₂ hydrogenation on Cu-based catalysts. *Journal of Catalysis*, 443, 115936. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2024.115936>
44. Meunier, F. C., Dansette, I., Paredes-Nunez, A., & Schuurman, Y. (2023). Cu-bound formates are main reaction intermediates during CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZrO₂. *Angewandte Chemie International Edition*, 62(29), e202303939. <https://doi.org/10.1002/anie.202303939>
45. Ding, J., Wang, D., Li, J., & Huang, W. (2025). ZrO₂ morphology-dependent Cu–ZrO₂ interfacial catalysis in CO₂ hydrogenation to methanol reaction. *ACS Catalysis*, 15(?), 12386–12394. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5c01716>
46. Wang, G., Morikawa, Y., Matsumoto, T., & Nakamura, J. (2006). Why is formate synthesis insensitive to copper surface structures? *Journal of Physical Chemistry B*, 110(1), 9–11. <https://doi.org/10.1021/jp055689e>
47. Grabow, L. C., & Mavrikakis, M. (2011). Mechanism of methanol synthesis on Cu through CO₂ and CO hydrogenation. *ACS Catalysis*, 1(4), 365–384. <https://doi.org/10.1021/cs200055d>
48. Zhang, F., Li, B., Quan, X., Wang, K., Xu, J., Wu, T., Li, Z., Yan, M., Liu, S., He, Y., Shi, Y., Su, Y., & Xie, P. (2024). Revealing the dynamics of oxygen vacancy in ZnO_{1-x}/Cu during robust methanol synthesis from CO₂. *ACS Catalysis*, 14(9), 7136–7148. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c01648>
49. Fogler, H. S. (2016). *Elements of chemical reaction engineering* (5th ed.). Pearson Education.
50. Rushton, M. J. D., Ipatova, I., Evitts, L. J., Lee, W. E., & Middleburgh, S. C. (2019). Stoichiometry deviation in amorphous zirconium dioxide. *RSC Advances*, 9(29), 16320–16327. <https://doi.org/10.1039/c9ra01865d>
51. Rabee, A. I. M., Abed, H., Vuong, T. H., Bartling, S., Krauß, L., Atia, H., Rockstroh, N., Kondratenko, E. V., Brückner, A., & Rabeah, J. (2024). CeO₂-supported single-atom Cu catalysts modified with Fe for RWGS reaction: Deciphering the role of Fe in the reaction mechanism by in situ/operando spectroscopic techniques. *ACS Catalysis*, 14(14), 10913–10927. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c01493>
52. Han, X., Xiao, T., Li, M., Hao, Z., Chen, J., Pan, Y., Zi, X., Zhang, H., Xi, S., Wai, H. M., Kawi, S., & Ma, X. (2023). Synergetic interaction between single-atom Cu and Ga₂O₃ enhances CO₂ hydrogenation to methanol over CuGaZrO_x. *ACS Catalysis*, 13(20), 13679–13690. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c03431>
53. Vannice, M. A. (2005). *Kinetics of Catalytic Reactions*. Springer.
54. Koitaya, T., Shiozawa, Y., Yoshikura, Y., Mukai, K., Yoshimoto, S., & Yoshinobu, J. (2024). Low-temperature dissociation of CO₂ molecules on vicinal Cu surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 26(12), 9226–9233. <https://doi.org/10.1039/d3cp06336d>
55. Graaf, G. H., & Winkelman, J. G. M. (2016). Chemical equilibria in methanol synthesis including the water–gas shift reaction: A critical reassessment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(20), 5854–5864. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00815>
56. Lebeau, B., Naboulsi, I., Michelin, L., Marichal, C., Rigolet, S., Carteret, C., Brunet, S., Bonne, M., & Blin, J. L. (2020). Amorphous mesostructured zirconia with high (hydro)thermal stability. *RSC Advances*, 10(44), 26165–26176. <https://doi.org/10.1039/d0ra04824k>
57. Mears, D. E. (1971). Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 10(4), 541–547. <https://doi.org/10.1021/i260040a020>

7 Anexos

7.1 Síntesis de catalizadores

Establecida la molaridad de la solución A (0,03 M) y el porcentaje en peso de cobre (1% Y 15%) en el catalizador, se puede determinar el peso necesario de precursores a través de la siguiente metodología de cálculo:

$$M = 0.03 \text{ M} = \frac{n_{\text{precursores}}}{L_{\text{solución}}} \quad (7.1)$$

Determinando que se utilizarán 200 mL de agua destilada como volumen de solución, se obtienen los moles de precursores con la siguiente ecuación:

$$n_{\text{precursores}} = 0,03 \text{ M} \cdot 0,02 \text{ L} = 0,06 \text{ moles precursores} \quad (7.2)$$

Por otra parte, se determina la masa necesaria de cobre y de zirconia que tendrá el catalizador tal que:

$$m_{\text{Cu}} = \frac{\%p/p}{100} \cdot m_{\text{cat}} \quad (7.3)$$

$$m_{\text{ZrO}_2} = m_{\text{cat}} - \frac{\%p/p}{100} \cdot m_{\text{cat}} \quad (7.4)$$

Además, se sabe que:

$$n_{\text{precursores}} = n_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{ZrO(NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 0,06 \quad (7.5)$$

Donde por cada mol de precursor $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ existe un mol de cobre y que por cada mol de precursor $\text{Zr(NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ existe un mol de ZrO_2 . Por lo tanto:

$$n_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{M \cdot M_{\text{Cu}}} = \frac{\frac{\%p/p}{100} \cdot m_{\text{cat}}}{M \cdot M_{\text{Cu}}} \quad (7.6)$$

$$n_{\text{ZrO(NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{ZrO}_2} = \frac{m_{\text{ZrO}_2}}{M \cdot M_{\text{ZrO}_2}} = \frac{m_{\text{cat}} - \frac{\%p/p}{100} \cdot m_{\text{cat}}}{M \cdot M_{\text{ZrO}_2}} \quad (7.7)$$

De esta manera, se pueden obtener los moles de precursores necesarios resolviendo cuanta masa de catalizador se necesita con la siguiente expresión:

$$\frac{m_{\text{cat}} - \frac{\%p/p}{100} \cdot m_{\text{cat}}}{M \cdot M_{\text{ZrO}_2}} + \frac{\frac{\%p/p}{100} \cdot m_{\text{cat}}}{M \cdot M_{\text{Cu}}} = 0,06 \quad (7.8)$$

Utilizando la ecuación 7.6 y 7.7 se determina la cantidad de moles necesarios para cada precursor.

Para obtener la masa necesaria de cada precursor se determina tal que:

$$m_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} \cdot M \cdot M_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} \quad (7.9)$$

$$m_{ZrO(NO_3)_4 \cdot 5H_2O} = n_{ZrO(NO_3)_2 \cdot 5H_2O} \cdot M \cdot M_{ZrO(NO_3)_2 \cdot 5H_2O} \quad (7.10)$$

Realizando los cálculos de masa, se determinan las masas necesarias de precursores, la cuales se resumen en la Tabla 7-1

Tabla 7-1. Masas utilizadas para la síntesis de catalizadores Cu/ZrO₂

	CuZrO ₂ -1	CuZrO ₂ -15
Cu (NO ₃) ₂ · 3H ₂ O / [g]	0,028	0,37
ZrO (NO ₃) ₂ · 6H ₂ O / [g]	1,98	1,44

7.2 Determinación formula conversión de CO₂

Considerando las reacciones mostradas en las ecuaciones 1.1 y 1.2, y dado el enfoque estequiométrico de la reacción se pueden formar la Tabla 7-2 y Tabla 7-3:

Tabla 7-2. Tabla estequiométrica para la formación de metanol

Especie	Inicio	Cambio	Final de la reacción
CO ₂	$F_{CO_2,0rx,1}$	$-F_{CO_2,0rx,1} X_{rx1}$	$F_{CO_2rx,1} = F_{CO_2,0rx,1} (1 - X_{rx1})$
H ₂	$F_{H_2,0rx,1}$	$-3F_{H_2,0rx,1} X_{rx1}$	$F_{H_2} = F_{CO_2,0rx,1} \left(\frac{F_{H_2,0rx,1}}{F_{CO_2,0rx,1}} - 3X_{rx1} \right)$
CH ₃ OH	--	$+F_{CO_2,0rx,1} X_{rx1}$	$F_{MeOH} = F_{CO_2,0} X_{rx1}$
H ₂ O	--	$+F_{CO_2,0rx,1} X_{rx1}$	$F_{H_2Orx,1} = F_{CO_2,0} X_{rx1}$
Total	$F_{T,0rx,1}$	--	$F_{Trx,1} = F_{T,0rx,1} - F_{CO_2,0rx,1} X_{rx1}$ $F_{Trx,1} = F_{T,0rx,1} - 2F_{MeOH}$

Cabe destacar, que las reacciones ocurren en paralelo y al formar las tablas estequiométricas, se asume que están ocurriendo por separado, esto con el fin práctico de identificar el cambio de moles en la reacción para el posterior desarrollo del balance de materia.

Tabla 7-3. Tabla estequiométrica para la formación de monóxido de carbono

Especie	Inicio	Cambio	Final de la reacción
CO ₂	$F_{CO_2,0rx,2}$	$-F_{CO_2,0rx,2} X_{rx2}$	$F_{CO_2rx,2} = F_{CO_2,0rx,2} (1 - X_{rx2})$
H ₂	$F_{H_2,0rx,1}$	$-F_{CO_2,0rx,2} X_{rx2}$	$F_{H_2rx,2} = F_{CO_2,0rx,2} \left(\frac{F_{H_2,0}}{F_{CO_2,0}} - X_{rx2} \right)$
CO	--	$+F_{CO_2,0rx,2} X_{rx2}$	$F_{CO} = F_{CO_2,0rx,2} X_{rx2}$

H_2O	--	$+F_{CO_2,0rx,2}X_{rx_2}$	$F_{H_2O_{rx,2}} = F_{CO_2,0rx,2}X_{rx_2}$
Total	$F_{T,0rx,2}$	--	$F_{T_{rx,2}} = F_{T,0rx,2}$

Quedando establecido que, para la reacción de formación de metanol, existe una contracción volumétrica debido a la estequiometría de la reacción. Considerando la definición de conversión del reactivo limitante (CO_2) en la ecuación 7.11:

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2,0} - F_{CO_2,p}}{F_{CO_2,0}} \quad (7.11)$$

Definiendo

$$F_{CO_2,0} = F_{CO_2,0rx,1} + F_{CO_2,0rx,2} \quad (7.12)$$

$$F_{CO_2,p} = F_{CO_2,rx,1} + F_{CO_2,rx,2} \quad (7.13)$$

$$F_{T,0} = F_{T,0rx,1} + F_{T,0rx,2} \quad (7.14)$$

$$F_T = F_{T_{rx,1}} + F_{T_{rx,2}} \quad (7.15)$$

Además, se define:

$$F_{CO_2,0} - F_{CO_2,p} = F_{MeOH} + F_{CO} = F_T(y_{MeOH} + y_{CO}) \quad (7.16)$$

$$F_T = F_{T,0} - 2F_{MeOH} = F_{T,0} - 2F_T \cdot y_{MeOH} \quad (7.17)$$

$$F_T(1 + 2y_{MeOH}) = F_{T,0} \Rightarrow F_{CO_2,0} = y_{CO,0} \cdot F_T(1 + 2y_{MeOH}) \quad (7.18)$$

De esta manera, reemplazando las expresiones obtenidas en las ecuaciones 7.16 y 7.18 en la ecuación 7.11, se obtiene:

$$X_{CO_2} = \frac{F_T(y_{MeOH} + y_{CO})}{y_{CO,0} \cdot F_T(1 + 2y_{MeOH})} = \frac{(y_{MeOH} + y_{CO})}{y_{CO,0} \cdot (1 + 2y_{MeOH})} \quad (7.19)$$

Por otra parte, tal como se mencionó en la sección *Mediciones y ensayos cinéticos*, el cromatógrafo de gases mide la razón v/v de los productos y reactivos a condición ambiente (1 atm y 20°C). Los valores de calibración del equipo son entregados en la Tabla 7-4 en unidades de %vol/área.

