



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



Efecto del tamaño de partícula y el soporte en la hidrogenación de CO₂ sobre catalizadores de Cu/Ce/TiO₂

POR

Carolina Paz Ortuya Cisternas

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

Alejandro Karelovic Burotto

Ingeniero Supervisor

Tomás Vergara Senociain

Profesor Comisión

Romel Jiménez Concepción

Marzo 2025

Concepción (Chile)

© 2025 Carolina Paz Ortuya Cisternas

© 2025 Carolina Paz Ortuya Cisternas

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

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mis papás, quiénes confiaron en mí y me dieron la oportunidad de estudiar lo que yo quisiera, dónde yo quisiera. Agradezco el amor y apoyo incondicional que me han entregado desde siempre y en especial en esta última etapa universitaria.

Agradecer a mi profesor guía Alejandro Karelovic por asignarme este interesante tema de investigación y por darme la oportunidad de trabajar en el Laboratorio CarboCat. Agradezco su dedicación, disposición y orientación entregada durante este proceso de investigación.

Quiero expresar mi más sincera gratitud a cada una de las personas que conforman el Laboratorio CarboCat. Cada una de ellas contribuye a este gran equipo intelectual con alta calidad humana, del cual me siento agradecida y afortunada de haber formado parte. Quiero agradecer en especial Bastián, quién desde el día uno estuvo dispuesto a ayudarme a trabajar con los equipos del laboratorio y a explicarme todas las cosas con las que tenía duda.

A Ignacio, quién ha sido un apoyo fundamental estos últimos años de carrera en especial durante este semestre y durante mi recuperación. Agradezco la paciencia que ha tenido conmigo, por siempre estar dispuesto a ayudarme y por darme ánimos cuando me sentía agobiada por todo el trabajo que implicaba esta investigación. Gracias por motivarme a ser mejor persona, mejor estudiante y próximamente una mejor profesional.

Resumen

El enfoque prometedor de utilizar CO₂ capturado e hidrógeno verde para sintetizar metanol constituye una solución para mitigar las negativas consecuencias ambientales de utilizar combustibles fósiles como fuentes de energía. Esta idea requiere del desarrollo de catalizadores heterogéneos que permitan optimizar la actividad y estabilidad del sistema catalítico.

En este trabajo se estudian catalizadores de Cu/TiO₂ promovidos por CeO₂ para la síntesis de metanol vía hidrogenación de CO₂. Específicamente se investiga el efecto de variar el tamaño de la partícula de cobre y de utilizar un soporte reducible en la actividad catalítica. Para ello se sintetizan mediante impregnación húmeda modificada dos grupos de catalizadores, uno en donde se varía el contenido de cobre en 0.1, 0.5, 1, 6 y 10 %p/p, manteniendo una razón de promotor $\frac{n_{Ce}}{n_{Cu}+n_{Ce}} = 0.45$, y otro en donde, con la misma razón de promotor, se pretrata en H₂ el TiO₂ a 500, 600 y 700°C.

Las pruebas cinéticas se llevan a cabo en un reactor de laboratorio de lecho fijo a 8 bar, utilizando un flujo de 20 mL·min⁻¹ de una mezcla de H₂ y CO₂ en proporción estequiométrica de 3:1. Se realiza un experimento de barrido de temperatura de 220 a 280°C, y un segundo experimento de tiempo de residencia, sólo para el catalizador Cu₆CeO_x/TiO_{2-x}-500°C, a 260°C y 8 bar con flujos de 10-50 mL·min⁻¹. Para la caracterización de los catalizadores se utilizan técnicas TEM, XRD y H₂-TPR.

Los catalizadores se evalúan de acuerdo con la conversión, selectividad, velocidades de reacción, energías aparentes de reacción y TOF. Los resultados indican que la reacción de síntesis de metanol se ve afectada por el contenido de Cu presente en el catalizador. Un mayor tamaño de partícula, hasta 6 %p/p, logra aumentar la conversión y la velocidad de reacción, a diferencia de la reacción RWGS, la cual se ve beneficiada en aquellos catalizadores con menor carga metálica debido a, probablemente, la menor interacción soporte-metal Ti-Cu. Por otro lado, los catalizadores con TiO₂ previamente reducidos logran valores más altos de conversión y selectividad cuando la temperatura de reducción es 500°C, mayores temperaturas de pretratamiento del TiO₂ disminuyen la actividad catalítica debido a la modificación estructural que sufre el soporte. Al variar el tiempo de residencia se determina que el catalizador Cu₆CeO_x/TiO_{2-x}-500°C a la misma conversión que Cu₆CeO_x/TiO₂ es 3 veces más activo para la síntesis de metanol, probablemente debido a la formación de un nuevo sitio activo creado por las vacancias de oxígeno disponibles en la titania reducida.

Abstract

The promising approach of using captured CO₂ and green hydrogen to synthesize methanol constitutes a solution to mitigate the negative environmental consequences of using fossil fuels as energy sources. This idea requires the development of heterogeneous catalysts that allow optimizing the activity and stability of the catalytic system.

In this work, Cu/TiO₂ catalysts promoted by CeO₂ are studied for the synthesis of methanol via CO₂ hydrogenation. Specifically, the effect of varying the size of the copper particle and using a reducible support on the catalytic activity is investigated. To do this, two groups of catalysts are synthesized by modified wet impregnation, one where the copper content varies in 0.1, 0.5, 1, 6 and 10 %p/p, maintaining a promoter ratio $\frac{n_{Ce}}{n_{Cu}+n_{Ce}} = 0.45$, and another where, with the same promoter ratio, TiO₂ is pretreated in H₂ at 500, 600 and 700°C.

The kinetic tests are carried out in a fixed bed laboratory reactor at 8 bar, using a flow of 20 mL·min⁻¹ of a mixture of H₂ and CO₂ in a stoichiometric ratio of 3:1. A temperature sweep experiment is carried out from 220 to 280°C, and a second residence time experiment is carried out only for the Cu₆CeO_x/TiO_{2-x}-500°C catalyst, at 260°C and 8 bar with flows of 10-50 mL·min⁻¹. TEM, XRD and H₂-TPR techniques are used to characterize the catalysts.

The catalysts are evaluated according to conversion, selectivity, reaction rates, apparent reaction energies and TOF. The results indicate that the methanol synthesis reaction is affected by the Cu content present in the catalyst. A larger particle size, up to 6 %p/p, achieves higher conversion and reaction rate, unlike the RWGS reaction, which is benefited in those catalysts with lower metal loading, probably due to the lower Ti-Cu support-metal interaction. On the other hand, catalysts with previously reduced TiO₂ achieve higher conversion and selectivity values when the reduction temperature is 500°C, higher temperatures decrease the catalytic activity due to the structural modification suffered by the support. By changing the residence time it is determined that the Cu₆CeO_x/TiO_{2-x}-500°C catalyst at the same conversion as Cu₆CeO_x/TiO₂ is 3 times more active for methanol synthesis probably due to the formation of a new active site created by the oxygen vacancies available in the reduced titania.

Índice

1. Introducción	1
2. Objetivos	5
2.1 Objetivo general	5
2.2 Objetivos específicos.....	5
3. Materiales y métodos	6
3.1 Preparación de catalizadores	6
3.2 Caracterizaciones	7
3.2.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	7
3.2.2 Difracción de Rayos-X (XRD).....	8
3.2.3 Reducción de temperatura programada (H ₂ -TPR)	8
3.3 Mediciones cinéticas	9
3.4 Tratamiento de datos cinéticos	10
3.5 Proximidad al equilibrio.....	11
4. Resultados y discusión	13
4.1 Caracterizaciones	13
4.2 Conversión y selectividad	18
4.3 Velocidad de reacción.....	21
4.4 Efecto del tamaño de partícula	25
4.5 Efecto del soporte reducido.....	29
5. Conclusiones	33
6. Referencias.....	35
7. Anexos	38
7.1 Caracterización de los catalizadores	38
7.1.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	38
7.1.2 Difracción de Rayos-X (XRD).....	38
7.1.3 Reducción de temperatura programada (H ₂ -TPR)	39
7.2 Preparación de catalizadores	40
7.3 Carga de catalizador en pruebas cinéticas	42

7.4	Factores de calibración.....	42
7.5	Constante de equilibrio.....	43
7.6	Imágenes TEM	44
7.7	Distribución del tamaño de partículas.....	46
7.8	Limitaciones de transporte	47
7.9	Reproducibilidad de experimentos.....	51
7.10	Comparación resultados catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$	53
7.11	Estados estacionarios.....	55
7.12	Resumen de resultados cinéticos.....	59
7.13	Figuras.....	64

Índice de figuras

Figura 3.1. Esquema del sistema utilizado para la hidrogenación de CO ₂ [20].	10
Figura 4.1. Difractogramas de Cu/TiO ₂ promovidos por CeO ₂ post reducción a 370°C. (a) Catalizadores con distinta carga de cobre y (b) Catalizadores con soporte reducido. ■: Cristales de cobre metálico, ▲: CeO ₂ , ●: Pico característico de la fase cristalina rutilo. Todos los picos no marcados corresponden a las fases rutilo o anatasa de TiO ₂	15
Figura 4.2. Curva de H ₂ -TPR de Cu/TiO ₂ promovidos por CeO ₂ . (a) Catalizadores con distinta carga de cobre y (b) Catalizadores con soporte reducido. ■: Partículas dispersas de cobre, ◆: Aglomeración de partículas de cobre y CeO ₂ . 30 mL·min ⁻¹ , 10% vol. H ₂ /Ar, 5°C·min ⁻¹	17
Figura 4.3. Conversión y selectividad hacia CH ₃ OH en función de la temperatura para catalizadores en donde varía el contenido de cobre. P=8 bar, 20 mL·min ⁻¹ , H ₂ :CO ₂ =3:1.	19
Figura 4.4. Conversión y selectividad hacia CH ₃ OH en función de la temperatura para catalizadores con soporte reducido. P=8 bar, 20 mL·min ⁻¹ , H ₂ :CO ₂ =3:1.	20
Figura 4.5. Gráfico de Arrhenius con las velocidades directas para catalizadores en donde varía el contenido de cobre hacia (a) CH ₃ OH y (b) CO. P=8 bar, 20 mL·min ⁻¹ , H ₂ :CO ₂ =3:1.....	22
Figura 4.6. Gráfico de Arrhenius con las velocidades directas para catalizadores con soporte reducido hacia (a) CH ₃ OH y (b) CO. P=8 bar, 20 mL·min ⁻¹ , H ₂ :CO ₂ =3:1.	23
Figura 4.8. Esquema del efecto del tamaño de partícula en catalizadores de Cu/TiO ₂ promovidos por CeO ₂	28
Figura 4.9. Efecto del tamaño de la partícula de Cu en la TOF hacia la formación de CH ₃ OH y CO a 280°C. P=8 bar, 20 mL·min ⁻¹ , H ₂ :CO ₂ =3:1.....	28
Figura 4.10. Velocidad de formación de (a) CH ₃ OH y (b) CO en función de la temperatura de reducción del soporte. P=8 bar, 20 mL·min ⁻¹ , H ₂ :CO ₂ =3:1.	29
Figura 4.11. Conversión y selectividad hacia CH ₃ OH en función del tiempo de residencia para el catalizador Cu ₆ CeO _x /TiO _{2-x} -500°C. P=8 bar, T=260°C, H ₂ :CO ₂ =3:1.	30
Figura 4.12. Velocidad de formación de CH ₃ OH y CO en función de la conversión para los catalizadores Cu ₆ CeO _x /TiO ₂ y Cu ₆ CeO _x /TiO _{2-x} -500°C. P=8 bar, T=260°C, H ₂ :CO ₂ =3:1.....	32