Tabla 7-4. Factores de calibración cromatógrafo de gases SRI 8610C.

Detector/Compuesto	CO	MeOH	CO ₂	N ₂
FID	-	$6,1455 \cdot 10^{-5}$	-	-
FIDm	$1,9919 \cdot 10^{-5}$	-	$6,1535 \cdot 10^{-5}$	
TCD	0,009047	-	0,0173	0,0101

7.3 Cálculo de la cercanía al equilibrio

El equilibrio se presenta como una restricción termodinámica de las reacciones químicas involucradas en la síntesis de metanol a través de la hidrogenación de dióxido de carbono. Es por esto, que se define la cercanía al equilibrio que tiene una reacción química, η , mediante un coeficiente de reversibilidad expresado como:

$$\eta_{rx,i} = \frac{Q_i}{K_{eq,i}} \quad (7.20)$$

Donde

Q_i : Es el cociente de reacción definido como el producto de las actividades o presiones parciales de productos sobre reactivos para la reacción “i”.

$K_{eq,i}$: Es la constante de equilibrio para la reacción “i” a la temperatura de operación.

Para el cálculo de los cocientes de reacción para la velocidad de formación de metanol y de monóxido de carbono, se utilizan las ecuaciones 7.21 y 7.22, respectivamente.

$$Q_{MeOH} = \frac{1}{P^2} \frac{y_{MeOH} \cdot y_{H_2O}}{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}^3} \quad (7.21)$$

$$Q_{CO} = \frac{y_{CO} \cdot y_{H_2O}}{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}} \quad (7.22)$$

Graf et al. [55] definen un método a través de la ecuación de estado Soave-Redlich-Kwong (SRK) para el cálculo de las constantes de equilibrio para la formación de metanol y de monóxido de carbono tras el ajuste de datos experimentales, generando una ecuación de la forma:

$$\ln K_{eq,i} = \frac{1}{RT} (a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 + a_6 T^5) + a_7 \cdot \ln T \quad (7.23)$$

Con T en Kelvin y definiendo las constantes a_i , para cada una de las reacciones químicas, según la Tabla 7-5.

Tabla 7-5. Parámetros ajustados por Graff para la obtención de la constante de equilibrio.

	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7
MeOH	74414	189,26	$3,24 \cdot 10^{-2}$	$7,04 \cdot 10^{-6}$	$-5,61 \cdot 10^{-9}$	$1,03 \cdot 10^{-12}$	$-6,44 \cdot 10^1$
CO	-39412	$-5,42 \cdot 10^1$	$-5,56 \cdot 10^{-2}$	$2,58 \cdot 10^{-5}$	$-7,66 \cdot 10^{-9}$	$1,02 \cdot 10^{-12}$	$1,84 \cdot 10^1$

Cabe destacar, que la obtención de la constante de equilibrio para la velocidad de formación de metanol es determinada a través de la hidrogenación de CO, sin embargo, el estudio también demuestra que para obtener la constante de equilibrio de la formación de metanol a través de la hidrogenación de CO₂, se deben multiplicar las constantes de equilibrio de la formación de CO a

través de la hidrogenación de CO₂ y la constante de equilibrio de la formación de metanol a través de la hidrogenación de CO, tal que:

$$K_{eq,MeOH} = K_{eq,CO} \cdot K_{eq,MeOH(CO)} \quad (7.24)$$

Con $K_{eq,MeOH}$ la constante de equilibrio para la formación de metanol a través de a hidrogenación de CO₂, $K_{eq,CO}$ la constante de equilibrio para la formación de CO a través de la hidrogenación de CO₂ y $K_{eq,MeOH(CO)}$ la constante de equilibrio para la formación de metanol a través de a hidrogenación de CO.

Los cálculos de cercanía al equilibrio para la formación de metanol —compuesto crítico en estas reacciones— arrojaron su valor máximo para el catalizador Cu/ZrO₂-15 bajo las condiciones de $P_{H_2} = 0,5$ [bar], $P_{CO_2} = 0,75$ [bar] con un flujo de 20 [mL/min] a 230°C y 8 [bar] de presión del sistema. En estas condiciones valor obtenido fue $\eta_{rx,i} = 0,56$.

7.4 Efectos de la transferencia de masa y de calor

Como se mencionó anteriormente en la sección 3.4 y 4.3 , la evaluación de las limitaciones de transporte de masa y calor en sistemas catalíticos es fundamental para asegurar que las velocidades de reacción medidas reflejen la verdadera cinética intrínseca. Identificar y descartar efectos difusionales o térmicos permite obtener parámetros cinéticos representativos del mecanismo real y evitar interpretaciones erróneas.

7.4.1 Efectos difusivos de la transferencia de masa.

Para la determinación de los efectos difusionales, se consideran con mayor efecto aquellos al interior de la partícula de catalizador poroso. Por lo general, para discernir el efecto de la difusión interna del catalizador, se utiliza el criterio Weisz-Prater, descrito por la formula general presente en la ecuación 7.25, la cual compara la velocidad de reacción observada con la velocidad de transferencia de masa hacia los sitios activos dentro de los poros del catalizador

$$N_{W-P} = \frac{r_{obs} R_p^2}{C_S D_{eff}} \quad (7.25)$$

Donde

r_{obs} : Es la velocidad observada de formación.

R_p : Es el radio promedio de la partícula de catalizador

D_{eff} : Difusividad efectiva del reactante dentro del poro

C_s : Es la concentración en superficie del reactante.

Cabe destacar, que el criterio señala que si el número adimensional, N_{W-P} , es menor a 0,3 la reacción no está limitada por difusión interna. Por el contrario, si el número es mayor a 0,3 la reacción si está afectada por difusión interna, y la velocidad observada no refleja la cinética intrínseca.

Para el cálculo, se consideran las condiciones cinéticas experimentales más desfavorables según la definición establecida, es decir, aquellas que maximicen el término $C_s \cdot D_{eff}$ y minimicen el término $r_{obs} R_p^2$. Dicho esto, se considera como condición más desfavorable aquella en la que la especie adsorbida en la superficie es el dióxido de carbono bajo la menor presión experimental evaluada, para el catalizador Cu/ZrO₂-1. Esta selección se debe a que corresponde al escenario con la menor velocidad de formación observada. Para esto, se utiliza un diámetro de partícula de 250 μm y se asume que la difusión interna está gobernada por la difusividad de Knudsen (D_{kn}) versus a la difusividad en el seno del fluido (D_b). Se definen las constantes tal que:

$$C_s = \frac{P_{CO_2}}{RT} \quad (7.26)$$

$$D_{eff} = \frac{1}{\frac{1}{D_{Kn}} + \frac{1}{D_b}} = D_{kn} \quad (7.27)$$

$$D_{eff} = D_{kn} = \frac{1}{3} \bar{v} d_{pore} \quad (7.28)$$

$$\bar{v} = \left(\frac{8k_B T}{\pi \cdot \frac{M \cdot M_{CO_2}}{N_A}} \right)^{0,5} \quad (7.29)$$

Donde k_B corresponde a la constante de Boltzmann, $M \cdot M_{CO_2}$ a la masa molecular de CO₂, π a la constante pi; N_A es el número de Avogadro y $\bar{v}$ es la velocidad media de las partículas de CO₂; R es la constante universal de los gases, T la temperatura de reacción y d_{pore} el diámetro de poro típico, 18,5 nm; en este caso para zirconia amorfa, valor determinado por Lebeau et al. [56]. La metodología de cálculo seguida en este estudio se fundamenta en los procedimientos descritos por Vannice [53]. El valor máximo del número Weisz-Prater, calculado, fue de $1.67 \cdot 10^{-6}$, demostrando que no existen limitaciones de transporte por difusión interna de transferencia de masa según este criterio.

7.4.2 Efectos de la transferencia de calor

La transferencia de calor, a diferencia de la transferencia de masa, tiende a tener un efecto mayor al exterior de la partícula de catalizador, más específicamente; entre el seno del fluido gaseoso y en la

superficie del catalizador. Para calificar estos efectos, se utiliza el criterio de Mears el cual fue derivado mediante un análisis por perturbaciones realizado por el propio Daniel Mears [57]. Este criterio se expresa según la siguiente relación adimensional:

$$\frac{-r_A \cdot [\Delta H_{rx}] R_p}{h T_b} \cdot \frac{E_{app}}{RT_b} < 0,15 \quad (7.30)$$

Donde se define $-r_A$ como la velocidad de consumo del reactivo limitante (CO_2), medición cinética que se puede determinar tal que

$$-r_A = -r_{\text{CO}_2} = r_{\text{MeOH}} \quad \text{ó} \quad -r_A = -r_{\text{CO}_2} = r_{\text{CO}} \quad (7.31)$$

Por otra parte, se definen los restantes términos involucrados en el criterio de Mears. La energía de activación aparente, E_{app} , determinadas en la sección 4.3. El calor de reacción ΔH_r definida como la variación de entalpía asociada a la reacción química, el radio de partícula, R_p , del catalizador. La temperatura del fluido circundante T_b se considera como la temperatura promedio del reactor. Finalmente, R , es la constante universal de los gases ideales. El coeficiente de transferencia de calor externo, h , que se estima a partir de correlaciones empíricas en función del régimen de flujo según las siguientes ecuaciones

$$h = \frac{Nu \cdot k_t}{d_p} \quad (7.32)$$

$$Nu = 2 + 0,6 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \quad (7.33)$$

Definiéndose, d_p como el diámetro de la partícula y k_t la conductividad térmica del gas. Mientras que Re se define el número de Reynolds, calculado como:

$$Re = \frac{v \cdot \rho \cdot d_p}{\mu} \quad (7.34)$$

Destacando que v , ρ y μ son la es la velocidad, densidad y viscosidad dinámica del fluido. La velocidad del fluido se calcula según la ecuación 7.35. Por otra parte, Pr es el número de Prandtl (Pr), el cual se determina a través de la base de datos NIST WebBook® junto con los valores de viscosidad, densidad y conductividad térmica utilizados. Aunque en la práctica el reactor se alimenta con una mezcla gaseosa compuesta por H_2 , N_2 y CO_2 , para el análisis del criterio de Mears se considera un sistema formado exclusivamente por dióxido de carbono. Esta aproximación resulta conservadora y adecuada, ya que el CO_2 presenta mayor viscosidad y menor conductividad térmica en comparación con los otros componentes, lo cual tiende a minimizar el coeficiente de transferencia de calor h . Por ende, asumir una alimentación puramente de CO_2 conduce a un caso más desfavorable, maximizando

el valor del lado izquierdo de la ecuación 7.30 y asegurando que, si no se presentan limitaciones bajo esta condición, tampoco ocurrirán en condiciones reales.

$$v = \frac{\dot{v}}{A_t \cdot \emptyset} \quad (7.35)$$

Donde F, corresponde al flujo volumétrico de gas alimentado al sistema de reacción, A_t el área transversal del reactor y $\emptyset$ a la porosidad del lecho. Tras los cálculos realizados, se determina que el valor máximo que toma la ecuación 7.30 es de $5,41 \cdot 10^{-6}$ siendo menor a 0,15 descartando así las limitaciones de transporte por transferencia de calor.

7.5 Conversión de CO₂ de mediciones cinéticas.

En la Tabla 7-6 se presentan las conversiones máximas y mínimas de dióxido de carbono obtenidas en las mediciones cinéticas, con el fin de ilustra que son menores a un 10%, lo cual permite realizar un ajuste diferencial de los datos cinéticos tal como se mencionó en la sección 3.6Ajuste de datos cinéticos.

Tabla 7-6. Conversiones máximas y mínimas de CO₂ en ensayos cinéticos para determinar dependencia de reactivos a 230°C.

Catalizador Cu/ ZrO ₂ -15			
Experimento	Presión Fija	Conversión máxima (%)	Conversión mínima (%)
Variación presión CO ₂	P _{H2} = 1	0,23	0,05
	P _{H2} = 3,5	0,18	0,14
	P _{H2} = 6	0,50	0,27
Variación presión H ₂	P _{CO2} = 0,75	0,59	0,35
	P _{CO2} = 2	0,20	0,12
	P _{CO2} = 4,5	0,19	0,14
Catalizador Cu/ ZrO ₂ -1			
Experimento	Presión fija	Conversión máxima (%)	Conversión mínima (%)
Variación presión CO ₂	P _{H2} = 1	9,07	1,29
	P _{H2} = 3,5	3,91	0,97
	P _{H2} = 6	5,78	2,72
Variación presión H ₂	P _{CO2} = 0,75	6,47	2,31
	P _{CO2} = 2	2,70	1,20
	P _{CO2} = 4,5	1,08	0,66

Por otra parte, en la Figura 7-1 , se presentan los resultados de conversión de CO₂ al variar el flujo total de alimentación al reactor para ambos catalizadores, cuyos resultado son evidenciados en la sección 4.4.3 y 4.5.3 para Cu/ZrO₂-15 y Cu/ZrO₂-1, respectivamente.

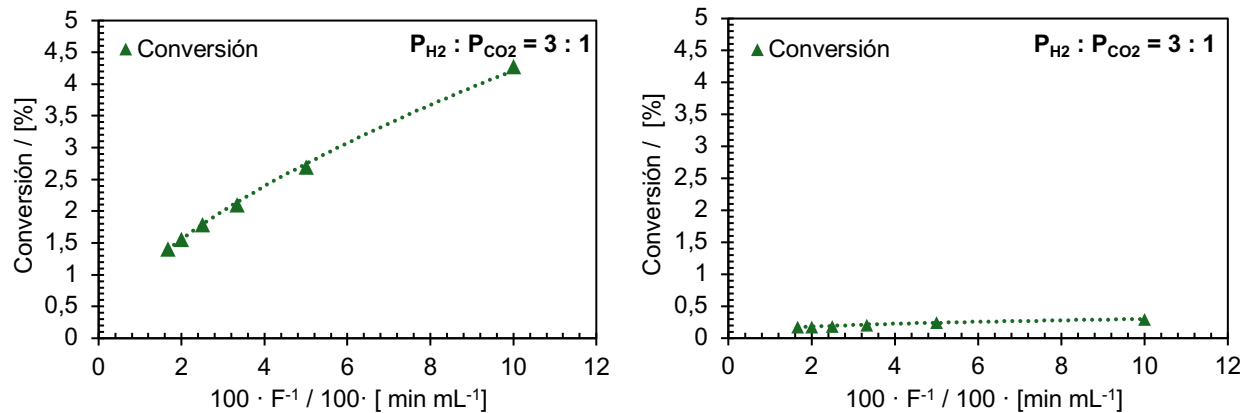


Figura 7-1. Conversiones de CO₂ en experimentos con variación de flujo de alimentación para catalizador (a)Cu/ZrO₂-15 y (b)Cu/ZrO₂-1.

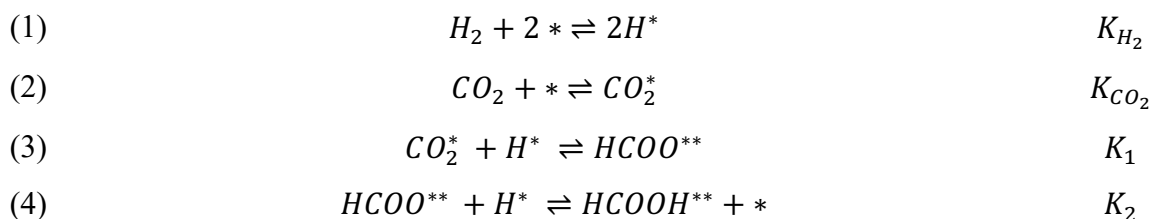
7.6 Mecanismos de reacción propuestos

7.6.1 Mecanismos de reacción catalizador Cu/ZrO₂-15

Para el catalizador Cu/ZrO₂-15 se proponen dos mecanismos distintos, uno representado por la Figura 7-2 que representa la formación de agua, metanol y monóxido de carbono en un solo sitio activo. Por otra parte, se propone un mecanismo, ilustrado en la Figura 7-3, que representa la formación de metanol y monóxido en un mismo sitio activo, mientras que la adsorción de la molécula de Hidrógeno y la formación de agua ocurre en otro sitio activo. Estos dos mecanismos cumplen con que las expresiones cinéticas posean el mismo denominador, tal como se estipuló en la sección 4.5.1 *Pruebas cinéticas presión constante de hidrógeno*.

7.6.1.1 Mecanismo de un solo sitio activo

Los pasos 3 a 9 de la Figura 7-2 corresponden exclusivamente a la síntesis de metanol, mientras que los pasos 10 a 12 son exclusivos para la formación de monóxido de carbono. Por su parte, los pasos 1, 2, 13 y 14 son compartidos en la formación de CO y MeOH y representan la formación de H₂O.



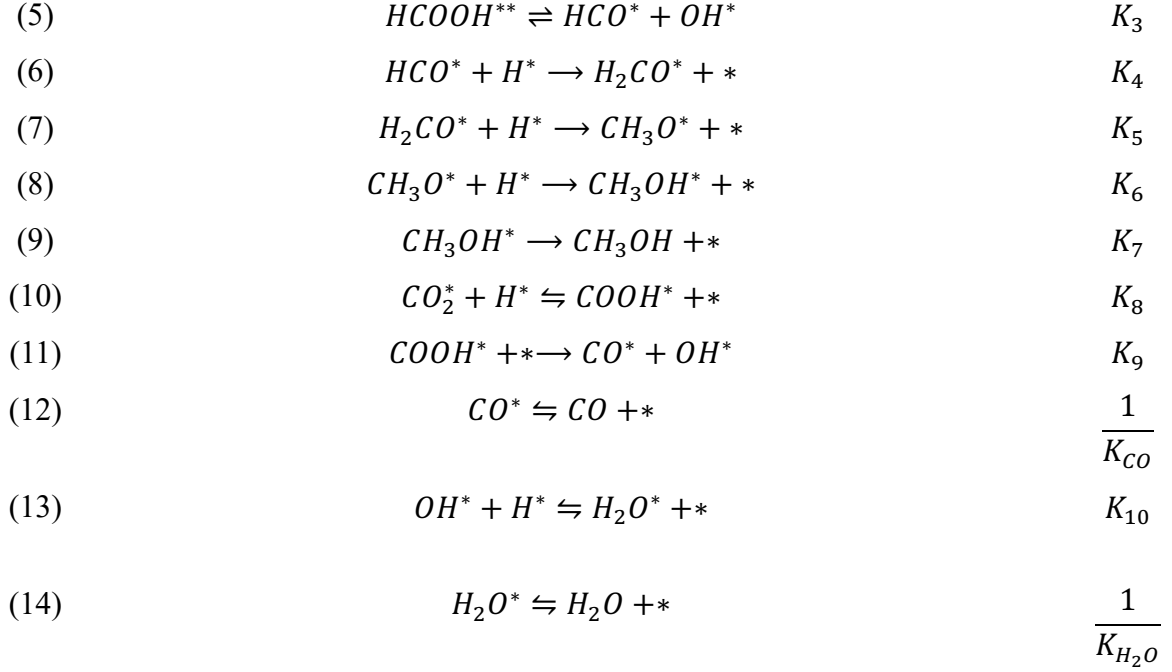


Figura 7-2. Mecanismo propuesto para catalizador Cu/ZrO₂-15 de dos sitios activos idénticos.

Considerando al paso cinéticamente relevante, para la síntesis de metanol, como el paso 6 del mecanismo propuesto, se obtiene una ecuación tal que:

$$r_{MeOH} = K_4 \cdot \theta_{HCO} \cdot \theta_H \quad (7.36)$$

Con la cobertura de especies definidas de los pasos previos al cinéticamente relevante, asumiendo que se encuentran en estado pseudoestacionario y termodinámicamente cuasi-equilibrados. Del paso 5, se define la cobertura de la especie HCO

$$\theta_{HCO} = K_3 \frac{\theta_{HCOOH}}{\theta_{OH}} \quad (7.37)$$

Del paso 4, la cobertura de HCOOH:

$$\theta_{HCOOH} = K_2 \frac{\theta_{HCOO} \cdot \theta_H}{\theta^*} \quad (7.38)$$

Del paso 3, la cobertura de HCOO:

$$\theta_{HCOO} = K_1 \cdot \theta_{CO_2} \cdot \theta_H \quad (7.39)$$

Y la cobertura de H y de CO₂ de los pasos 1 y 2, respectivamente:

$$\theta_H = \sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot \theta^*} \quad (7.40)$$

$$\theta_{CO_2} = K_{CO_2} \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^* \quad (7.41)$$

Reemplazando los términos de cobertura determinados de forma ascendente, se obtienen los siguientes términos:

$$\theta_{HCOO} = K_1 \cdot \left(\sqrt{k_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot \theta^*} \right) \cdot (K_{CO_2} \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^*) \quad (7.42)$$

$$\theta_{HCOO} = K_1 \sqrt{K_{H_2} K_{CO_2} \cdot P_{H_2}^{0.5} \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^{*2}} \quad (7.43)$$

$$\theta_{HCOOH} = \frac{K_2 \cdot (K_1 \sqrt{K_{H_2} K_{CO_2} \cdot P_{H_2}^{0.5} \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^{*2}}) \cdot (\sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot \theta^*})}{\theta^*} \quad (7.44)$$

$$\theta_{HCOOH} = K_2 K_1 K_{H_2} K_{CO_2} P_{H_2}^1 \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^{*2} \quad (7.45)$$

Ahora reemplazando en la cobertura de HCO

$$\theta_{HCO} = \frac{K_3 \cdot (K_2 K_1 K_{H_2} K_{CO_2} P_{H_2}^1 \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^{*2})}{\theta_{OH}} \quad (7.46)$$

Notemos que la cobertura de OH, es un paso común y se obtiene a partir de los pasos 13 y 14 del mecanismo propuesto, provocando expresiones tal que:

$$\theta_{OH} = \frac{K_{10} \cdot \theta_{H_2O} \cdot \theta^*}{\theta_H} \quad (7.47)$$

$$\theta_{H_2O} = K_{H_2O} \cdot P_{H_2O} \cdot \theta^* \quad (7.48)$$

Por lo tanto

$$\theta_{OH} = \frac{K_{10} \cdot K_{H_2O} \cdot P_{H_2O} \cdot \theta^*}{\sqrt{k_{H_2} \cdot P_{H_2}}} \quad (7.49)$$

$$\theta_{HCO} = \frac{K_3 K_2 K_1 K_{H_2}^{1.5} K_{CO_2} \cdot P_{H_2}^{1.5} \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^{*2}}{K_{10} \cdot K_{H_2O} \cdot P_{H_2O} \cdot \theta^*} \quad (7.50)$$