Figura 7.1. Imágenes TEM representativas de catalizadores de Cu/TiO ₂ promovidos por CeO ₂ . (a) Cu _{0.1} CeO _x /TiO ₂ , (b) Cu _{0.5} CeO _x /TiO ₂ , (c) Cu ₁ CeO _x /TiO ₂ , (d) Cu ₆ CeO _x /TiO ₂ , (e) Cu ₁₀ CeO _x /TiO ₂ , (f) Cu ₆ CeO _x /TiO _{2-x} -500°C, (g) Cu ₆ CeO _x /TiO _{2-x} -600°C y (h) Cu ₆ CeO _x /TiO _{2-x} -700°C.....	45
Figura 7.2. Distribución de tamaños de partícula de Cu para los catalizadores (a) Cu ₆ CeO _x /TiO ₂ , (b) Cu ₁₀ CeO _x /TiO ₂ , (c) Cu ₆ CeO _x /TiO _{2-x} -500°C.	46
Figura 7.3. Velocidad de reacción para CH ₃ OH y CO en función del tiempo para (a) Cu ₆ CeO _x /TiO ₂ - 1 ^{er} experimento y (b) Cu ₆ CeO _x /TiO ₂ - 2 ^{do} experimento. P = 8 bar, 20 mL·min ⁻¹ , H ₂ :CO ₂ =3:1.....	51
Figura 7.4. Conversión y selectividad hacia CH ₃ OH en función de la temperatura para Cu ₆ CeO _x /TiO ₂ . P = 8 bar, 20 mL·min ⁻¹ , H ₂ :CO ₂ =3:1.....	51
Figura 7.5. Gráfico de Arrhenius con las velocidades directas para el catalizador Cu ₆ CeO _x /TiO ₂ hacia CH ₃ OH. P = 8 bar, 20 mL·min ⁻¹ , H ₂ :CO ₂ =3:1.	52
Figura 7.6. Gráfico de Arrhenius con las velocidades directas para el catalizador Cu ₆ CeO _x /TiO ₂ hacia CO. P = 8 bar, 20 mL·min ⁻¹ , H ₂ :CO ₂ =3:1.	52
Figura 7.7. Conversión y selectividad hacia CH ₃ OH en función de la temperatura para Cu ₆ CeO _x /TiO ₂ . P = 8 bar, 20 mL·min ⁻¹ , H ₂ :CO ₂ =3:1.....	53
Figura 7.8. Gráfico de Arrhenius con las velocidades netas para el catalizador Cu ₆ CeO _x /TiO ₂ hacia CH ₃ OH. P = 8 bar, 20 mL·min ⁻¹ , H ₂ :CO ₂ =3:1.	53
Figura 7.9. Gráfico de Arrhenius con las velocidades netas para el catalizador Cu ₆ CeO _x /TiO ₂ hacia CO. P = 8 bar, 20 mL·min ⁻¹ , H ₂ :CO ₂ =3:1.	54
Figura 7.10. Velocidades netas de reacción en función del tiempo para Cu _{0.1} CeO _x /TiO ₂ . P = 8 bar, 20 mL·min ⁻¹ , H ₂ :CO ₂ =3:1.	55
Figura 7.11. Velocidades netas de reacción en función del tiempo para Cu _{0.5} CeO _x /TiO ₂ . P = 8 bar, 20 mL·min ⁻¹ , H ₂ :CO ₂ =3:1.	55
Figura 7.12. Velocidades netas de reacción en función del tiempo para Cu ₁ CeO _x /TiO ₂ . P = 8 bar, 20 mL·min ⁻¹ , H ₂ :CO ₂ =3:1.	56
Figura 7.13. Velocidades netas de reacción en función del tiempo para Cu ₆ CeO _x /TiO ₂ . P = 8 bar, 20 mL·min ⁻¹ , H ₂ :CO ₂ =3:1.	56
Figura 7.14. Velocidades netas de reacción en función del tiempo para Cu ₁₀ CeO _x /TiO ₂ . P = 8 bar, 20 mL·min ⁻¹ , H ₂ :CO ₂ =3:1.	57

Figura 7.15. Velocidades netas de reacción en función del tiempo para $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ -500°C. P = 8 bar, 20 mL·min ⁻¹ , H ₂ :CO ₂ =3:1.	57
Figura 7.16. Velocidades netas de reacción en función del tiempo para $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ -600°C. P = 8 bar, 20 mL·min ⁻¹ , H ₂ :CO ₂ =3:1.	58
Figura 7.17. Velocidades netas de reacción en función del tiempo para $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ -700°C. P = 8 bar, 20 mL·min ⁻¹ , H ₂ :CO ₂ =3:1.	58
Figura 7.18. Velocidades netas de reacción en función del tiempo para $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ -500°C. P = 8 bar, 260°C, H ₂ :CO ₂ =3:1.	59
Figura 7.19. Distribución de los productos de los catalizadores con soporte reducido a 280°C. P=8 bar, 20 mL·min ⁻¹ , H ₂ :CO ₂ =3:1.	64
Figura 7.20. Velocidad de formación de CH ₃ OH y CO en función del tiempo de residencia para el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ -500°C. P=8 bar, T=260°C, H ₂ :CO ₂ =3:1.	65
Figura 7.21. TOF hacia CH ₃ OH y CO en función de la conversión de los catalizadores $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$ y $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ -500°C. P=8 bar, T=260°C, H ₂ :CO ₂ =3:1.	65

Índice de tablas

Tabla 4.1. Tamaño medio y dispersión de las partículas de cobre calculados mediante ecuación de Scherrer $\langle L \rangle$ y TEM. \overline{d}_n : promedio aritmético, \overline{d}_s : promedio ponderado por superficie, \overline{d}_v : promedio ponderado por volumen.	13
Tabla 4.2. Razón de consumo H ₂ :Cu calculada mediante H ₂ -TPR.	18
Tabla 4.3. Energías aparentes de reacción (kJ·mol ⁻¹) obtenidas desde el ajuste para CH ₃ OH y CO..	24
Tabla 7.1. Masa de precursores y TEA para la síntesis de catalizadores.	41
Tabla 7.2. Masas molares utilizadas en los cálculos.	41
Tabla 7.3. Cargas de los catalizadores utilizadas en las pruebas cinéticas.	42
Tabla 7.4. Factores de calibración para el cromatógrafo de gases.	42
Tabla 7.5. Parámetros de la ecuación (4.12) [24].	43
Tabla 7.6. Energías aparentes de reacción (kJ·mol ⁻¹) obtenidas desde el ajuste para CH ₃ OH y CO para el catalizador Cu ₆ CeO _x /TiO ₂	54
Tabla 7.7. Contantes de equilibrio para las reacciones a 8 bar, obtenidas a partir de correlaciones [24]. ...	59
Tabla 7.8. Conversión de CO ₂ y selectividad (%) obtenidas de los catalizadores a 220°C.	60
Tabla 7.9. Conversión de CO ₂ y selectividad (%) obtenidas de los catalizadores a 240°C.	60
Tabla 7.10. Conversión de CO ₂ y selectividad (%) obtenidas de los catalizadores a 260°C.	60
Tabla 7.11. Conversión de CO ₂ y selectividad (%) obtenidas de los catalizadores a 280°C.	61
Tabla 7.12. Velocidades directas de reacción (μmol·g _{Cu} ⁻¹ ·s ⁻¹) y proximidades al equilibrio (%) de los catalizadores a 220°C.	61
Tabla 7.13. Velocidades directas de reacción (μmol·g _{cat} ⁻¹ ·s ⁻¹) y proximidades al equilibrio (%) de los catalizadores a 220°C.	61
Tabla 7.14. Velocidades directas de reacción (μmol·g _{Cu} ⁻¹ ·s ⁻¹) y proximidades al equilibrio (%) de los catalizadores a 240°C.	61

Tabla 7.15. Velocidades directas de reacción ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) y proximidades al equilibrio (%) de los catalizadores a 240°C.	62
Tabla 7.16. Velocidades directas de reacción ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{Cu}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) y proximidades al equilibrio (%) de los catalizadores a 260°C.	62
Tabla 7.17. Velocidades directas de reacción ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) y proximidades al equilibrio (%) de los catalizadores a 260°C.	62
Tabla 7.18. Velocidades directas de reacción ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{Cu}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) y proximidades al equilibrio (%) de los catalizadores a 280°C.	62
Tabla 7.19. Velocidades directas de reacción ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) y proximidades al equilibrio (%) de los catalizadores a 280°C.	63
Tabla 7.20. Flujo ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) utilizado, tiempo de residencia ($\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{min}\cdot\text{mL}^{-1}$), conversión de CO_2 y selectividad (%) obtenidos del catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ -500°C a 260°C.	63
Tabla 7.21. Velocidades directas de reacción ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) y proximidades al equilibrio (%) del catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ -500°C a 260°C.	63
Tabla 7.22. TOF de CH_3OH (s^{-1}) calculado a partir de las velocidades directas de reacción de los catalizadores a las temperaturas de reacción.	63
Tabla 7.23. TOF de CO (s^{-1}) calculado a partir de las velocidades directas de reacción de los catalizadores a las temperaturas de reacción.	64

1. Introducción

La producción de energía a partir de la combustión de combustibles fósiles conduce a un aumento continuo de las emisiones de CO₂, lo que aumenta su concentración en la atmósfera, causando graves problemas ambientales [1]. En 2023, el CO₂ atmosférico promedio global fue de 419.3 ppm, generando que el aumento entre 2022 y 2023 fuera de 2.8 ppm [2]. El alarmante crecimiento de los niveles de este gas de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera terrestre ha contribuido a la búsqueda de soluciones sostenibles para reutilizarlo, en lugar de tratarlo como residuo, y así mitigar los efectos adversos sujetos a él. En este contexto, la captura y utilización de carbono (CCU, por sus siglas en inglés) y la captura y almacenamiento de carbono (CCS) desempeñan un papel importante, ya que no solo reducen las emisiones de GEI y el agotamiento de los recursos fósiles, sino que también promueven la sostenibilidad y la economía circular, además de permitir el almacenamiento de energía renovable [3].

Una de las potenciales alternativas para aplacar las emisiones de CO₂ es la hidrogenación catalítica heterogénea de este gas a metanol, la cual requiere de hidrógeno como reactivo. Este enfoque prometedor, además de utilizar CO₂ capturado, considera el uso de hidrógeno verde generado a partir de fuentes de energías renovables, obteniendo así, un producto valioso con una baja huella de carbono [4].

En 2022, la producción mundial de metanol superó los 111 millones de toneladas, creciendo casi un 4% respecto al año anterior, y más de un 60% se utilizó en la producción de otros químicos como oleofinas, formaldehído y ácido acético [5, 6]. Además, puede reemplazar los combustibles fósiles directamente o después de su conversión en otros combustibles, como el dimetil éter, la gasolina y el diésel [7]. El metanol es un producto atractivo ya que, comparado con el hidrógeno, posee una mayor densidad de energía volumétrica y otorga una mayor seguridad operativa, por lo que puede utilizarse como una fuente de transporte y almacenamiento de energías renovables intermitentes [8].

Actualmente, la producción industrial de metanol utiliza gas de síntesis (CO/CO₂/H₂) sobre catalizadores de Cu/ZnO/Al₂O₃, compuestos por 60 %p/p Cu, 30 %p/p ZnO y 10 %p/p Al₂O₃, a elevadas presiones (50 - 100 bar) y temperaturas (200 - 300 °C). La síntesis de metanol se puede atribuir a un esquema conformado por las siguientes reacciones,

Hidrogenación de monóxido de carbono:



Hidrogenación de dióxido de carbono:



Reverse water gas shift (RWGS):



Las reacciones (1.1) y (1.2) son exotérmicas, es decir, se ven favorecidas a bajas temperaturas y altas presiones. A diferencia de la reacción RWGS (1.3), la cual es endotérmica y es promovida al aumentar la temperatura [9].

Se ha demostrado que la principal fuente de carbono para la síntesis de metanol es el CO_2 presente en la mezcla $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ mediante las reacciones (1.2) y (1.3) [10, 11]. Al ser el CO_2 el reactivo principal para síntesis de metanol, se obtienen subproductos indeseados como el monóxido de carbono y agua, los cuales provocan una baja selectividad hacia metanol y la desactivación del catalizador. Debido a esto, se buscan catalizadores que sean capaces de activar la molécula de CO_2 y mantener su actividad a temperaturas de operación más bajas para evitar la formación de CO .

Los catalizadores basados en cobre han demostrado una alta eficacia en la hidrogenación de CO_2 . Se ha reportado que utilizar óxidos metálicos, tales como el CeO_2 , como promotores en catalizadores de este tipo presenta ventajas en términos de la dispersión del cobre, selectividad hacia el metanol, concentración de vacancias de oxígeno y por consiguiente la capacidad de adsorción de CO_2 [12]. En el estudio de los catalizadores de Cu/CeO_2 realizado por Zhu et al. (2020), se demostró que la dispersión del cobre se ve mejorada debido a la fuerte interacción entre el Cu y el Ce [13]. En un estudio posterior llevado a cabo por el mismo grupo, Zhu et al. (2021), en donde se agregó ZnO al catalizador Cu/CeO_2 y se comparó su actividad catalítica con los catalizadores binarios Cu/CeO_2 y Cu/ZnO , se obtuvo que la adición de CeO_2 mejora la dispersión de la fase metálica con respecto a Cu/ZnO , lo cual se atribuye a la fuerte interacción $\text{Cu}-\text{CeO}_2$. Además, se constata de un incremento en la selectividad hacia metanol en el catalizador ternario en comparación a los binarios, lo cual se atribuye a las interacciones sinérgicas entre $\text{Cu}-\text{CeO}_2$ y $\text{Cu}-\text{ZnO}$ [14].