Así, la cobertura de HCO, queda determinada:

$$\theta_{HCO} = \frac{K_3 K_2 K_1 K_{H_2}^{1.5} K_{CO_2} \cdot P_{H_2}^{1.5} \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^*}{K_{10} \cdot K_{H_2O} \cdot P_{H_2O}} \quad (7.51)$$

Y reemplazando en la ecuación de velocidad:

$$r_{MeOH} = K_4 \left(\frac{K_3 K_2 K_1 K_{H_2}^{1.5} K_{CO_2} \cdot P_{H_2}^{1.5} \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^*}{K_{10} \cdot K_{H_2O} \cdot P_{H_2O}} \right) \cdot \left(\sqrt{k_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot \theta^*} \right) \quad (7.52)$$

Además, definiendo

$$K_{rds} = K_5 \frac{K_4 K_3 K_2 K_1 K_{H_2}^2 K_{CO_2}}{K_{10} \cdot K_{H_2O}} \quad (7.53)$$

De esta manera, queda una expresión cinética para la formación de metanol en función de variable medibles:

$$r_{MeOH} = \frac{K_{MeOH,15} (P_{H_2}^2 \cdot P_{CO_2})}{P_{H_2O}} \cdot \theta^{*2} \quad (7.54)$$

Para determinar la expresión de velocidad de formación de monóxido de carbono, asumimos al paso 11 como el cinéticamente relevante:

$$r_{CO} = K_9 \cdot \theta_{COOH} \quad (7.55)$$

Y del paso 10, obtenemos la cobertura de la especie COOH:

$$\theta_{COOH} = K_8 \theta_{CO_2} \theta_H \quad (7.56)$$

Reemplazando con la cobertura de CO₂ y H₂, se obtiene:

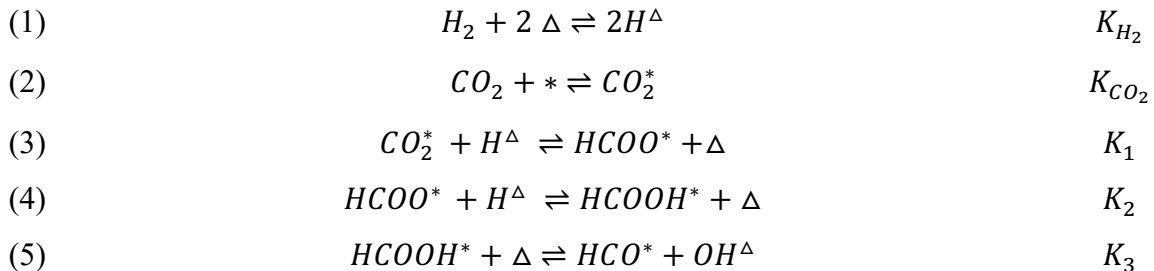
$$\theta_{COOH} = K_8 \cdot k_{CO_2} \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^* \sqrt{k_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot \theta^*} \quad (7.57)$$

$$r_{CO} = K_9 K_8 K_{CO_2} K_{H_2}^{0.5} \cdot P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5} \cdot (\theta^*)^2 \quad (7.58)$$

$$r_{CO} = K_{CO,15} P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5} \cdot (\theta^*)^2 \quad (7.59)$$

7.6.1.2 Mecanismos de dos sitios activos

Los pasos 3 a 9 de la Figura 7-3 corresponden exclusivamente a la síntesis de metanol, mientras que los pasos 10 a 12 son exclusivos para la formación de monóxido de carbono. Por su parte, los pasos 1, 2, 13 y 14 son compartidos en la formación de CO y MeOH y representan la formación de H₂O.



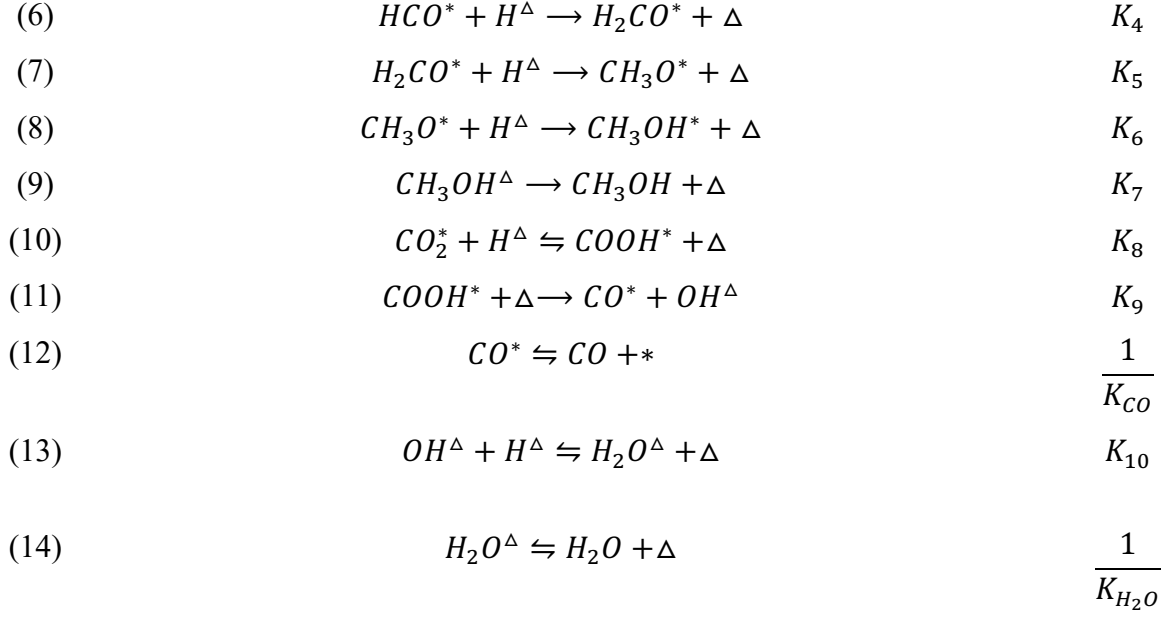


Figura 7-3. Mecanismo propuesto para catalizador Cu/ZrO₂-15 de dos sitios activos distintos.

Considerando al paso cinéticamente relevante, para la síntesis de metanol, como el paso 6 del mecanismo propuesto, se obtiene una ecuación tal que:

$$r_{MeOH} = K_4 \cdot \theta_{HCO} \cdot \theta_H \quad (7.60)$$

Con la cobertura de especies definida de los pasos anteriores al cinéticamente relevante, asumiendo que se encuentran en estado pseudoestacionario y termodinámicamente cuasi-equilibrados. Del paso 5, se define la cobertura de la especie HCO

$$\theta_{HCO} = K_3 \frac{\theta_{HCOOH} \cdot \theta^\Delta}{\theta_{OH}} \quad (7.61)$$

Del paso 4, la cobertura de HCOOH:

$$\theta_{HCOOH} = K_2 \frac{\theta_{HCOO} \cdot \theta_H}{\theta^\Delta} \quad (7.62)$$

Del paso 3, la cobertura de HCOO:

$$\theta_{HCOO} = K_1 \cdot \frac{\theta_{CO_2} \cdot \theta_H}{\theta^\Delta} \quad (7.63)$$

Y cobertura de H y de CO₂ de los pasos 1 y 2, respectivamente:

$$\theta_H = \sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2}} \cdot \theta^\Delta \quad (7.64)$$

$$\theta_{CO_2} = K_{CO_2} \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^* \quad (7.65)$$

Reemplazando los términos de cobertura determinados de forma ascendente, se obtienen los siguientes términos:

$$\theta_{HCOO} = K_1 \cdot \frac{(\sqrt{k_{H_2} \cdot P_{H_2}} \cdot \theta^\Delta) \cdot (K_{CO_2} \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^*)}{\theta^\Delta} \quad (7.66)$$

$$\theta_{HCOO} = K_1 \sqrt{K_{H_2} K_{CO_2} \cdot P_{H_2}^{0.5} \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^*} \quad (7.67)$$

$$\theta_{HCOOH} = K_2 \cdot \frac{(K_1 \sqrt{K_{H_2} K_{CO_2} \cdot P_{H_2}^{0.5} \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^*}) \cdot (\sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2}} \cdot \theta^\Delta)}{\theta^\Delta} \quad (7.68)$$

$$\theta_{HCOOH} = K_2 K_1 K_{H_2} K_{CO_2} P_{H_2}^1 \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^* \quad (7.69)$$

Ahora, reemplazando en la cobertura de HCO:

$$\theta_{HCO} = \frac{K_3 \cdot (K_2 K_1 K_{H_2} K_{CO_2} P_{H_2}^1 \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^*) \cdot \theta^\Delta}{\theta_{OH}} \quad (7.70)$$

Notemos que la cobertura de OH, es un paso común y se obtiene a partir de los pasos 13 y 14 del mecanismo propuesto tal que:

$$\theta_{OH} = \frac{K_{10} \cdot \theta_{H_2O} \cdot \theta^\Delta}{\theta_H} \quad (7.71)$$

$$\theta_{H_2O} = K_{H_2O} \cdot P_{H_2O} \cdot \theta^\Delta \quad (7.72)$$

Por lo tanto

$$\theta_{OH} = \frac{K_{10} \cdot K_{H_2O} \cdot P_{H_2O} \cdot \theta^\Delta}{\sqrt{k_{H_2} \cdot P_{H_2}}} \quad (7.73)$$

$$\theta_{HCO} = \frac{K_3 K_2 K_1 K_{H_2}^{1.5} K_{CO_2} \cdot P_{H_2}^{1.5} \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^\Delta}{K_{10} \cdot K_{H_2O} \cdot P_{H_2O} \cdot \theta^\Delta} \quad (7.74)$$

Así, la cobertura de HCO, queda determinada:

$$\theta_{HCO} = \frac{K_3 K_2 K_1 K_{H_2}^{1.5} K_{CO_2} \cdot P_{H_2}^{1.5} \cdot P_{CO_2}}{K_{10} \cdot K_{H_2O} \cdot P_{H_2O}} \quad (7.75)$$

Y reemplazado en la ecuación de velocidad de formación de metanol:

$$r_{MeOH} = K_4 \left(\frac{K_3 K_2 K_1 K_{H_2}^{1.5} K_{CO_2} \cdot P_{H_2}^{1.5} \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^*}{K_{10} \cdot K_{H_2O} \cdot P_{H_2O}} \right) \cdot \left(\sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2}} \cdot \theta^\Delta \right) \quad (7.76)$$

Definiendo

$$K_{MeOH,15} = K_5 \frac{K_4 K_3 K_2 K_1 K_{H_2}^2 K_{CO_2}}{K_{10} \cdot K_{H_2O}} \quad (7.77)$$

De esta manera, queda una expresión cinética en función de variable medibles, tal que

$$r_{MeOH} = \frac{K_{MeOH,15} (P_{H_2}^2 \cdot P_{CO_2})}{P_{H_2O}} \cdot \theta^* \theta^\Delta \quad (7.78)$$

Para determinar la expresión de velocidad de formación de monóxido de carbono, asumimos al paso 11 como el cinéticamente relevante

$$r_{CO} = K_9 \cdot \theta_{COOH} \quad (7.79)$$

Y del paso 10

$$\theta_{COOH} = K_8 \theta_{CO_2} \theta_H \quad (7.80)$$

Reemplazando con la cobertura de CO₂ y H₂, se obtiene:

$$\theta_{COOH} = K_8 \cdot k_{CO_2} \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^* \sqrt{k_{H_2} \cdot P_{H_2}} \cdot \theta^\Delta \quad (7.81)$$

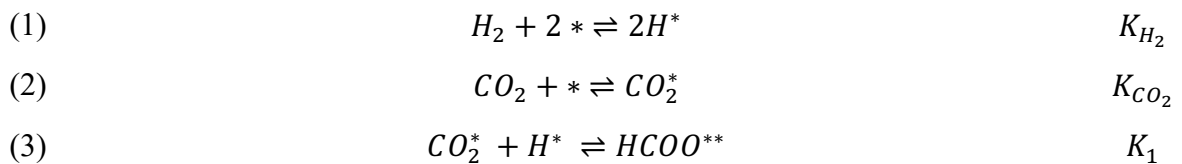
$$r_{CO} = K_9 K_8 K_{CO_2} K_{H_2}^{0.5} \cdot P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5} \cdot \theta^* \theta^\Delta \quad (7.82)$$

$$r_{CO} = K_{CO,15} P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5} \cdot \theta^* \theta^\Delta \quad (7.83)$$

7.6.2 Mecanismos de reacción catalizador Cu/ZrO₂-1

En contraste al catalizador Cu/ZrO₂-15 y con lo mencionado en la sección 4.6.3, se propone el siguiente mecanismo para la hidrogenación de CO₂ para la formación de metanol y monóxido de carbono para el catalizador Cu/ZrO₂-1 representado en la Figura 7-4. En esta se descarta el cambio en la forma de adsorción de la especie involucrada en la disociación de la especie OH (propuesto en ecuación 4.32). Debido a que se considera que la especie más abundante en superficie, el formiato, se encuentra adsorbida de forma bidentada, tal como se explica en la sección 7.7. Posteriormente, la hidrogenación de esta molécula conduciría a su disociación en un grupo OH y otra especie intermedia..

7.6.2.1 Mecanismo de un sitio activo



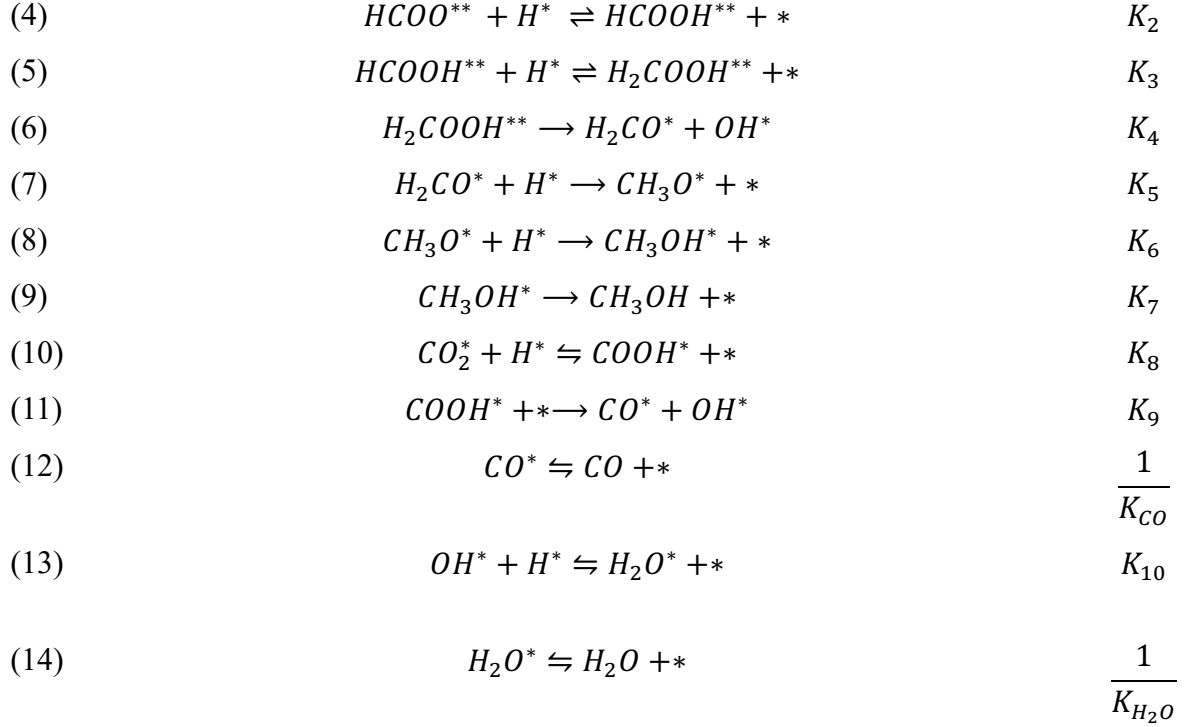


Figura 7-4 Mecanismo propuesto para catalizador Cu/ZrO₂-1

Considerando al paso 6 como el paso cinéticamente relevante, se determina la expresión cinética para la formación de metanol tal que:

$$r_{MeOH} = K_4 \cdot \theta_{H_2COOH} \quad (7.84)$$

Como se mencionó anteriormente para el catalizador Cu/ZrO₂-15, se determinan las coberturas de especies intermedias del mecanismo de reacción a través de los pasos cuasi-equilibrados y en estado pseudoestacionario con la misma metodología seguida en la sección 7.6.1. De esta manera, se obtienen las expresiones de cobertura de especies tal que

$$\theta_{H_2COOH} = K_3 \frac{\theta_{HCOOH} \cdot \theta_H}{\theta^*} \quad (7.85)$$

$$\theta_{HCOOH} = K_2 \frac{\theta_{HCOO} \cdot \theta_H}{\theta^*} \quad (7.86)$$

$$\theta_{HCOO} = K_1 \cdot \theta_{CO_2} \cdot \theta_H \quad (7.87)$$

$$\theta_{CO_2} = K_{CO_2} \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^* \quad (7.88)$$

$$\theta_H = \sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot \theta^*} \quad (7.89)$$

Reemplazando los términos de cobertura determinados de forma ascendente, se obtienen los términos:

$$\theta_{HCOO} = K_1 \sqrt{K_{H_2} K_{CO_2} \cdot P_{H_2}^{0.5} \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^{*2}} \quad (7.90)$$

$$\theta_{HCOOH} = K_2 K_1 K_{H_2} K_{CO_2} P_{H_2}^1 \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^{*2} \quad (7.91)$$

$$\theta_{H_2COOH} = K_3 K_2 K_1 K_{H_2}^{1.5} K_{CO_2} P_{H_2}^{1.5} \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^{*2} \quad (7.92)$$

Definiendo las variables tal que:

$$K_{MeOH,1} = K_3 K_2 K_1 K_{H_2}^{1.5} K_{CO_2} \quad (7.93)$$

De esta manera, queda una expresión cinética para la velocidad de formación de metanol, en función de variable medibles:

$$r_{MeOH} = K_{MeOH,1} \cdot P_{H_2}^{1.5} P_{CO_2} \cdot \theta^{*2} \quad (7.94)$$

Para determinar la expresión de velocidad de formación de monóxido de carbono, asumimos al paso 11 como el cinéticamente relevante y se procede de la misma manera, obteniendo la siguiente expresión cinética que modela la velocidad de formación de monóxido de carbono:

$$r_{CO} = K_{CO,1} P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5} \cdot (\theta^*)^2 \quad (7.95)$$

7.7 Balances de sitios de los mecanismos propuestos

7.7.1 Balance de sitios mecanismo de reacción catalizador Cu/ZrO₂-15

La identificación de la especie más abundante en el balance de sitios se fundamenta en estudios experimentales previos realizados en catalizadores con precursores a base de cobre, utilizando Espectroscopía Infrarroja por Reflectancia Difusa y Transformada de Fourier (DRIFT, por sus siglas en inglés). Mediante esta técnica, se analiza la superficie del catalizador bajo condiciones de reacción y se determina, a partir de los picos característicos, que el formiato es el intermediario predominante en la reacción (I_{MARI}) [39][37][21][20]. Por otra parte, la forma de adsorción (monodentada o bidentada) de esta molécula viene dada, como se mencionó en la sección 4.4.1, por la estructura del balance de sitios en el mecanismo de sitios, ya sea con la forma

$$r_i \propto P_{CO_2} P_{H_2}^{A_i} \theta^{*2} = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^{A_i}}{\left(1 + \xi \cdot I_{MARI}(P_{CO_2}, P_{H_2})\right)^2} \quad (7.96)$$

O de la forma

$$r_i \propto P_{CO_2} P_{H_2}^{A_i} \theta^* \theta^\Delta = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^{A_i}}{\left(1 + \xi \cdot I_{MARI}(P_{CO_2}, P_{H_2})\right) \cdot (1 + z P_{H_2}^{0.5})} \quad (7.97)$$

Expresiones idénticas a las ecuaciones 4.4 y 4.7. En estas, se admite al formiato bidentado en ambas expresiones. Por otro lado, si se obtiene una expresión cinética con la forma de la expresión 7.96 la forma de adsorción no puede ser de manera monodentada en condiciones límites de reacción (altas presiones de CO₂), con argumentos a favor de la adsorción bidentada:

- En catalizadores de cobre, se han realizado estudios donde se propone y demuestra la estabilidad de formiato bidentado sobre el monodentado [45].
- Además, Ding et al [45] señala que para el caso de catalizadores Cu/ZrO₂ la zirconia en su estado amorfo, favorece la adsorción del formiato en manera bidentada, esto por a las vacancias de oxígeno que genera el soporte.

Por otra parte, se descarta una expresión, para el catalizador Cu/ZrO₂-15, de la forma de la ecuación 7.97, esto principalmente porque:

- A realizar un ajuste de los datos cinéticos el termino constante, z, que acompaña a la presión de hidrógeno tiende a cero, gobernando los sitios vacíos en los sitios exclusivos de hidrógeno. Además, provocaría que el agua se deba formar en estos sitios activos, distintos a donde se forma el resto de productos.
- Y al considerar al formiato bidentado como el más abundante en superficie, la expresión cinética para la velocidad de formación de monóxido de carbono sería incapaz de deducir el orden aparente con respecto a la presión de CO₂.

Por lo tanto, considerando un balance de sitios donde el formiato se adsorbe en forma bidentada y la ecuación cinética siga la forma de la ecuación 7.97, se puede expresar el balance de sitios de la siguiente manera:

$$[L] = [*] + 2 \cdot [HCOO **] \quad (7.98)$$

Cabe destacar, que el balance de sitios debe contener al agua según lo señalado en la sección 4.4.3, sin embargo, se comenzará con este planteamiento para identificar el cambio que tendrá en el propio balance de sitios agregar más especies intermediarias. La cobertura de formiato bidentado, θ_{HCOO} , fue determinada en la ecuación 7.43. Realizando el mismo procedimiento, pero ahora para la concentración en superficie, se obtiene

$$\theta_{HCOO} = K_2 K_1 K_{H_2} K_{CO_2} P_{H_2}^1 \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^{*2} \quad / \cdot L \quad (7.99)$$

$$[HCOO^{**}] = K_2 K_1 K_{H_2} K_{CO_2} P_{H_2}^1 \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^* \cdot [*] \quad (7.100)$$

Reemplazando en el balance de sitios

$$[L] = [*] + 2 \cdot K_2 K_1 K_{H_2} K_{CO_2} P_{H_2}^1 \cdot P_{CO_2} \cdot \theta^* \cdot [*] \quad / \div L \quad (7.101)$$

$$0 = -1 + \theta^* + \left(2K_1 \sqrt{K_{H_2} K_{CO_2} \cdot P_{H_2}^{0.5} \cdot P_{CO_2}} \right) \theta^{*2} \quad (7.102)$$