Por otro lado, el uso de TiO_2 como soporte en catalizadores de cobre contribuye a la conversión de CO_2 en metanol, también debido a las vacancias de oxígeno que genera. Es más, se ha demostrado que la interacción entre el Cu, CeO_2 y TiO_2 contribuye a la obtención de altas tasas de formación de metanol. Chang et al. (2017), estudiaron los catalizadores CuCe/TiO_2 y reportaron una interacción sinérgica entre el CeO_2 y TiO_2 , cuyo efecto se evidencia en la actividad catalítica del catalizador ternario, específicamente con respecto al TOF, dado que fue 4 y 260 veces más activo que las muestras binarias Cu-Ti y Cu-Ce, respectivamente. Por otro lado, se observó que existe una proporción óptima entre el promotor y el soporte que permite obtener mejores resultados de conversión, selectividad y velocidad de formación [15].

Cabe destacar la presencia de la interacción metal-soporte, la cual ocurre al utilizar un óxido metálico reducible como soporte. Esta fuerte interacción entre el metal y soporte que conforman el catalizador, conocida como SMSI por sus siglas en inglés, tiene lugar bajo condiciones reductoras y de altas temperaturas de reacción. En este escenario, el TiO_2 migra hacia las partículas de Cu, creando una capa sobre éstas, cubriendo parcialmente los sitios activos para la reacción [16]. Sin embargo, se ha reportado que el efecto de la SMSI beneficia el desempeño catalítico al ajustar las estructuras electrónicas de los catalizadores, dado a la formación de abundantes vacancias de oxígeno en el soporte reducible, las cuales mejoran la activación y quimisorción de las moléculas de CO_2 [17].

Zhang et al. (2022) modificaron la estructura electrónica del soporte en catalizadores de Cu/TiO_2 para estudiar el efecto de las vacancias de oxígeno en la hidrogenación de CO_2 y demostraron que el efecto SMSI entre el TiO_2 y el Cu se puede controlar mediante la temperatura de reducción de soporte previo a la síntesis del catalizador. Lo anterior conlleva a una actividad catalítica mejorada, principalmente con respecto a la conversión de CO_2 y selectividad hacia metanol [16].

La ciencia de superficies y la química computacional han demostrado que la adsorción y las propiedades catalíticas de los catalizadores metálicos soportados están intrínsecamente vinculadas a la estructura superficial del metal. Van den Berg et al. (2016) luego de estudiar el efecto del tamaño de partícula en catalizadores CuZn , propusieron que la reacción de síntesis de metanol se lleva a cabo en la superficie de las partículas de cobre, las cuales cuentan con una configuración única de átomos, en donde los bordes de las partículas de cobre son escalonados. Dicha particularidad no se produce en partículas de menor tamaño [35], sugiriendo que la actividad catalítica se puede ver afectada por la contribución de diferentes arreglos de átomos en la superficie de las partículas de Cu.

Las variaciones de tamaño de partícula relevantes para la sensibilidad estructural de las reacciones catalíticas heterogéneas, como lo es la reacción de síntesis de metanol, se encuentran típicamente en el rango de tamaño de 2 a 20 nm. Sin embargo, según lo reportado, el cambio en la estructura de las nanopartículas metálicas ocurre hasta 10 nm [35, 36].

A partir de esta premisa, surge la interrogante de cómo varía el comportamiento de los catalizadores de cobre promovidos por un óxido metálico en términos de velocidad, conversión y selectividad, al modificar el tamaño de la partícula de cobre. En este trabajo se continúa con la línea de investigación de los catalizadores de Cu/Ce/TiO₂, sin embargo, el enfoque reside en estudiar el efecto de la variación del contenido de cobre y el efecto de utilizar un soporte reducido en la actividad del catalizador. El estudio se lleva a cabo a través de la realización de diferentes caracterizaciones, las cuales se especifican en detalle en el Anexo 7.1, y mediante mediciones cinéticas en un reactor de laboratorio de lecho fijo.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Estudiar el efecto del tamaño de partícula y la naturaleza del soporte en la hidrogenación de CO₂ sobre catalizadores Cu/CeO₂/TiO₂.

2.2 Objetivos específicos

- Estudiar la variación del contenido de cobre y la reducción del soporte en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Cu/Ce/TiO₂ resultantes.
- Estudiar el efecto del tamaño de partícula de cobre en la actividad de los catalizadores.
- Analizar el efecto del grado de reducción del TiO₂ en la actividad de los catalizadores.

3. Materiales y métodos

3.1 Preparación de catalizadores

Los catalizadores se sintetizaron mediante el método de impregnación húmeda modificada con trietanolamina (TEA) [18], manteniendo la relación molar (Cu + Ce):TEA igual a 1:2 para mejorar la dispersión del cobre. Se varió el contenido de Cu en 0.1, 0.5, 1, 6 y 10 %p/p y se mantiene constante la relación molar $\frac{n_{Ce}}{n_{Cu+n_{Ce}}}$ en 0.45 y la masa de TiO₂ en 3 g para todas las muestras.

Para esta síntesis se utilizan los siguientes reactivos:

- Precursor de cobre: nitrato de cobre trihidratado Cu(NO₃)₂ · 3H₂O (Merck, CAS no. 10031-43-3, 99.5%).
- Precursor de cerio: nitrato de cerio hexahidratado Ce(NO₃)₃ · 6H₂O (Merck, CAS no. 10294-41-4, 99%).
- Soporte: óxido de titanio TiO₂ (Merck, CAS no. 13463-67-7, 99.5%).
- Trietanolamina (TEA) (Merck, CAS no. 102-71-6, 99%).

En un vaso precipitado se diluyen los precursores en 100 mL de agua destilada, de acuerdo con las proporciones molares y masas especificadas en el Anexo 7.2. Se sitúa el vaso precipitado en un agitador magnético y se agrega el volumen correspondiente de TEA seguido por el soporte TiO₂. La solución se mantiene en agitación por 30 minutos. Transcurrido este tiempo se trasvasa a un matraz de fondo redondo de 500 mL y se acopla a un rotavapor conectado a una bomba de vacío y un sistema de destilación, a una temperatura de 75°C, con la finalidad de evaporar el agua de la mezcla. Cuando la mezcla adquiere una consistencia de una pasta húmeda, se deja sacar en una estufa a 105°C durante 24 horas. Posteriormente, se extrae la muestra del balón y se deposita en un crisol rectangular y se calcina a 275°C por 1 hora, con una rampa de calentamiento de 5°C·min⁻¹, para eliminar los nitratos. Finalmente, se realiza una reducción *ex situ* de 0.5 g de la muestra con un flujo de 50 mL·min⁻¹ de H₂ (99.999%, Air Liquide) durante 3 horas y 30 minutos a 370°C con una rampa de calentamiento de 5°C·min⁻¹. Posterior a esto, la muestra se pasiva con N₂ (99.9999%, Air Liquide) a temperatura ambiente durante una hora para evitar una oxidación violenta al exponer la muestra al aire ambiente. Para cumplir con el tamaño de pellet requerido por el reactor de reducción, todas las muestras son tamizadas en el rango 106 – 380 μm.

Para los tres catalizadores cuyo soporte es reducido, se utiliza el mismo procedimiento anterior, sin embargo, se mantiene constante el contenido de Cu en 6 %p/p para cada uno de ellos. Previo a su síntesis, el TiO₂ es prensado y tamizado en el rango 106 – 380 μm para luego ser reducido a 500, 600 y 700°C por 3 horas con una rampa de calentamiento de 5 °C·min⁻¹, utilizando un flujo de 50 mL·min⁻¹ de H₂ (99.999%, Air Liquide).

3.2 Caracterizaciones

3.2.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Mediante esta técnica y haciendo uso del equipo JEOL/JEM-1200 EX II se obtienen imágenes de todos los catalizadores. Para cada muestra, se cuenta con 9 a 12 imágenes diferentes a partir de las cuales se mide el tamaño de las partículas de cobre en la superficie, utilizando el software de análisis ImageJ. El tamaño de dichas partículas se calcula asumiendo una forma esférica para la medición del área proyectada por cada nanopartícula. Comúnmente, los datos obtenidos se representan como un promedio aritmético según [21],

$$\overline{d_n} = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i} \quad (3.1)$$

donde, n_i es el número de partículas con un diámetro d_i . No obstante, de mayor uso es el diámetro promedio ponderado por superficie,

$$\overline{d_s} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad (3.2)$$

el cual permite una comparación con tamaños de cristales determinados por quimisorción. Por último, el diámetro promedio ponderado por volumen está dado por

$$\overline{d_v} = \frac{\sum_i n_i d_i^4}{\sum_i n_i d_i^3} \quad (3.3)$$

el cual permite una comparación con tamaños de cristales obtenidos desde XRD.

La dispersión del cobre se calcula a partir de

$$D_{Cu} = \frac{6M}{\overline{d_n} \rho \sigma N_0} \quad (3.4)$$

donde, D_{Cu} es la dispersión fraccional de Cu, M es el peso molecular de Cu (63.546 g/mol), $\overline{d_n}$ es el tamaño medio de las partículas de Cu obtenido por TEM, ρ es la densidad de Cu metálico (8.96 g/cm³), σ es el área ocupada por un átomo de Cu en la superficie (6.85 Å²/átomo) y N_0 es el número de Avogadro.

3.2.2 Difracción de Rayos-X (XRD)

Se identifica la presencia de fases cristalinas de los catalizadores mediante XRD empleando el difractómetro Bruker AXS D4 con radiación CuK α ($\lambda = 0.154$ nm) con un rango de medición de 5 a 90° y una velocidad de barrido de 0.02°/s. Las fases se identifican haciendo uso del software HighScorePlus en conjunto con la Crystallography Open Database (COD) y los resultados son analizados utilizando el software OriginPro y haciendo comparación con lo reportado en la literatura.

3.2.3 Reducción de temperatura programada (H₂-TPR)

La composición del catalizador y las fases presentes en la función de la temperatura de reducción de éstos se determinan a partir del análisis de reducción de temperatura programada. Las muestras por estudiar corresponden a los catalizadores reducidos a 370°C y re-calcinados a la misma temperatura para garantizar que los metales estén en estado de óxido. Los experimentos se llevan a cabo en el equipo ChemBET TPR/TPD (Quantachrome). Se utiliza un reactor tubular en donde se dispone de un lecho de, 100 mg para los catalizadores con bajo contenido de cobre (0.1 y 0.5 %p/p Cu) y 50 mg para el resto de los catalizadores, entre dos secciones de lana de cuarzo. Previo a la reducción, se realiza una limpieza superficial de la muestra (eliminar la humedad e impurezas presentes) con un flujo de 30 mL·min⁻¹ de Ar hasta 120°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Una vez que la muestra se encuentre a temperatura ambiente, se calienta hasta 400°C utilizando una mezcla de 10% vol. H₂/Ar con un flujo de 30 mL·min⁻¹ con una rampa de calentamiento de 5°C·min⁻¹.

Para medir el consumo de H₂, el equipo cuenta con un detector TCD configurado con una atenuación de 32 y una sensibilidad de 120. El consumo de H₂ se determina haciendo uso de curvas de calibración de mediciones de H₂-TPR de CuO, y considerando una estequiometría de H₂:Cu = 1:1.

Luego de obtenidas las curvas de reducción, se identifican los picos asociados a cada especie y se determina el área bajo la curva mediante el software OriginPro.

3.3 Mediciones cinéticas

Las mediciones cinéticas se llevaron a cabo en un reactor de laboratorio de lecho fijo de 8 mm (acero inoxidable), en donde se cargan 200 mg de catalizador entre dos secciones de lana de cuarzo (Anexo 7.3). La alimentación usada corresponde a un flujo de 20 mL·min⁻¹ con una razón molar de H₂:CO₂ de 3:1 (99.999%, Air Liquide), la cual es controlada mediante controladores de flujo másico (Kofloc 8500) previamente calibrados. La presión del sistema es ajustada a 8 bar mediante un back pressure regulator (Equilibar). Las temperaturas de reacción utilizadas para cada catalizador son 220, 240, 260 y 280°C y nuevamente 280°C, para medir la desactivación del catalizador. Cada una de las temperaturas se mantiene por 4 horas para asegurar el estado estacionario. Dichas temperaturas de reacción son fijadas en el horno y sus mediciones se realizan con una termocupla insertada en el horno que tiene contacto directo con la parte central del reactor en donde se ubica el lecho. La Figura 3.1 muestra un esquema del sistema de reacción empleado.