Expresión que corresponde a una ecuación cuadrática de la forma, $Ax^2+Bx+C=0$. Para resolverla de una manera genérica, definimos:

$$A = \left(2K_1 \sqrt{K_{H_2} K_{CO_2} \cdot P_{H_2}^{0.5} \cdot P_{CO_2}} \right) \quad (7.103)$$

$$B = 1 \quad (7.104)$$

$$C = -1 \quad (7.105)$$

Considerando, solamente la raíz positiva de la solución de la ecuación cuadrática se obtiene que

$$\theta^* = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (7.106)$$

$$\theta^* = \frac{\sqrt{B^2 - 4AC} - B}{2A} \cdot \frac{\sqrt{B^2 - 4AC} + B}{\sqrt{B^2 - 4AC} + B} \quad (7.107)$$

$$\theta^* = \frac{B^2 - 4AC - B^2}{2A \cdot (\sqrt{B^2 - 4AC} + B)} = \frac{-2C}{\sqrt{B^2 - 4AC} + B} \quad (7.108)$$

Por lo tanto, para un balance de sitios con al menos una especie adsorbida en forma bidentada se obtiene una ecuación que siempre debe cumplir con la forma:

$$\theta^* = \frac{-2C}{\sqrt{B^2 - 4AC} + B} \quad (7.109)$$

Con C, correspondiente siempre al término vacío. A, correspondiente al factor asociado a las especies adsorbidas de manera bidentada y B, correspondiente al factor asociado a las especies monodentadas. Cabe destacar, que la solución, considerando solo a los sitios vacíos y el formiato bidentado en el balance de sitios es tal que:

$$\theta^* = \frac{2}{\sqrt{1^2 + 8(K_1 \sqrt{k_{H_2}} k_{CO_2} \cdot P_{H_2}^{0.5} \cdot P_{CO_2}) + 1}} \quad (7.110)$$

Con

$$\xi = 8K_1 \sqrt{K_{H_2} K_{CO_2}} \quad (7.111)$$

Obteniéndose

$$\theta^* = \frac{2}{\sqrt{1 + \xi P_{H_2}^{0.5} \cdot P_{CO_2} + 1}} \quad (7.112)$$

Ahora bien, como se mencionó, al considerar al agua en el balance de sitios, lo único que cambiaría sería el factor B de la forma general (ecuación 7.109), que es el término asociado a las especies monodentadas, el cual sería

$$B = (1 + K_{H_2O} P_{H_2O}) \quad (7.113)$$

Y definiendo:

$$K_{H_2O} = w \quad (7.114)$$

El nuevo balance de sitios queda determinado por la ecuación:

$$\theta^* = \frac{2}{\sqrt{(1 + w P_{H_2O})^2 + \xi P_{H_2}^{0.5} \cdot P_{CO_2} + (1 + w P_{H_2O})}} \quad (7.115)$$

7.7.2 Balance de sitios mecanismo de reacción Cu/ZrO₂-1

Bajo el mismo análisis propuesto para el catalizador Cu/ZrO₂-15, el balance de sitios para el catalizador Cu/ZrO₂-1, también debe ser considerando al formiato bidentado, debió a que la presencia de vacancias de oxígeno en la zirconia favorece la adsorción bidentada del formiato, descartando que el mecanismo de reacción sea descrito por la ecuación 4.32 que exige que la adsorción de la molécula sea de manera monodentada.

Por otra parte, como se mencionó en la sección 4.5.2 el balance de sitios debe contener a una especie dependiente solo de hidrógeno y además, debe contener la presencia de la molécula de agua para poder predecir el efecto de productos (no selectivo) visto en la sección 4.5.3, quedando un balance de sitios tal que:

$$[L] = [*] + 2 \cdot [HCOO **] + [H *] + [H_2O *] \quad (7.116)$$

De esta manera, análogo al balance de sitios propuesto para el catalizador Cu/ZrO₂-15, se obtiene una expresión de la siguiente forma:

$$\theta^* = \frac{-2C}{\sqrt{B^2 - 4AC} + B} \quad (7.117)$$

Con

$$C = -1 \quad (7.118)$$

$$B = 1 + K_{H_2O}P_{H_2O} + K_{H_2} \cdot P_{H_2} \quad (7.119)$$

$$A = \left(2K_1 \sqrt{K_{H_2} K_{CO_2}} \cdot P_{H_2}^{0.5} \cdot P_{CO_2} \right) \quad (7.120)$$

Y definiendo las constantes

$$\xi_1 = 2K_1 \sqrt{K_{H_2} K_{CO_2}} \quad (7.121)$$

$$K_{H_2O} = w_1 \quad (7.122)$$

$$K_{H_2} = z \quad (7.123)$$

Queda determinado que el balance de sitios para el catalizador Cu/ZrO₂-1 es:

$$\theta^* = \frac{2}{\sqrt{(1 + wP_{H_2O} + zP_{H_2})^2 + \xi_1 P_{H_2}^{0.5} \cdot P_{CO_2}} + (1 + wP_{H_2O} + zP_{H_2})} \quad (7.124)$$

7.8 Reproducción experimentos

A continuación, se presenta la comparación entre los valores experimentales y las velocidades predichas por los modelos cinéticos ajustados para ambos catalizadores, reproduciendo los resultados de los experimentos al variar presiones parciales de reactivos encontrados en las secciones 4.4 y 4.5 para el catalizador Cu/ZrO₂-15 y Cu/ZrO₂-1, respectivamente.

7.8.1 Catalizador Cu/ZrO₂-15

En la Figura 7-5 se reproducen los experimentos al variar la presión parcial de dióxido de carbono para el catalizador Cu/ZrO₂-15 cuyos resultados experimentales se encuentran en la Figura 4-4 del presente informe.

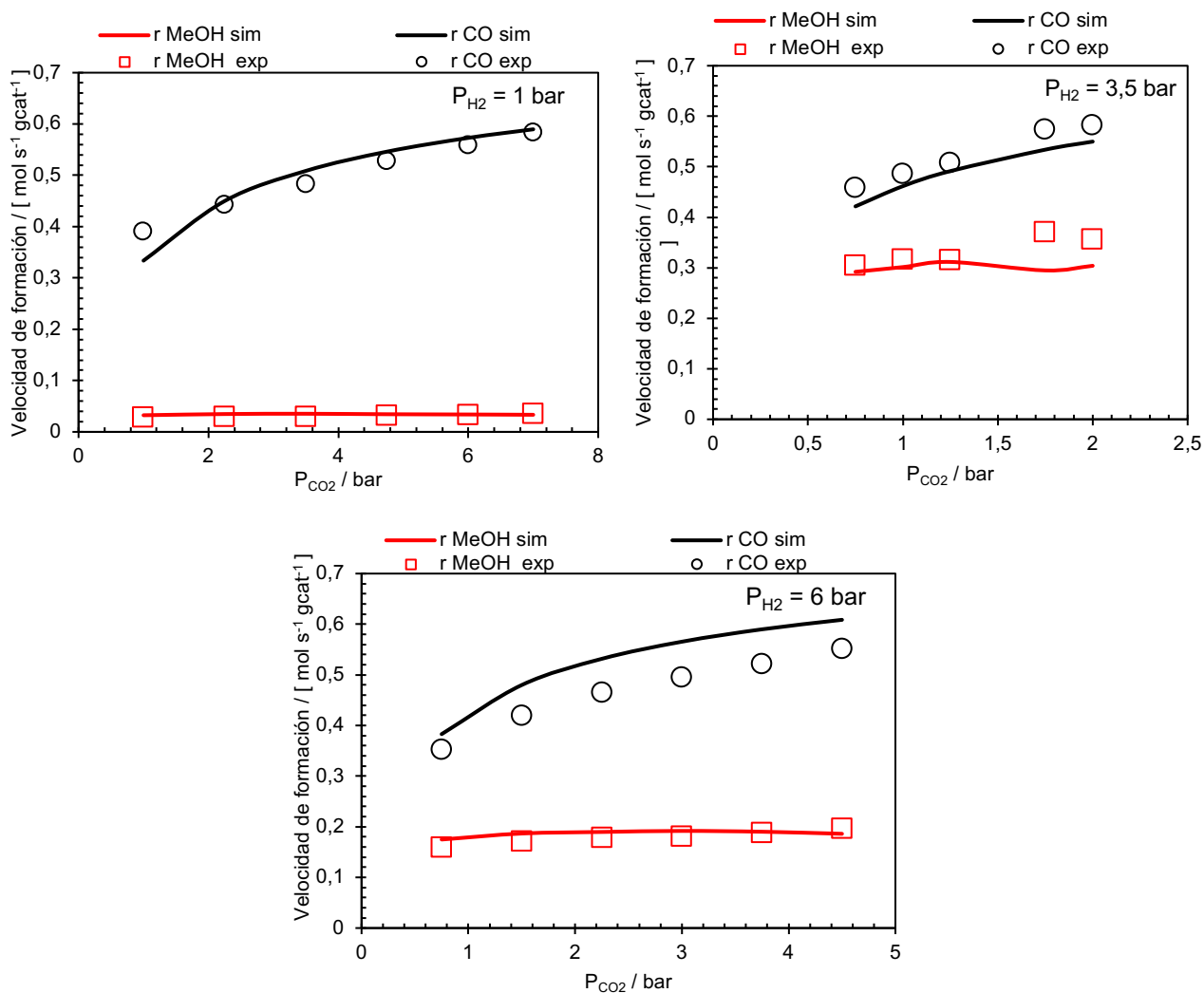


Figura 7-5. Reproducción de experimentos con presión de hidrógeno constante (a)1 bar (b)3,5 bar y (c) 6 bar con modelo cinético para catalizador Cu/ZrO₂-15.

Por su parte, en la Figura 7-6, se reproducen los experimentos al variar la presión parcial hidrógeno para el catalizador Cu/ZrO₂-15 cuyos resultados experimentales se encuentran en la Figura 4-5 del presente informe.