Además de realizar la reacción con barrido de temperatura, se ejecuta una prueba de tiempo de residencia a 260°C variando el flujo de alimentación en 10, 20, 30, 40 y 50 mL·min⁻¹ con una razón molar de H₂:CO₂ de 3:1 (99.999%, Air Liquide). Cada flujo se mantiene por 4 horas para asegurar el estado estacionario.

Antes de realizar cada experimento, el catalizador se reduce *in situ* con un flujo de 50 mL·min⁻¹ de H₂ a presión atmosférica durante una hora a 370°C con una rampa de calentamiento de 5°C·min⁻¹.

Los gases de salida se analizan con un cromatógrafo de gases (SRI 8610C) con detectores TCD, FID y FIDm, el cual registra mediciones cada 30 minutos. Los cromatogramas son generados a través del software PeakSimple, el cual permite medir las áreas de cada pico obtenido por cada detector. Utilizando factores de calibración (Anexo 7.4) es posible determinar el porcentaje en volumen de cada componente en el gas de salida.

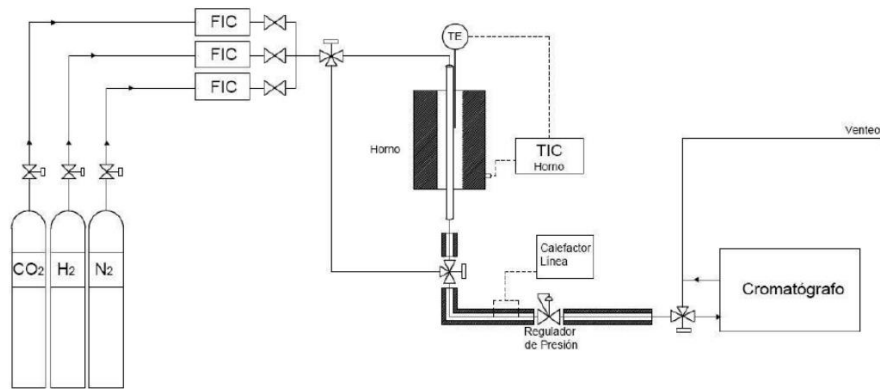


Figura 3.1. Esquema del sistema utilizado para la hidrogenación de CO₂ [20].

3.4 Tratamiento de datos cinéticos

Para comparar los catalizadores sintetizados, se calcula la velocidad de reacción, conversión de CO₂ y selectividad hacia cada producto. Como se trabaja con conversiones menores al 10%, se asume la condición de reactor diferencial, de esta manera la velocidad de reacción neta r hacia un producto j está dada por,

$$r_j = \frac{\dot{n}_j}{m_{cat}} \quad (3.5)$$

donde, \dot{n}_j es el flujo molar del producto j y m_{cat} la masa del catalizador utilizada en la reacción.

La conversión de CO₂ está dada por,

$$X_{CO_2} = \frac{y_{CO,out} + y_{MeOH,out}}{y_{CO_2,in}(1 + 2y_{MeOH,out})} \quad (3.6)$$

donde, $y_{CO,out}$ es la fracción molar de CO a la salida, $y_{MeOH,out}$ la fracción molar de metanol a la salida y $y_{CO_2,in}$ la fracción molar de CO₂ a la entrada. La selectividad hacia un producto j se obtiene a partir de,

$$S_j = \frac{r_j}{\sum_i r_i} \quad (3.7)$$

Por otro lado, se calcula la energía de activación aparente E_{app} hacia cada producto j mediante la linealización de la ecuación de velocidad de reacción directa, cuya definición se da en la ecuación (3.14),

$$\ln r_{d,j} = -\frac{E_{app,j}}{RT} + C \quad (3.8)$$

donde, C es una constante, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura en Kelvin.

El turnover frequency (TOF) hace referencia al número molar de cada sitio activo por unidad de tiempo que convierte los reactivos en el producto deseado en la superficie del catalizador, y se utiliza para evaluar la actividad del catalizador estimando el número de sitios activos involucrados en la reacción [34]. Cuando se desconoce el número exacto de sitios activos se calcula el TOF aparente, el cual normaliza la velocidad de reacción considerando sólo los átomos de cobre expuestos en la superficie, es decir,

$$TOF_j = \frac{r_j \cdot M_j}{D_{Cu} \cdot F} \quad (3.9)$$

Donde, M_j es la masa molar del producto j y F la fracción másica de Cu en el catalizador. El TOF aparente permite comparar la eficiencia de diferentes catalizadores con distintos contenidos de cobre.

3.5 Proximidad al equilibrio

Se utiliza el parámetro de proximidad al equilibrio termodinámico η para calcular de manera rigurosa la velocidad de reacción directa a partir de la velocidad neta medida. Dicho parámetro puede calcularse mediante,

$$\eta_j = \frac{Q_j}{K_{eq,j}} \quad (3.10)$$

donde, Q_j es el cociente de reacción hacia un producto j y $K_{eq,j}$ es la constante de equilibrio asociada al producto j . El cociente de reacción depende de la presión total del sistema y se obtiene utilizando las concentraciones experimentales. Así, este parámetro se calcula para las reacciones de síntesis de metanol y CO mediante,

$$Q_{CH_3OH} = \frac{1}{P^2} \left(\frac{y_{CH_3OH} \cdot y_{H_2O}}{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}^3} \right) \quad (3.11)$$

$$Q_{CO} = \left(\frac{y_{CO} \cdot y_{H_2O}}{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}} \right) \quad (3.12)$$

Por otro lado, las constantes de equilibrio de dichas reacciones se determinan a partir de correlaciones disponibles en la literatura [24]. Así, se tienen expresiones de la siguiente forma para calcular las constantes de equilibrio. Los valores de los parámetros a_i se encuentran en el Anexo 7.5.

$$\ln(K_{eq,j}) = \frac{1}{RT} [a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 + a_6T^5 + a_7T \ln(T)] \quad (3.13)$$

Así, la velocidad de reacción directa se calcula mediante,

$$r_{d,j} = \frac{r_j}{(1 - \eta_j)} \quad (3.14)$$

Luego, se reemplaza este parámetro en la ecuación (3.8) para obtener la energía de activación aparente.

4. Resultados y discusión

4.1 Caracterizaciones

Los resultados del análisis de TEM y el tamaño medio de las partículas se presentan en la Figura 7.1 del Anexo 7.6 y en la Tabla 4.1, respectivamente. Igualmente, se calcula el tamaño de partícula de Cu mediante XRD considerando el pico principal de 43.3° y utilizando la ecuación de Scherrer con FWHM. Estos resultados se encuentran en la Tabla 4.1.

Para los catalizadores con carga 0.1, 0.5 y 1 %p/p de Cu no se visualizan partículas, esto debido a su bajo contenido de cobre en conjunto con la suposición de que las partículas se encuentran bien dispersas en el soporte, premisa que se confirma más adelante con los resultados de XRD. Con respecto a los catalizadores con mayor carga de Cu, sí es posible visualizar partículas y como primera impresión, el tamaño de éstas es mayor en el catalizador con 10 %p/p de Cu.

Tabla 4.1. Tamaño medio y dispersión de las partículas de cobre calculados mediante ecuación de Scherrer $\langle L \rangle$ y TEM. \bar{d}_n : promedio aritmético, \bar{d}_s : promedio ponderado por superficie, \bar{d}_v : promedio ponderado por volumen.

	$\langle L \rangle / \text{nm}$	\bar{d}_n / nm	\bar{d}_s / nm	\bar{d}_v / nm	$D_{Cu} / \%$
Cu6CeO _x /TiO ₂	-	4.1	4.5	4.7	25.5
Cu10CeO _x /TiO ₂	18.9	6.5	7.7	8.4	15.9
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -500°C	-	4.7	5.2	5.6	22.1
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -600°C	28.2	-	-	-	-
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -700°C	28.5	-	-	-	-

Para los catalizadores en donde varía el contenido de la fase metálica, los rangos de tamaño medio de partícula varían entre 4.1 y 6.5 nm. Se observa que el método de síntesis de los catalizadores genera una dispersión de cobre que varía entre 16% y 26%. Al incrementar la cantidad de metal, se observa una disminución en su dispersión. Se preveía que el uso de TEA contribuyera a la dispersión de las partículas, sin embargo, se observa que el contenido de promotor afecta el tamaño de las partículas de cobre y, por ende, su distribución en el soporte. Este fenómeno puede justificarse por la afinidad entre el cobre y el óxido de cerio, resultando en la formación de aglomerados de CeO₂ alrededor de las partículas de Cu, dando lugar a una fuerte interacción entre ambas especies [12].

El CeO₂ se deposita en contacto cercano con el cobre hasta que deja de encontrar espacio disponible alrededor de éste, lo que resulta en la formación de grandes aglomerados en presencia de alto

contenido de cerio [12]. Dado lo anterior, es que el tamaño de partícula calculado con la ecuación de Scherrer se aleja bastante del obtenido mediante análisis TEM para el catalizador con el mayor contenido de Cu.

Con respecto a los catalizadores cuyo soporte fue reducido, solo se visualizan partículas para aquel con soporte reducido a 500°C. Además, se observa que al aumentar la temperatura de reducción del soporte las partículas de TiO₂ se ennegrecen. Esto puede deberse a la contracción de la estructura cristalina del TiO₂ por la transformación de fase desde anatasa a rutilo, suposición que se confirma más adelante con los resultados de XRD. Por otro lado, tanto el tamaño medio de partícula como la dispersión del catalizador mencionado previamente son similares al del catalizador con la misma carga de Cu y sin soporte reducido.

En la Figura 7.2 del Anexo 7.7 se observa una distribución normal de las partículas para los catalizadores en donde se varía el contenido de cobre (a-b) y para el catalizador con soporte reducido (c), lo que sugiere una uniformidad en ellos. Esto, considerando que la medición del tamaño de las partículas mediante TEM solo representa una parte del total y que los resultados están condicionados por el criterio del investigador.

Los resultados de XRD *ex situ* se presentan en la Figura 4.1. En primer lugar, en todos los catalizadores en donde se varió el contenido de cobre se observan los picos de difracción característicos asociados a la fase cristalina del TiO₂, anatasa en 25.3° y rutilo en 27.4°. En el catalizador con 10 %p/p de Cu se evidencian tres picos de difracción de cobre metálico a 43.3°, 50.5° y 74.1°, asociados a los planos cristalográficos (111), (200) y (220), respectivamente. Sin embargo, en el resto de los catalizadores no se distinguen picos asociados al metal, esto pues, al disminuir el contenido de cobre las partículas tienden a ser más pequeñas ya que presentan una mayor separación entre sí y experimentan una menor sinterización, lo cual contribuye a que el cobre se encuentre bien disperso en la superficie del catalizador.

Se detectan picos de difracción de CeO₂ a 28.5° y 33.2° en el catalizador con mayor contenido de Cu, debido a que en este catalizador la dispersión de las partículas es menor, causando que, posiblemente el CeO₂ no se adhiera a cada partícula de Cu sino que más bien quede aglomerado sobre el soporte, formando cristales lo suficientemente grandes como para ser visibles en el XRD. En este caso, los cristales de CeO₂ están asociados a los planos cristalográficos (111) y (200), respectivamente, ambos corresponden a una estructura cúbica tipo fluorita [23].

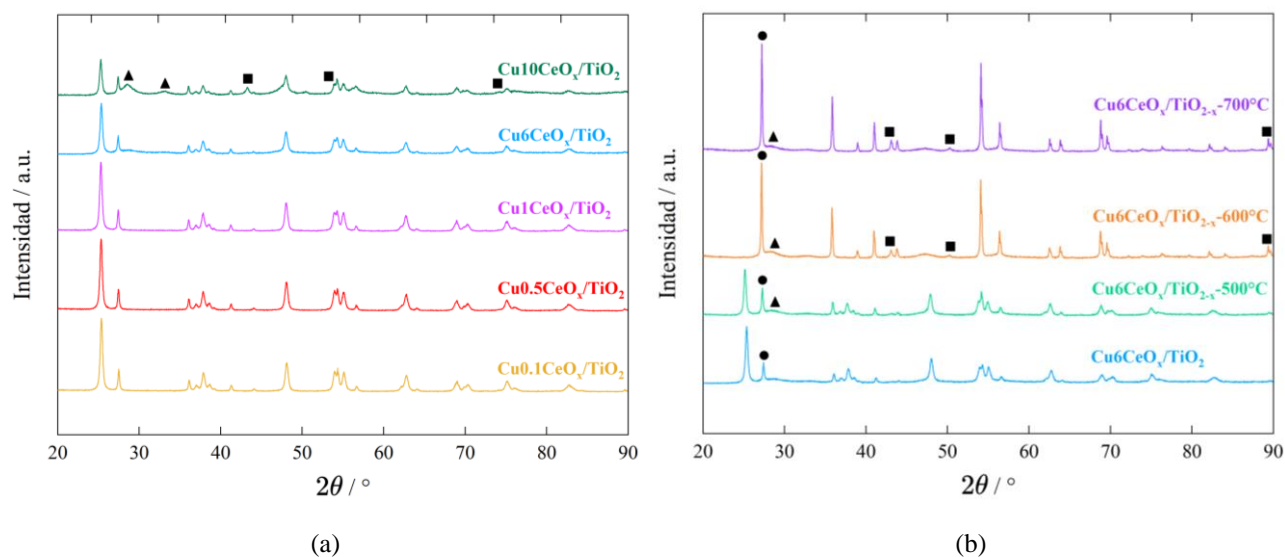


Figura 4.1. Difractogramas de Cu/TiO₂ promovidos por CeO₂ post reducción a 370°C. (a) Catalizadores con distinta carga de cobre y (b) Catalizadores con soporte reducido. ■: Cristales de cobre metálico, ▲: CeO₂, ●: Pico característico de la fase cristalina rutilo. Todos los picos no marcados corresponden a las fases rutilo o anatasa de TiO₂.

Con respecto a los difractogramas de los catalizadores cuyo soporte fue reducido, todos presentan un pico de difracción en 27.1°, característico de la fase rutilo. Esto debido a que, a cualquier temperatura, la fase rutilo es la fase termodinámicamente estable mientras que la fase anatasa es metaestable, no obstante, se puede considerar estable a bajas temperaturas como es el caso de los catalizadores con el soporte sin reducir y con el soporte reducido a 500°C, en donde se observa un pico en 25° característico de la fase cristalina anatasa. De esta manera, se puede inferir que esta fase es estable bajo los 500°C. Sin embargo, al superar esta temperatura, como es el caso de los catalizadores con el soporte reducido a 600°C y 700°C, se observa que el pico característico de la fase anatasa desaparece y que solo hay un pico de mayor intensidad asociado a la fase rutilo. Mediante el software de análisis se obtiene que la proporción de la fase rutilo del catalizador Cu₆CeO_x/TiO₂ es de 35%, mientras que para los catalizadores con TiO₂ previamente reducido a 500, 600 y 700°C es de 43%, 91% y 92%, respectivamente. Esta transición de fases, de anatasa a rutilo, no tiene una temperatura determinada, sino que ocurre de manera gradual. Sin embargo, la tasa de transformación a rutilo aumenta exponencialmente al aumentar la temperatura. Esto es porque al reducir el TiO₂ a mayores temperaturas aumenta la concentración de vacancias de oxígeno, factor responsable de aumentar la cinética de la transición de fases [25].

En los catalizadores con soporte reducido a 600°C y 700°C se observan picos de difracción de cobre metálico en 43°, 50.2° y 89.3°, asociados a los planos cristalográficos (111), (200) y (220),

respectivamente. Utilizando el primer pico de difracción de Cu, se obtiene un diámetro de partícula de 28 nm para ambos catalizadores.

Por otro lado, se identifica un pico de difracción en 28.4° asociado a la fase cristalina fluorita del CeO_2 en todos los catalizadores con soporte reducido. La aparición de este pico en este grupo de catalizadores se atribuye a la morfología de su soporte. El TiO_2 al reducirse disminuye su área superficial, lo que conlleva a una menor dispersión de las partículas causando aglomeraciones de CeO_2 , las cuales son visibles en el XRD. La disminución de área superficial se puede deber a que, como se mencionó anteriormente, a elevadas temperaturas la fase predominante es la fase rutilo, la cual posee una menor área superficial debido a su alta densidad y baja porosidad [25].

Los resultados de H_2 -TPR se presentan en la Figura 4.2. Para los catalizadores en donde varía el contenido de la fase metálica se observan dos picos de reducción, el primero cercano a 160°C y el segundo a 200°C , excepto en el catalizador $\text{Cu}_{0.1}\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$, en donde la baja carga del metal no permite distinguir picos de reducción. Estudios han señalado que el primer pico corresponde a la reducción de partículas de cobre altamente dispersas, mientras que el segundo pico se asocia a la reducción de cobre en el bulk en conjunto con la reducción parcial del promotor CeO_2 [13].

Al aumentar el contenido de cobre, el segundo pico de reducción disminuye su temperatura, indicando que la combinación entre el CeO_2 y el TiO_2 facilita la reducción del catalizador [12]. En otros estudios se ha propuesto que esta mejor reducibilidad se atribuye a una mayor movilidad y difusión del oxígeno entre el promotor y el soporte [26]. Esta disminución de la temperatura de reducción se ve favorecida hasta que la concentración de CeO_2 sea lo suficientemente alta para comenzar a formar grandes cristales, como es el caso del catalizador $\text{Cu}_{10}\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$. Esto coincide con los resultados de TEM y XRD.

Como se observa en la Figura 4.2b, todos los catalizadores presentan un pico de reducción centrado aproximadamente en 180°C . En los catalizadores $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$ y $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-500^\circ\text{C}$ se observa un pico de reducción alrededor de los 161°C , el cual es inexistente en los catalizadores con soporte reducido a 600 y 700°C . Esto último se puede deber a que dicho pico de reducción se asocia a la reducción de las partículas de cobre dispersas en el soporte, y puesto que en los catalizadores $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-600^\circ\text{C}$ y $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-700^\circ\text{C}$ no se evidencia dicha dispersión de las partículas metálicas, según los resultados de TEM y XRD, es esperable que no se obtenga el pico de reducción a menor temperatura.

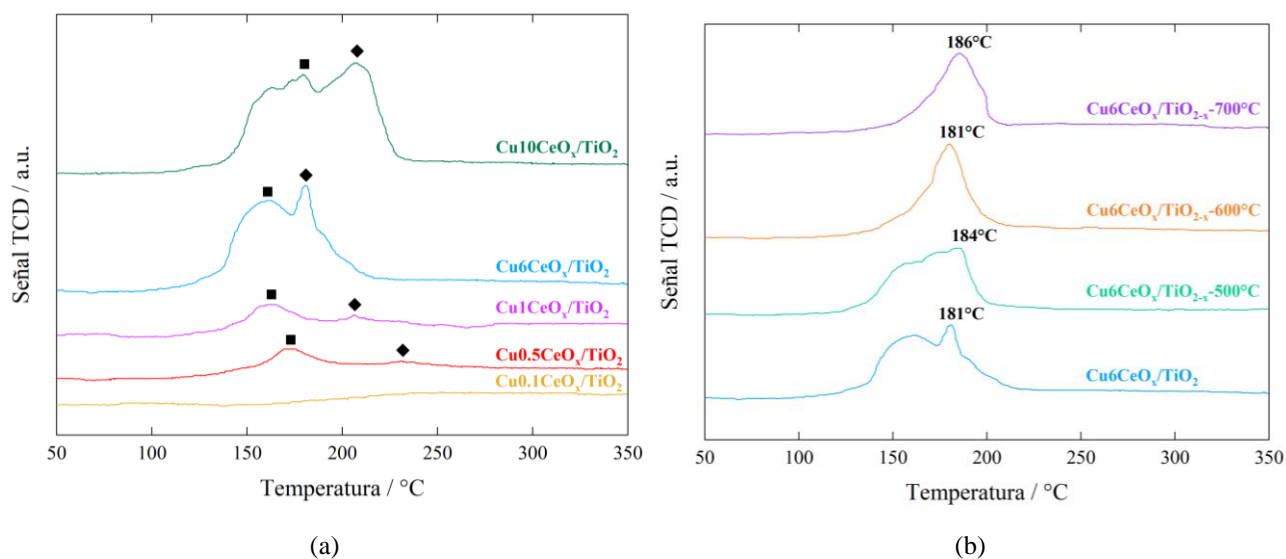


Figura 4.2. Curva de H₂-TPR de Cu/TiO₂ promovidos por CeO₂. (a) Catalizadores con distinta carga de cobre y (b) Catalizadores con soporte reducido. ■: Partículas dispersas de cobre, ◆: Aglomeración de partículas de cobre y CeO₂. 30 mL·min⁻¹, 10% vol. H₂/Ar, 5°C·min⁻¹.

En la Tabla 4.2 se expone la razón de consumo H₂:Cu. Para todos los catalizadores se obtiene que la relación H₂:Cu es mayor a 1, lo que indica que además de la reducción completa del CuO, se reduce parte del promotor y soporte, ya que ambos tienen la capacidad de reducirse y generar vacantes de oxígeno en las proximidades del cobre [27]. Para aquellos catalizadores con distintas cargas de cobre, el consumo de H₂ aumenta al incrementar el contenido de la fase metálica, sin embargo, para Cu₆CeO_x/TiO₂ y Cu₁₀CeO_x/TiO₂ el consumo de H₂ disminuye. Esto puede deberse a que, al contar con partículas de cobre de mayor tamaño sería aceptable pensar que para estos catalizadores el CeO₂ permanezca sobre el soporte sin estar en contacto directo con el Cu lo que se traduce en una disminución del número de sitios Cu-Ce, y por ende disminuye el nivel de reducción de CeO₂.

El consumo de H₂:Cu disminuye progresivamente al aumentar la temperatura de reducción del soporte, alcanzando un valor de 1.05 para el catalizador Cu₆CeO_x/TiO_{2-x}-700°C. La cercanía de esta razón a la unidad permite inferir que sólo se redujo el CuO y CeO₂, y no parte del soporte. Esto puede atribuirse a la ausencia de sitios reducibles disponibles en el TiO₂, dado que se trata de un catalizador con un soporte previamente reducido.

Tabla 4.2. Razón de consumo H₂:Cu calculada mediante H₂-TPR.

	H ₂ :Cu
Cu0.1CeO _x /TiO ₂	-
Cu0.5CeO _x /TiO ₂	2.48
Cu1CeO _x /TiO ₂	2.58
Cu6CeO _x /TiO ₂	1.64
Cu10CeO _x /TiO ₂	1.34
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -500°C	1.46
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -600°C	1.31
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -700°C	1.05

4.2 Conversión y selectividad

La conversión de CO₂ estuvo por debajo del 10% en todos los experimentos, por lo que se confirma la condición diferencial del reactor. Se verifica la ausencia de limitaciones de transporte en las mediciones cinéticas realizadas, garantizando así la obtención de datos dentro del régimen cinético. Los cálculos se detallan en el Anexo 7.8.

Se garantiza la reproducibilidad de los resultados cinéticos mediante la repetición de una prueba cinética con el catalizador Cu₆CeO_x/TiO₂. Se obtuvieron valores similares de conversión, selectividad y velocidades de formación. La comparación entre ambos experimentos se encuentra en el Anexo 7.9. Para la discusión de los resultados cinéticos de dicho catalizador se consideran los datos obtenidos a partir de la repetición.

En las Figuras 4.3 y 4.4 se ilustran las conversiones y selectividades de ambos grupos de catalizadores sintetizados. La conversión de CO₂ aumenta con el incremento de temperatura, por el contrario, la selectividad hacia metanol disminuye, debido al favorecimiento de la reacción RWGS. En la Figura 4.3 se muestra la conversión y selectividad de los catalizadores con distinto contenido de cobre.

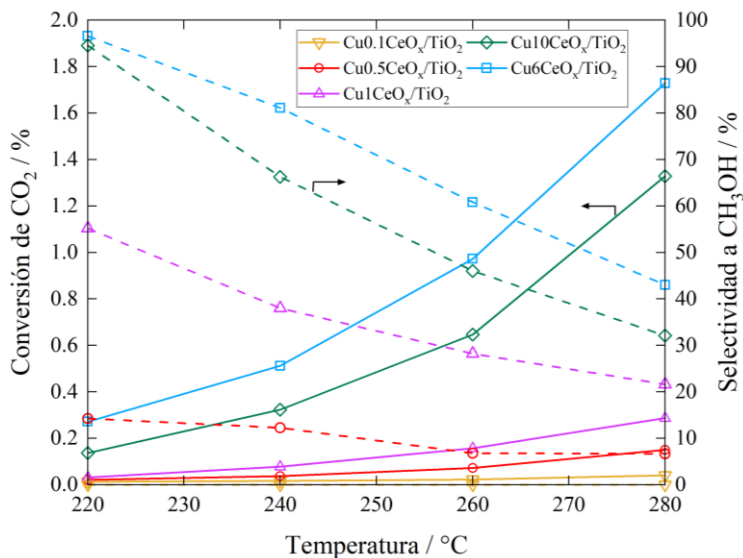


Figura 4.3. Conversión y selectividad hacia CH₃OH en función de la temperatura para catalizadores en donde varía el contenido de cobre. P=8 bar, 20 mL·min⁻¹, H₂:CO₂=3:1.