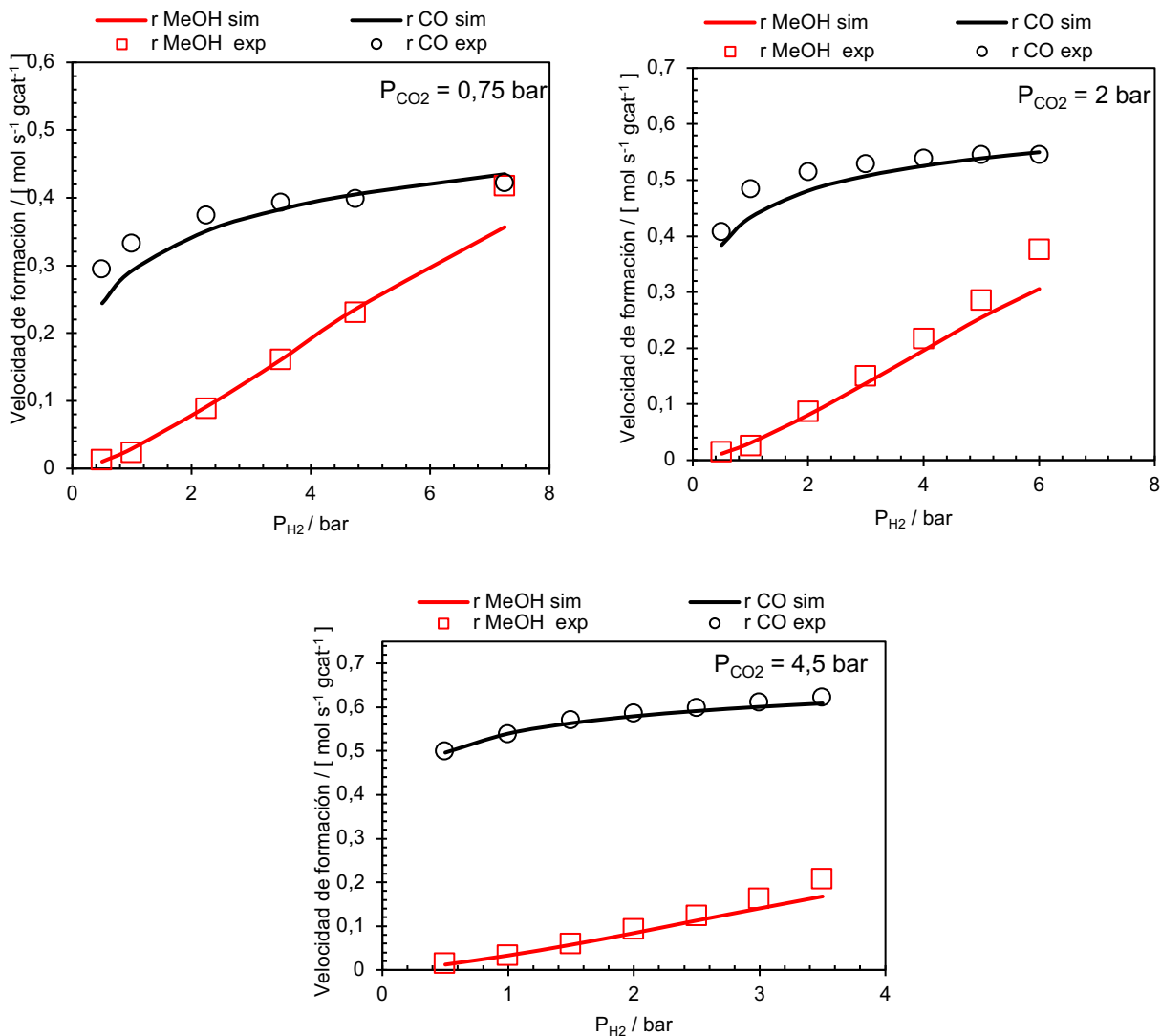


Figura 7-6. Reproducción de experimentos con presión de dióxido de carbono constante (a) bar (b) 2 bar y (c) 4,5 bar con modelo cinético para catalizador Cu/ZrO₂-15.

7.8.2 Catalizador Cu/ZrO₂-1

En la Figura 7-7 se reproducen los experimentos al variar la presión parcial de dióxido de carbono para el catalizador Cu/ZrO₂-15 cuyos resultados experimentales se encuentran en la Figura 4-7 del presente informe.

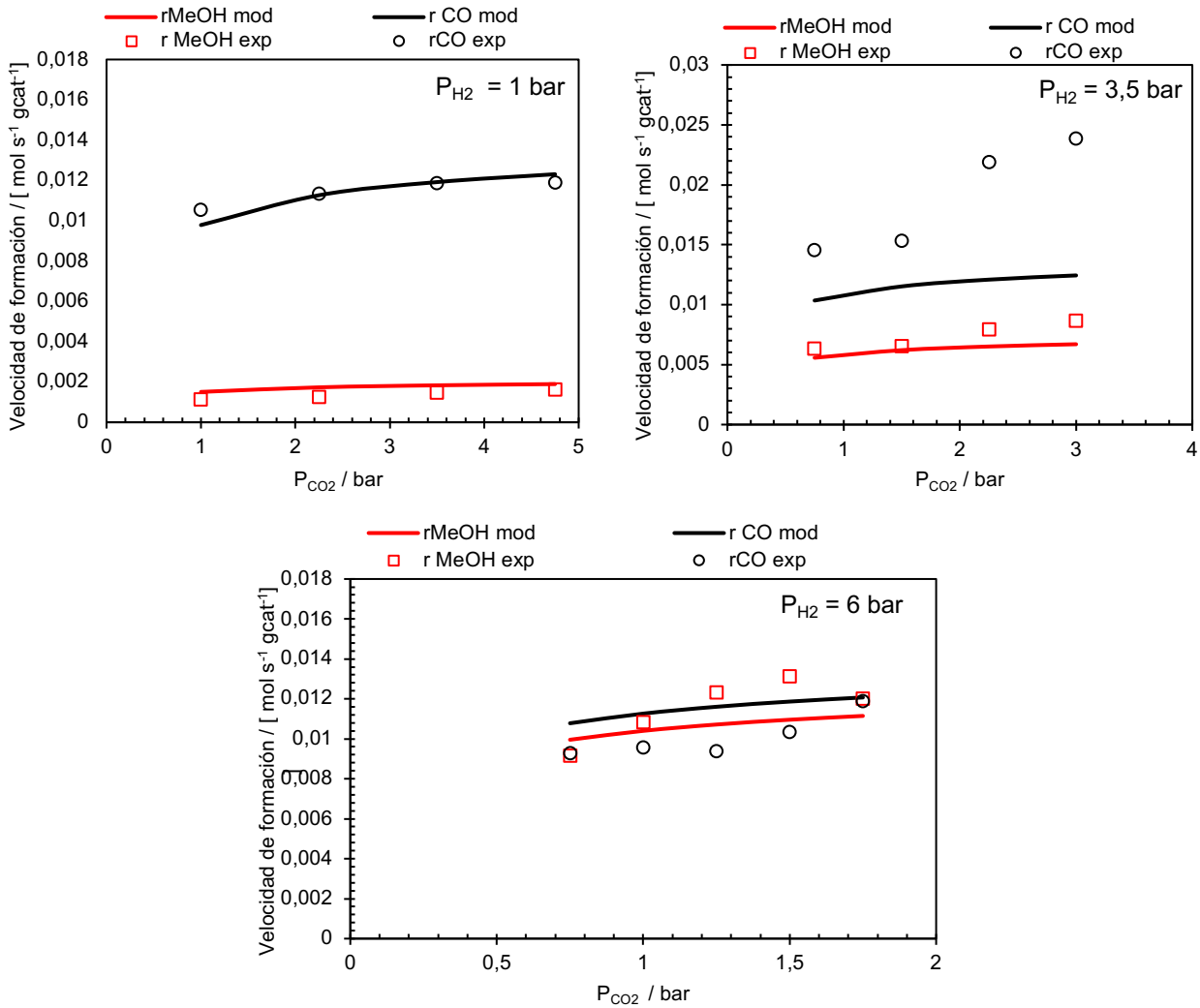


Figura 7-7. Reproducción de experimentos con presión de hidrógeno constante (a) 1 bar (b) 3,5 bar y (c) 6 bar con modelo cinético para catalizador Cu/ZrO₂-1

Por su parte, en la Figura 7-8, se reproducen los experimentos al variar la presión parcial hidrógeno para el catalizador Cu/ZrO₂-15 cuyos resultados experimentales se encuentran en la Figura 4-8 del presente informe.

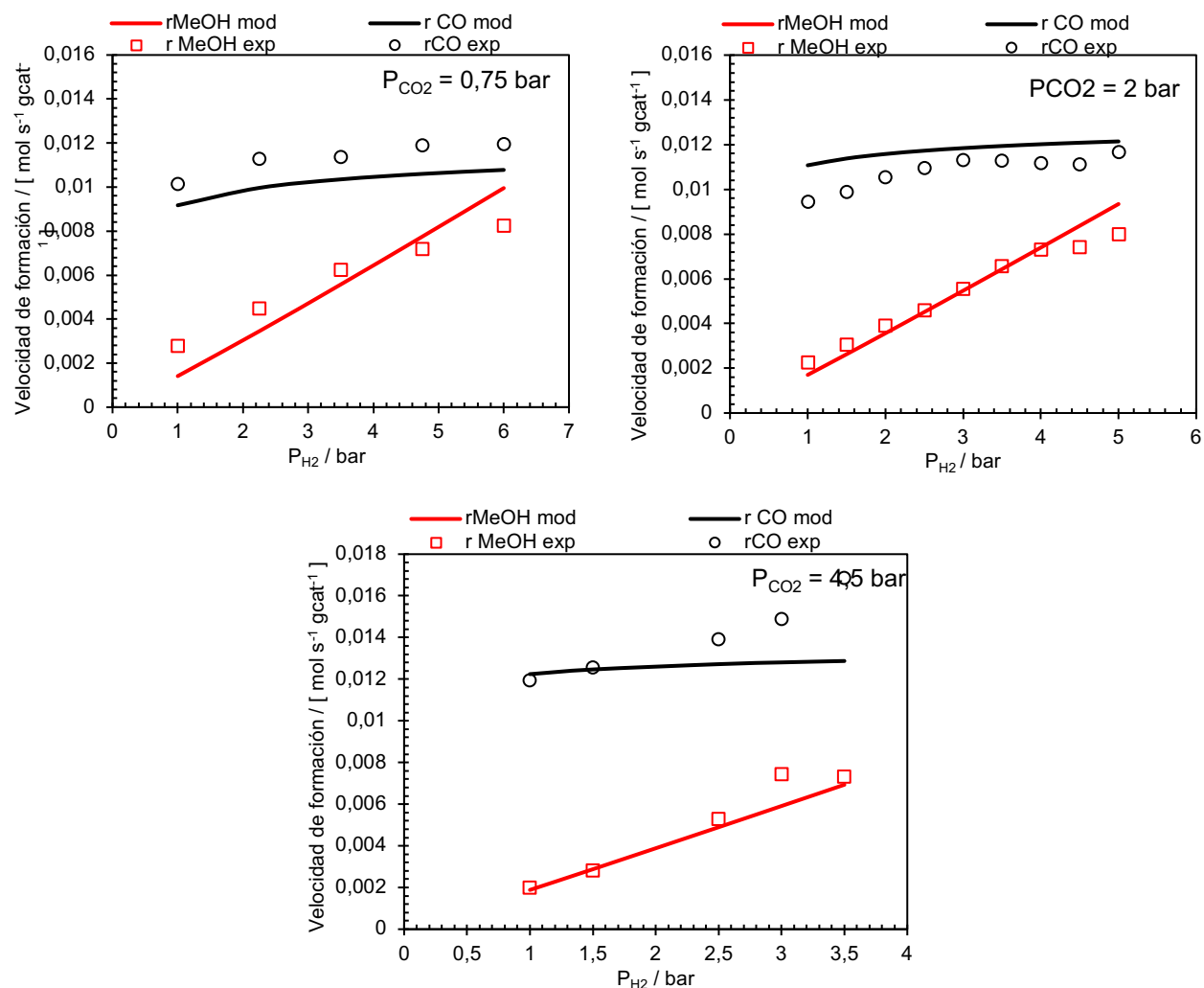


Figura 7-8. Reproducción de experimentos con presión de dióxido de carbono constante (a) 0,75 bar (b) 2 bar y (c) 4,5 bar con modelo cinético para catalizador Cu/ZrO₂-1.

Finalmente, en la Tabla 7-7 se presentan los valores de los parámetros cinéticos ajustados para ambos catalizadores con sus respectivos intervalos de confianza.