Se observa que tanto la conversión como la selectividad hacia metanol aumentan con el contenido de Cu, a excepción del catalizador Cu10CeO_x/TiO₂. La máxima conversión y selectividad alcanzadas fueron de 1.7% y 97%, respectivamente por el catalizador Cu6CeO_x/TiO₂. Vergara et al. (2023) han registrado valores similares para este mismo catalizador [12] (Anexo 7.10). Al aumentar la carga de cobre de 6 a 10 %p/p se observa una disminución de ambas variables. A 280°C, existe una disminución del 22% y 26% en la conversión y selectividad, respectivamente. Lo anterior se atribuye a que el catalizador con mayor carga de cobre cuenta con un mayor diámetro de partícula, lo que conlleva a una menor cantidad de sitios activos disponibles para la reacción de síntesis de metanol. Esto es consistente con las inferencias realizadas a partir del resultado de H₂-TPR para el catalizador Cu10CeO_x/TiO₂.

Por otro lado, el catalizador Cu0.1CeO_x/TiO₂ no produjo metanol, pero sí monóxido de carbono, alcanzando una conversión de CO₂ del 0.04%. Si bien, partículas metálicas pequeñas provocan una mayor área superficial y por consecuencia una mayor disponibilidad de sitios activos, la reacción que se ve beneficiada en este caso es la RWGS.

En resumen, aumentar el tamaño de la partícula de cobre, hasta obtener un diámetro óptimo en donde la dispersión no se vea afectada, promueve la síntesis de metanol. Sin embargo, al igual que en el estudio realizado por Karelavic y Ruiz en catalizadores de Cu/ZnO [29], se evidencia que la selectividad hacia metanol se ve perjudicada por partículas pequeñas de cobre.

En la Figura 4.4 se muestra la conversión y selectividad de los catalizadores con soporte reducido y su comparación con el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$. Al realizar esta comparación entre los catalizadores se observa que el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-500^\circ\text{C}$ presenta la mayor conversión (3.2%), sin embargo, el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$ sigue siendo el más selectivo hacia metanol. A 280°C , con respecto al catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$, existe un aumento del 88% en la conversión para el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-500^\circ\text{C}$, mientras que la selectividad sufre una disminución del 33%.

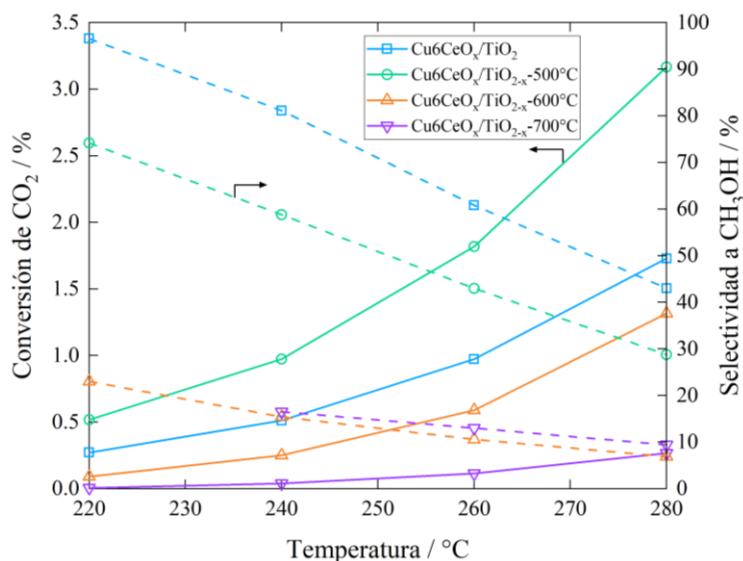


Figura 4.4. Conversión y selectividad hacia CH_3OH en función de la temperatura para catalizadores con soporte reducido. $P=8$ bar, 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{H}_2:\text{CO}_2=3:1$.

Aun cuando se ha reportado que la activación de la molécula de CO_2 mejora en catalizadores de cobre soportado en titanía con vacancias de oxígeno, las cuales aumentan su concentración conforme se incrementa la temperatura de reducción del óxido [16], se observa que la conversión de CO_2 disminuye al aumentar la temperatura de reducción del soporte. Cabe destacar que no se tiene certeza absoluta de que el método de preparación utilizado efectivamente haya aumentado la concentración de las vacancias de oxígeno en el TiO_2 , pues existe la posibilidad de que éstas hayan desaparecido durante la impregnación del soporte. Este puede ser el caso de los catalizadores $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-600^\circ\text{C}$ y $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-700^\circ\text{C}$. La disminución de la conversión al aumentar la temperatura de reducción se atribuye a la transformación de la fase superficial del TiO_2 a 600°C y 700°C según lo obtenido desde XRD.

Lo anterior se visualiza fácilmente en la Figura 7.19 del Anexo 7.13, en donde se muestra la distribución de productos de este grupo de catalizadores a 280°C. En ella se ve claramente que la máxima conversión es alcanzada por el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ -500°C, al igual que lo reportado por Zhang et al. (2022) en catalizadores de Cu/TiO_2 [16]. Si bien en el trabajo de Zhang et al. (2022) se ha reportado que la selectividad hacia metanol es mayor en aquel catalizador Cu/TiO_2 con titania previamente reducida a 500°C, en esta investigación el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ -500°C reporta una selectividad menor que la del catalizador sin el soporte reducido. Esto se puede atribuir a las condiciones en que se llevó a cabo la reacción. Pues Zhang et al. (2022) realiza la hidrogenación de CO_2 a 4 MPa y a temperaturas de 250, 275, 300 y 325°C [16], condiciones altamente favorables para esta reacción.

Por otro lado, al elevar la temperatura de reducción del soporte de 500°C a 700°C, la conversión disminuye de 3.2% a 0.3%, mientras que la selectividad disminuye de 29% a 9% a la temperatura de reacción de 280°C.

4.3 Velocidad de reacción

Mediante el análisis del acercamiento al equilibrio de las reacciones involucradas, se determina que éste no es despreciable dado que, en distintos catalizadores, el parámetro fue mayor al 10%. Dichos valores se presentan en el Anexo 7.12, desde la Tabla 7.8 a la 7.21. Para la temperatura de reacción de 280°C, se obtiene un acercamiento al equilibrio de 28.1% para $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ -500°C, el catalizador más activo. Dado lo anterior, se corrigen todos los valores de velocidad de reacción con el objetivo de obtener las velocidades directas de reacción y así mejorar el ajuste en los gráficos de Arrhenius.

Para ambos grupos de catalizadores sintetizados, la proximidad al equilibrio para la síntesis de metanol ($\eta_{\text{CH}_3\text{OH}}$) es mayor que la de la reacción RWGS (η_{CO}). Sin embargo, a 280°C el catalizador más activo hacia la formación de CO corresponde al catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ -500°C, con un valor de 1.2%. Cabe destacar que la formación de CH_4 se produce en algunas temperaturas de reacción y sólo al utilizar los catalizadores en donde se varía el contenido de cobre, alcanzando una selectividad cercana al 3%. Además, la proximidad al equilibrio para este producto es despreciable en todos los casos.

En la Figura 4.5 se presenta el gráfico de Arrhenius para CH_3OH y CO para los catalizadores en donde varía el contenido de cobre. Se observa que el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$ evidencia la mayor

velocidad de formación de metanol, mientras que $\text{Cu}0.5\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$ la menor, creando una diferencia de un orden de magnitud.

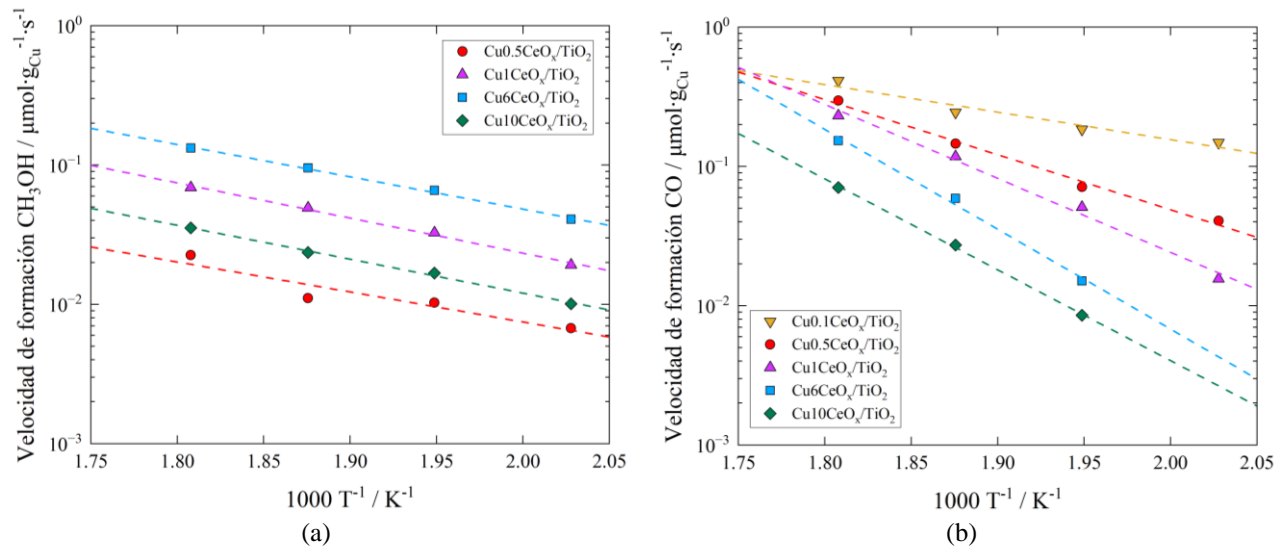


Figura 4.5. Gráfico de Arrhenius con las velocidades directas para catalizadores en donde varía el contenido de cobre hacia (a) CH_3OH y (b) CO . $P=8$ bar, 20 mL·min $^{-1}$, $\text{H}_2:\text{CO}_2=3:1$.

En contraste, y en directa relación con los resultados de conversión y selectividad hacia metanol, la velocidad de formación de CO disminuye conforme aumenta el contenido de la fase metálica, en dos órdenes de magnitud entre los catalizadores $\text{Cu}0.1\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$ y el $\text{Cu}10\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$.

Se debe mencionar que no se incluyen los puntos en 220°C para los catalizadores $\text{Cu}6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$ y el $\text{Cu}10\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$, debido a que las concentraciones de CO no fueron detectadas por cromatografía de gases, hecho que perjudica el ajuste de Arrhenius.

En la Figura 4.6 se presenta el gráfico de Arrhenius hacia CH_3OH y CO para los catalizadores con soporte reducido y su respectiva comparación con el catalizador $\text{Cu}6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$. Se observa que la velocidad de formación de metanol disminuye al incrementar la temperatura de reducción del soporte, siendo el catalizador $\text{Cu}6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-500^\circ\text{C}$ el más activo hacia metanol, en dos órdenes de magnitud entre los catalizadores $\text{Cu}6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-500^\circ\text{C}$ y $\text{Cu}6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-700^\circ\text{C}$. Esta notable disminución está en directa relación con el comportamiento de la conversión discutida anteriormente.

Nótese que las velocidades de formación de metanol entre los catalizadores $\text{Cu}6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$ y $\text{Cu}6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-500^\circ\text{C}$ están dentro del mismo orden de magnitud, sin embargo, la velocidad de este

último es superior. A 280°C, ésta es un 69% mayor, lo que se adjudica a las vacancias de oxígeno que estarían presentes en el soporte de $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-500^\circ\text{C}$.

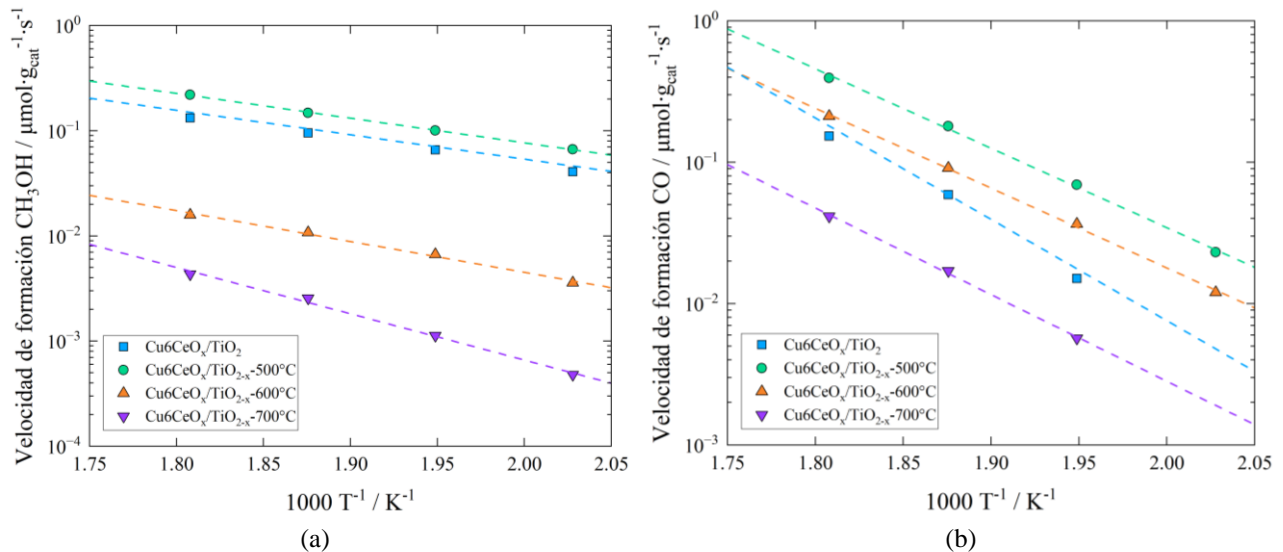


Figura 4.6. Gráfico de Arrhenius con las velocidades directas para catalizadores con soporte reducido hacia (a) CH_3OH y (b) CO . $P=8$ bar, $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{H}_2:\text{CO}_2=3:1$.

Con respecto a la velocidad de formación de CO , se evidencia el mismo comportamiento que para la velocidad de formación de metanol, con la diferencia de que el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-600^\circ\text{C}$ presenta una velocidad ligeramente mayor que el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$.

En todos los casos, la velocidad de formación de CO es mayor que la del metanol, lo cual coincide con lo reportado en bibliografía sobre la hidrogenación de CO_2 utilizando catalizadores de Cu promovidos por CeO_2 . Los valores de velocidad de formación de ambos productos para el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$ tienen el mismo orden de magnitud que los obtenidos por Vergara et al. (2023) [12] (Anexo 7.10).

A partir del análisis de las regresiones lineales de las Figuras 4.5 y 4.6, se determinan las energías de activación aparentes asociadas a las reacciones involucradas, las cuales se exponen en la Tabla 4.3. En primer lugar, se constata que los valores de energías aparentes de reacción de ambos productos para el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$ tienen el mismo orden de magnitud que los obtenidos por Vergara et al. (2023) [12] (Anexo 7.10).

Tabla 4.3. Energías aparentes de reacción ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) obtenidas desde el ajuste para CH_3OH y CO .

	CH_3OH	CO
$\text{Cu}_{0.1}\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$	-	38
$\text{Cu}_{0.5}\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$	42	76
$\text{Cu}_{1}\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$	48	102
$\text{Cu}_{6}\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$	44	137
$\text{Cu}_{10}\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$	47	125
$\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-500^\circ\text{C}$	45	108
$\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-600^\circ\text{C}$	56	108
$\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-700^\circ\text{C}$	84	117

Aquellos catalizadores con distinto contenido de cobre, es decir, con diferentes diámetros de partícula, presentan pequeñas diferencias entre sus energías aparentes hacia metanol, las cuales varían entre 42 y $48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Esto es consistente con una variación en el número de sitios activos, la cual, tal como se mencionó anteriormente en los resultados de H_2 -TPR, podría estar asociada al grado de interacción Cu-CeO_2 en función del diámetro de partícula. Además, la similitud de estos valores de energía de activación permite inferir que la naturaleza de estos sitios activos, la interfaz Cu-Ce [30, 31], es la misma en todos los catalizadores. Esto último es posible evidenciarlo al comparar con los resultados de Vergara et al. (2023) en catalizadores Cu/TiO_2 , en el cual no hay interfaz Cu-Ce , por lo tanto la naturaleza del sitio es distinta que la de los catalizadores de esta investigación. Se obtuvo un valor cercano a $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la energía aparente de reacción hacia metanol [12], cifra $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ menor en comparación con los catalizadores de este estudio.

Por otro lado, el aumento en la energía aparente de reacción hacia CO , desde 38 a $125 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ al aumentar la carga de cobre de 0.1 a 10 %p/p sugiere que acrecentar el tamaño de la partícula de metal modifica la naturaleza del sitio activo. Basándose en los resultados cinéticos, en donde al disminuir el contenido de la fase metálica, mejora la actividad de la reacción de síntesis de CO (Figura 4.6b), se plantea que la formación de monóxido de carbono tiene como sitio activo la superficie del cobre metálico. Vergara et al. (2023) sugieren que el grado de la interacción metal-soporte Cu-Ti es el responsable de esta modificación de los sitios activos para la formación de CO . En la sección 4.4 se discute en mayor profundidad la relación entre esta interacción y la síntesis de CO .

Con respecto a los catalizadores con soporte reducido, la energía aparente hacia metanol aumenta conforme se incrementa la temperatura de reducción de la titania. Al comparar el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-700^\circ\text{C}$ con el $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-500^\circ\text{C}$, existe un aumento del 87%, sugiriendo que

existe una variación en la naturaleza de los sitios activos en donde ocurre la reacción de síntesis de metanol, provocando que disminuya la actividad de este catalizador. En efecto, dado que la fase cristalina rutilo presente en el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ -700°C proporciona una menor área superficial, característica que limita la dispersión de las partículas de cobre y reduce la cantidad de vacancias de oxígeno accesibles en el soporte reducido, dificulta tanto la activación de la molécula de CO_2 como la formación de intermediarios de reacción.

Por otra parte, la energía aparente hacia CO se mantiene dentro de un mismo orden de magnitud, variando desde 108 a 117 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ al aumentar la temperatura de reducción del soporte, lo cual indicaría un cambio en la cantidad de sitios activos disponibles para formar este producto.

Cabe destacar que la energía aparente de reacción hacia metanol entre los catalizadores $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$ y $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ -500°C varía en una unidad, lo cual no concuerda con lo planteado por Zhang et al. (2022) para catalizadores de Cu/TiO_2 con soporte previamente reducido a 500°C, en donde la energía aparente hace metanol disminuye de 54 a 33 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [16]. Esto se atribuye a, como se mencionó anteriormente, las condiciones diferentes en las que Zhang et al. (2022) llevaron a cabo la reacción.

4.4 Efecto del tamaño de partícula

En la Figura 4.7 se muestra la comparación de las velocidades de formación de metanol y monóxido de carbono entre los catalizadores con distinto contenido de cobre. Tal como se menciona en la sección 4.3, se observa que las velocidades de la reacción RWGS son superiores a las de la reacción de síntesis de metanol. Por ejemplo, para el catalizador $\text{Cu}_{0.5}\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$ a 280°C, la velocidad de formación de CO es aproximadamente 13 veces mayor que la de metanol. Además, para todos los catalizadores se evidencia que elevar la temperatura de reacción tiene un mayor impacto en el aumento de la velocidad de formación de monóxido de carbono que en la de metanol.

Se observa que la velocidad de formación de metanol aumenta leve y progresivamente al incrementar la carga de cobre en el catalizador hasta alcanzar un máximo en 6 %p/p, superado ese contenido de metal, la velocidad decrece. Lo anterior se atribuye a la aglomeración, tanto de las partículas de cobre como las de CeO_2 alrededor de las partículas metálicas, las cuales evitan la formación de nuevos sitios activos. De esta manera, se observa que el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$ es el más activo de este grupo para la reacción de hidrogenación de CO_2 .

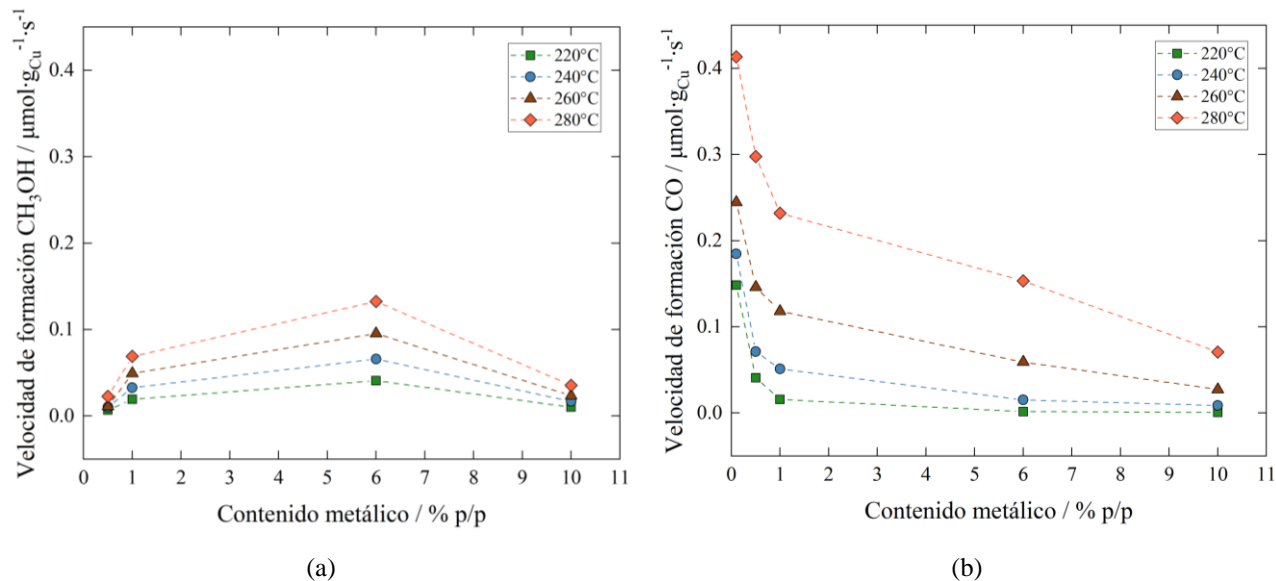


Figura 4.7. Velocidad de formación de (a) CH₃OH y (b) CO en función del contenido metálico. P=8 bar, 20 mL·min⁻¹, H₂:CO₂=3:1.

Esta observación en conjunto con las conclusiones obtenidas anteriormente desde el análisis de las energías aparentes de reacción permite corroborar que el contenido de metal, es decir, el tamaño de la partícula de cobre afecta la reacción de síntesis de metanol sin cambiar la naturaleza de los sitios activos de metanol. Por otro lado, la reacción de síntesis de CO se ve favorecida por el menor tamaño de partícula de cobre. En la Figura 4.8b se observa que la velocidad de formación de CO disminuye al incrementar el contenido de la fase metálica. Entre 0.1 y 1 %p/p Cu las velocidades decaen entre un 89% y 44% para 220°C y 280°C, respectivamente. Cabe destacar que la disminución es más pronunciada para temperaturas de reacción menores debido al aumento de la energía de activación aparente. Respecto de la velocidad de formación de CO, para las temperaturas de 220°C y 240°C, la velocidad disminuye levemente, manteniéndose casi constante al aumentar el contenido de cobre desde 1 a 10 %p/p. Mientras que, para 260°C y 280°C, el decrecimiento de las tasas de formación de CO es más notorio, específicamente éstas disminuyen un 75% y 70%, respectivamente.

Se presume que la interacción metal-soporte (SMSI) es la responsable de que la velocidad de formación del monóxido de carbono sea mayor en aquellos catalizadores con menor contenido metálico. El efecto SMSI es de menor intensidad en dichos catalizadores o directamente no ocurre, como podría ser el caso del catalizador Cu_{0.1}CeO_x/TiO₂. En él, el óxido de titanio reducido es incapaz de migrar a la partícula de cobre, dejando la superficie metálica, sitio activo para la formación de CO, expuesta para la adsorción y activación de los reactivos. En cambio, para aquellos catalizadores con

mayor contenido de cobre, la SMSI inhibiría la reacción RWGS bloqueando la superficie del cobre metálico, lo que aumenta la selectividad hacia metanol, consistente con lo observado para las selectividades de los catalizadores $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$ y $\text{Cu}_{10}\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$.

Con el fin de revisar si la síntesis de CO se ve afectada por el efecto SMSI se compara la velocidad de formación de este producto sobre el catalizador $\text{Cu}_{0.1}\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$ con la del catalizador Cu/SiO_2 del estudio de Vergara et al. (2023). Se esperaría que ambos catalizadores tengan velocidad de formación de CO similares, suponiendo que en el $\text{Cu}_{0.1}\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$ la interacción metal-soporte es leve o nula [33] mientras que en el Cu/SiO_2 es inexistente debido a que se cuenta con un soporte inerte. A 280°C , el catalizador Cu/SiO_2 obtuvo una velocidad de formación de CO 18 veces mayor que la del catalizador $\text{Cu}_{0.1}\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$, lo que indicaría que en este último hay inhibición de la formación de CO, es decir, la eliminación del efecto SMSI no es total.