Tabla 7-7. Parámetros cinéticos ajustados para catalizadores Cu/ZrO₂-15 y Cu/ZrO₂-1 con sus respectivos intervalos de confianza

Catalizador Cu/ZrO ₂ -15		Catalizador Cu/ZrO ₂ -1	
Parámetro cinético	L _{INF} / Valor / L _{SUP}	Parámetro cinético	L _{INF} / Valor –/L _{SUP}
$K_{MeOH,15}$	$6,560 \cdot 10^{-4} / 9,314 \cdot 10^{-4} / 1,207 \cdot 10^{-3}$	$K_{MeOH,1}$	$0 / 1,332 \cdot 10^{-2} / 3,231 \cdot 10^{-2}$
$K_{CO,15}$	$6,349 \cdot 10^{-1} / 9,071 \cdot 10^{-1} / 1,179$	$K_{CO,1}$	$0 / 3,161 \cdot 10^{-2} / 4,027 \cdot 10^{-1}$
ξ_{15}	$2,960 / 4,278 / 5,597$	ξ_1	$0 / 2,311 / 5,859$
w_{15}	$0 / 0 / 12,293$	w_1	$0 / 4,340 \cdot 10^{-14} / 2,150 \cdot 10^2$
--	--	z	$0 / 3,161 \cdot 10^{-2} / 2,1 \cdot 10^{-1}$

7.9 Códigos de ajuste en Matlab para modelos cinéticos.

7.9.1 Código de ajuste catalizador Cu/ZrO₂-15

```
clc, clear all
% Carga de datos experimentales
filename = 'Resultados cinéticos.xlsx';
opts = detectImportOptions(filename);
opts.DataRange = 'A2';
opts.VariableNamesRange = 'A2';
data = readtable(filename, opts);
data = data(~isnan(data('P_CO2')) & ~isnan(data('P_H2')) &
~isnan(data('P_H2O')) & ...
~isnan(data('rMeOH')) & ~isnan(data('rCO')), :);
% Asignación de variables
PCO2 = data('P_CO2'); % [bar]
PH2 = data('P_H2'); % [bar]
PH2O = data('P_H2O')/2; % [bar]
rMeOH_exp = data('rMeOH'); % μmol/g.s
rCO_exp = data('rCO'); % μmol/g.s
% Ecuaciones cinéticas
r_model_MeOH = @(KMeOH, w, xi) ...
(4 .* KMeOH .* PH2.^2 .* PCO2) ./ ...
(PH2O .* (sqrt((1 + w .* PH2O).^2 + xi .* sqrt(PH2) .* PCO2) + (1 + w .*
PH2O)).^2);
r_model_CO = @(KCO, w, xi) ...
(4 .* KCO .* sqrt(PH2) .* PCO2) ./ ...
(sqrt((1 + w .* PH2O).^2 + xi .* sqrt(PH2) .* PCO2) + (1 + w .* PH2O)).^2;
% Función objetivo de mínimos cuadrados
error_func = @(params) [
(rMeOH_exp - r_model_MeOH(params(1), params(3), params(4))) ./ rMeOH_exp;
(rCO_exp - r_model_CO(params(2), params(3), params(4))) ./ rCO_exp];
% Ajuste por mínimos cuadrados
params0 = [ 5, 4, 0.1, 1000]; % [KMeOH, KCO, w15, xi15]
lb = [ 0, 0, 0, 0]; ub = [Inf, Inf, Inf, Inf];
options = optimoptions('lsqnonlin', ...
'Display', 'iter', 'TolFun', 1e-20, 'TolX', 1e-20, ...
'MaxIterations', 2000, 'MaxFunctionEvaluations', 5000, ...
'UseParallel', false);
```

```

[params_fit, resnorm, residuals, exitflag, output, lambda, jacobian] = ...
    lsqnonlin(error_func, params0, lb, ub, options);
% Intervalos de confianza
ci = nlparci(params_fit, residuals, 'jacobian', jacobian);
% Predicciones
rMeOH_pred = r_model_MeOH(params_fit(1), params_fit(3), params_fit(4));
rCO_pred    = r_model_CO( params_fit(2), params_fit(3), params_fit(4));
% Resultados impresos
fprintf('\nAjuste régimen diferencial (modelo con w_15 y ξ_15):\n');
fprintf('  K_MeOH = %.3e   (%.3e , %.3e) μmol/g·s·bar^{-3.5}\n', params_fit(1),
ci(1,1), ci(1,2));
fprintf('  K_CO   = %.3e   (%.3e , %.3e) μmol/g·s·bar^{-2.5}\n', params_fit(2),
ci(2,1), ci(2,2));
fprintf('  w_15   = %.4f   (%.4f , %.4f)\n', params_fit(3), ci(3,1), ci(3,2));
fprintf('  ξ_15   = %.4f   (%.4f , %.4f)\n', params_fit(4), ci(4,1), ci(4,2));
% Parity plot r_MeOH
figure;
scatter(rMeOH_exp, rMeOH_pred, 60, 'filled'); hold on;
x = linspace(0, max([rMeOH_exp; rMeOH_pred])*1.1, 100);
plot(x, x, 'r--'); plot(x, 1.2*x, 'k--'); plot(x, 0.8*x, 'k--');
xlabel('Experimental r_{MeOH} [μmol/g·s]');
ylabel('Predicted r_{MeOH} [μmol/g·s]');
title('Parity Plot r_{MeOH} ±20%');
legend('Datos', 'y = x', '+20%', '-20%'); axis equal; grid on;
% Parity plot r_CO
figure;
scatter(rCO_exp, rCO_pred, 60, 'filled'); hold on;
x = linspace(0, max([rCO_exp; rCO_pred])*1.1, 100);
plot(x, x, 'r--'); plot(x, 1.2*x, 'k--'); plot(x, 0.8*x, 'k--');
xlabel('Experimental r_{CO} [μmol/g·s]');
ylabel('Predicted r_{CO} [μmol/g·s]');
title('Parity Plot r_{CO} ±20%');
legend('Datos', 'y = x', '+20%', '-20%'); axis equal; grid on;
% Error medio porcentual absoluto
error_relativo_MeOH = abs((rMeOH_pred - rMeOH_exp) ./ rMeOH_exp);
error_relativo_CO   = abs((rCO_pred - rCO_exp) ./ rCO_exp);
mape_MeOH = mean(error_relativo_MeOH) * 100; % en %
mape_CO   = mean(error_relativo_CO) * 100; % en %

```

```
fprintf('\nError medio porcentual (MAPE):\n');
fprintf('  MeOH = %.2f %%\n', mape_MeOH);
fprintf('  CO   = %.2f %%\n', mape_CO);
```

7.9.2 Código de ajuste catalizador Cu/ZrO₂-1

```
clc; clear all;
% Carga de datos experimentales
filename = 'Resultados cinéticos 1%.xlsx';
opts = detectImportOptions(filename);
opts.DataRange = 'A2';
opts.VariableNamesRange = 'A2';
data = readtable(filename, opts);
% Filtrado de filas con NaN
data = data(~isnan(data('P_CO2')) & ~isnan(data('P_H2')) &
~isnan(data('P_CO')) & ...
~isnan(data('rMeOH')) & ~isnan(data('rCO')), :);
% Asignación de variables
PCO2 = data('P_CO2'); % [bar]
PH2 = data('P_H2'); % [bar]
PH20 = data('P_H20'); % [bar]
PCO = data('P_CO');
rMeOH_exp = data('rMeOH'); % μmol/g.s
rCO_exp = data('rCO'); % μmol/g.s
% Balance de sitios θ*
S_vacios = @(z, xi, w, PH2, PCO2, PH20) ...
2 ./ (sqrt((1 + z .* sqrt(PH2)+ w.*PH20).^2 + xi .* sqrt(PH2) .* PCO2) + (1
+ z .* sqrt(PH2)+ w.*PH20));
% Ecuaciones cinéticas
r_model_MeOH = @(KMeOH, z, xi, w) ...
(KMeOH .* PH2.^1.5 .* PCO2) .* (S_vacios(z, xi, w, PH2, PCO2, PH20)).^2;
r_model_CO = @(KCO, z, xi, w) ...
(KCO .* PH2.^0.5 .* PCO2) .* (S_vacios(z, xi, w, PH2, PCO2, PH20)).^2;
% Función objetivo de mínimos cuadrados
error_func = @(params) [
(rMeOH_exp - r_model_MeOH(params(1), params(2), params(3),params(4))) ./
rMeOH_exp;
(rCO_exp - r_model_CO( params(5), params(2), params(3),params(4))) ./
rCO_exp
```

```

];% Ajuste por mínimos cuadrados
params0 = [1e3, 0.01, 1.0, 1e-3, 1]; % [KMeOH,z,Xi,W,KCO]
lb = [0, 0, 0, 0, 0];
ub = [Inf, Inf, Inf, Inf];
options = optimoptions('lsqnonlin', ...
    'Display', 'iter', ...
    'TolFun', 1e-20, 'TolX', 1e-20, ...
    'MaxIterations', 200, 'MaxFunctionEvaluations', 5000);

[params_fit, resnorm, residuals, exitflag, output, lambda, jacobian] = ...
    lsqnonlin(error_func, params0, lb, ub, options);
% Intervalos de confianza
ci = nlparci(params_fit, residuals, 'jacobian', jacobian);
% Predicciones
rMeOH_pred = r_model_MeOH(params_fit(1), params_fit(2),
    params_fit(3),params_fit(4));
rCO_pred = r_model_CO( params_fit(5), params_fit(2), params_fit(3),params_fit(5));
% Error medio porcentual absoluto
err_MeOH = abs((rMeOH_pred - rMeOH_exp) ./ rMeOH_exp);
err_CO = abs((rCO_pred - rCO_exp) ./ rCO_exp);
mape_MeOH = mean(err_MeOH) * 100;
mape_CO = mean(err_CO) * 100;
% Mostrar resultados
fprintf('\nAjuste régimen diferencial (modelo  $\theta^*$  con z,  $\xi$ , w):\n');
fprintf(' K_MeOH = %.3e (%.3e , %.3e)\n', params_fit(1), ci(1,1), ci(1,2));
fprintf(' z = %.3e (%.3e , %.3e)\n', params_fit(2), ci(2,1), ci(2,2));
fprintf(' xi = %.3e (%.3e , %.3e)\n', params_fit(3), ci(3,1), ci(3,2));
fprintf(' w = %.3e (%.3e , %.3e)\n', params_fit(4), ci(4,1), ci(4,2));
fprintf(' K_CO = %.3e (%.3e , %.3e)\n', params_fit(5), ci(5,1), ci(5,2));
fprintf('\nError medio porcentual (MAPE):\n');
fprintf(' MeOH = %.2f %%\n', mape_MeOH);
fprintf(' CO = %.2f %%\n', mape_CO);
% Parity plot r_{MeOH}
figure('Units','centimeters','Position',[5 5 10 10]);
scatter(rMeOH_exp, rMeOH_pred, 30, 'k', 'filled'); hold on;
x = linspace(0, max([rMeOH_exp; rMeOH_pred])*1.05, 100);
plot(x, x, 'k-', 'LineWidth', 1);
plot(x, 1.2*x, '--', 'Color', [0.6 0.6 0.6]);

```

```

plot(x, 0.8*x, '--', 'Color', [0.6 0.6 0.6]);
xlabel('r_{MeOH}^{\exp} [\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}]', 'FontName', 'Arial', 'FontSize',
10);
ylabel('r_{MeOH}^{\sim} [\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}]', 'FontName', 'Arial', 'FontSize',
10);
title('r_{MeOH} Parity Plot');
set(gca, 'FontName', 'Arial', 'FontSize', 10, ...
'LineWidth', 0.8, 'TickLength', [0.015 0.015], ...
'Position', [0.15 0.15 0.75 0.75]);
axis equal tight;
box off; grid off;
% Parity plot r_{CO}
figure('Units','centimeters','Position',[5 5 10 10]);
scatter(rCO_exp, rCO_pred, 30, 'k', 'filled'); hold on;
x = linspace(0, max([rCO_exp; rCO_pred])*1.05, 100);
plot(x, x, 'k-', 'LineWidth', 1);
plot(x, 1.2*x, '--', 'Color', [0.6 0.6 0.6]);
plot(x, 0.8*x, '--', 'Color', [0.6 0.6 0.6]);
xlabel('r_{CO}^{\exp} [\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}]', 'FontName', 'Arial', 'FontSize',
10);
ylabel('r_{CO}^{\sim} [\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}]', 'FontName', 'Arial', 'FontSize',
10);
title('r_{CO} Parity Plot')
set(gca, 'FontName', 'Arial', 'FontSize', 10, ...
'LineWidth', 0.8, 'TickLength', [0.015 0.015], ...
'Position', [0.15 0.15 0.75 0.75]);
axis equal tight;
box off; grid off;

```