Un comportamiento similar se reporta en el trabajo de Du et al. (2020), en donde se estudia la dependencia del tamaño de las partículas metálicas con la SMSI en catalizadores de Au/TiO_2 . Se constata que luego de una reducción de H_2 , los catalizadores cuyas partículas de Au son de mayor tamaño (9 nm) son más propensas a ser encapsuladas que las de menor tamaño (3 nm). Esto lo atribuyen a que las nanopartículas de Au más grandes con mayor energía superficial tienen una tendencia más fuerte a ser encapsuladas por TiO_2 . Por otro lado, para estudiar el rendimiento catalítico utilizaron la hidrogenación quimioselectiva de 3-nitroestireno, reacción sensible a la estructura. Se obtiene que el catalizador con nanopartículas de Au de menor tamaño tiene una selectividad relativamente alta hacia 3-vinilanilina (producto de interés), aproximadamente doblando la selectividad obtenida por el catalizador cuya partícula de Au es más grande [33].

Así, las partículas de menor tamaño son más activas para la reacción RWGS, indicando que los catalizadores con grandes partículas de cobre son beneficiosos para impedir la formación de CO. En consecuencia, la selectividad hacia metanol se ve favorecida por las partículas de cobre de mayor diámetro. Para una mayor comprensión, en la Figura 4.8 se muestra un esquema del efecto del tamaño de partícula en la hidrogenación de CO_2 .

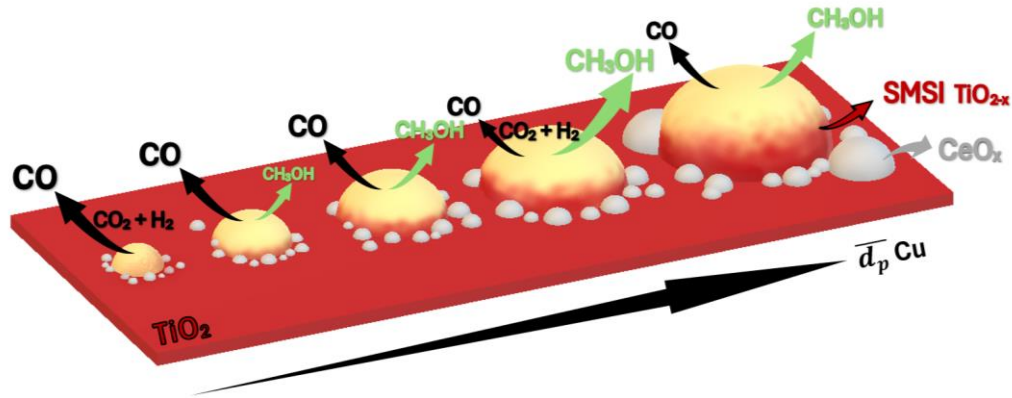


Figura 4.8. Esquema del efecto del tamaño de partícula en catalizadores de Cu/TiO₂ promovidos por CeO₂.

A partir de los resultados de dispersión obtenidos desde TEM, se calculan las TOF por sitio de cobre para los catalizadores Cu₆CeO_x/TiO₂, Cu₁₀CeO_x/TiO₂ y Cu₆CeO_x/TiO_{2-x}-500°C. Los resultados se presentan gráficamente en la Figura 4.9. Se observa una disminución de los valores de TOF para metanol y monóxido de carbono al aumentar el tamaño de partícula, indicando que la actividad de los sitios activos decrece y por consecuencia, como se mencionó anteriormente, se obtiene una menor conversión y selectividad hacia metanol para el catalizador Cu₁₀CeO_x/TiO₂.

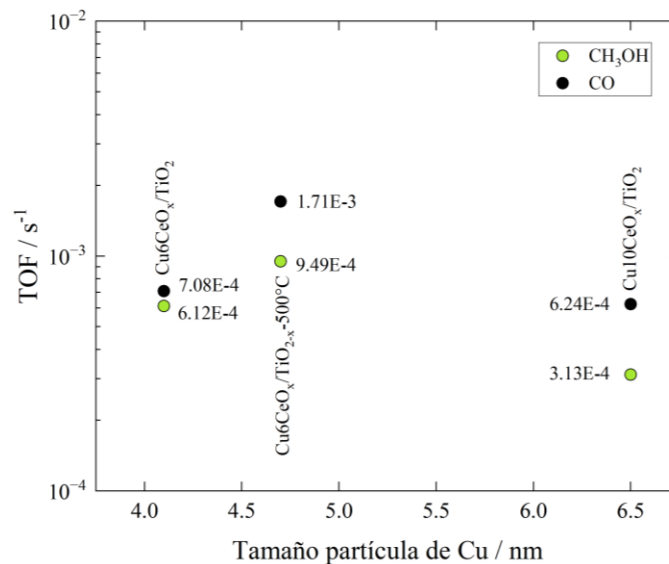


Figura 4.9. Efecto del tamaño de la partícula de Cu en la TOF hacia la formación de CH₃OH y CO a 280°C. P=8 bar, 20 mL·min⁻¹, H₂:CO₂=3:1.

Por otro lado, al comparar los catalizadores Cu₆CeO_x/TiO₂ y Cu₆CeO_x/TiO_{2-x}-500°C, los cuales, al tener la misma carga de cobre, poseen diámetros similares de partícula, se observa que los valores de TOF aumentan, en un orden de magnitud en el caso del CO, para el catalizador con soporte reducido. Dicho catalizador ha demostrado ser el más activo de todos los catalizadores estudiados y dicha

actividad catalítica se atribuye principalmente al soporte reducido a una temperatura que no permite la transición de fases cristalinas del TiO_2 .

4.5 Efecto del soporte reducido

Al comparar las velocidades de formación de metanol y monóxido de carbono de los catalizadores con soporte reducido con el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$, tal como se visualiza en la Figura 4.10, se constata que el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-500^\circ\text{C}$ es el más activo de todos para obtener ambos productos, alcanzando una velocidad de 1.5 y 2.6 veces mayor para formar metanol y CO, respectivamente, que el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$ a una temperatura de reacción de 260°C .

Por otra parte, se muestra el efecto de la presencia de la fase cristalina rutilo en la velocidad de formación hacia metanol en los catalizadores con soporte reducido a mayores temperaturas. La cual, en 280°C disminuye abruptamente cerca de un 93% para el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-600^\circ\text{C}$ y luego se mantiene constante para el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-700^\circ\text{C}$. Mientras que, para la formación de CO, la velocidad disminuye de forma gradual al aumentar la temperatura de reducción del TiO_2 .

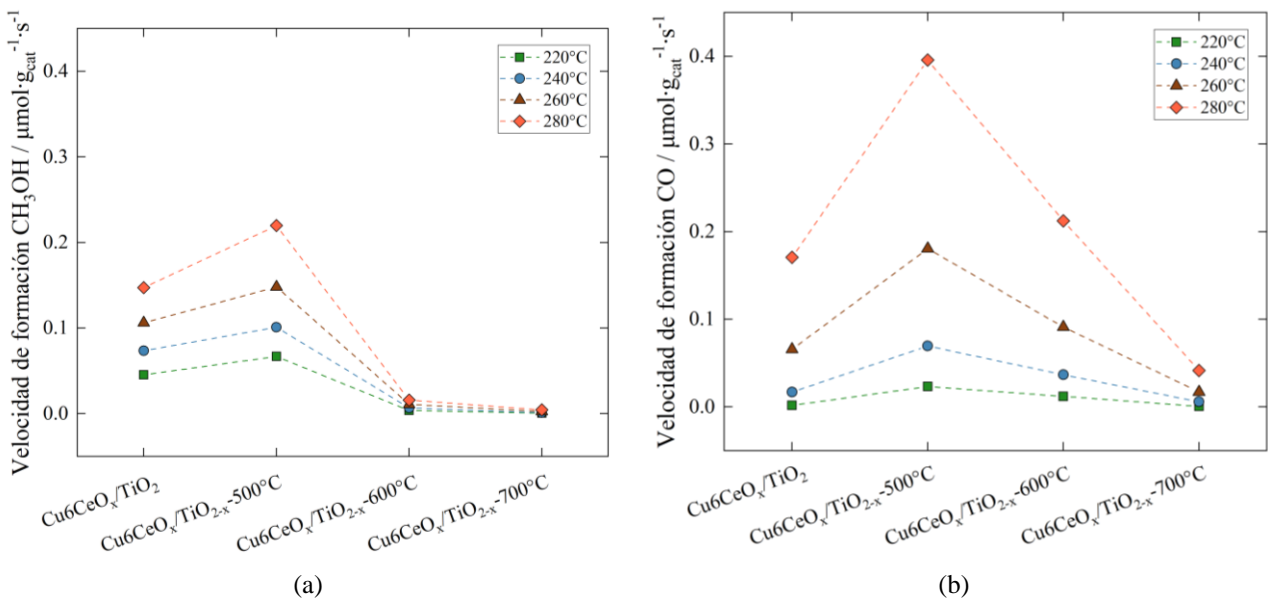


Figura 4.10. Velocidad de formación de (a) CH_3OH y (b) CO en función de la temperatura de reducción del soporte. $P=8$ bar, $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{H}_2:\text{CO}_2=3:1$.

En vista de estos resultados de actividad, se realiza un estudio de la variación de flujo volumétrico de alimentación para poder evaluar y comparar los catalizadores a distintos tiempos de residencia. Se selecciona la temperatura de reacción de 260°C, dado que a esta condición la reacción está alejada del equilibrio (Tabla 7.17, Anexo 7.12), para estudiar la actividad del catalizador Cu₆CeO_x/TiO_{2-x}-500°C. Para garantizar comparaciones equitativas entre el catalizador Cu₆CeO_x/TiO₂ y Cu₆CeO_x/TiO_{2-x}-500°C, se utiliza la mitad de masa de este último con la finalidad de igualar las condiciones de conversión. En la Figura 4.11 se muestra gráficamente el efecto del tiempo de residencia en la conversión y selectividad del catalizador Cu₆CeO_x/TiO_{2-x}-500°C. En ella, se incluyen los puntos de ambas variables para el mismo catalizador que se utilizó en la reacción original, es decir, a 260°C con una masa de 200 mg y un flujo de 20 mL·min⁻¹. Esto con fines meramente comparativos, ya que, al tener el mismo tiempo de residencia con estas condiciones es esperable que se tengan valores similares de conversión y selectividad. Sin embargo, como se puede ver en la gráfica, esto no es así. La diferencia entre los valores se atribuye a que los productos de reacción no se estabilizaron lo suficiente como para alcanzar el estado estacionario. En la Figura 7.18 del Anexo 7.11 se ilustran las velocidades de reacción en función del tiempo.

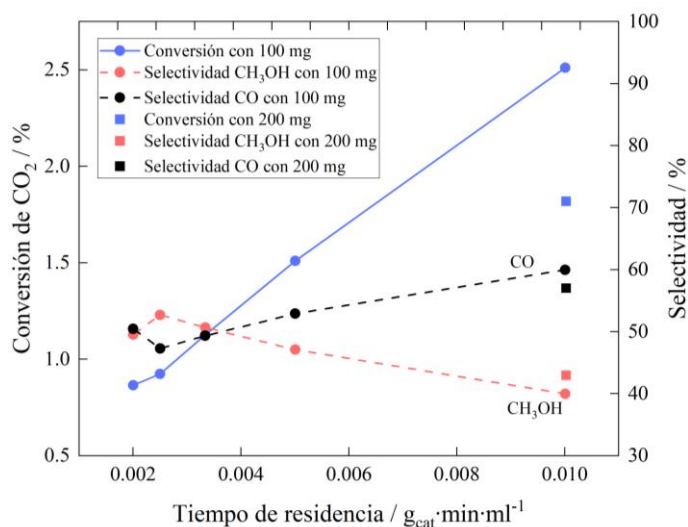


Figura 4.11. Conversión y selectividad hacia CH₃OH en función del tiempo de residencia para el catalizador Cu₆CeO_x/TiO_{2-x}-500°C. P=8 bar, T=260°C, H₂:CO₂=3:1.

Se observa que, al aumentar el tiempo de residencia, la conversión de CO₂ aumenta debido al incremento del tiempo de contacto entre los reactivos y el catalizador. Notar que la conversión no se estabiliza con los flujos estudiados, indicando que la reacción se encuentra lejos del equilibrio, y que por consecuencia el parámetro de proximidad al equilibrio toma un valor lejano a la unidad, tal como

se indica en la Tabla 7.21 del Anexo 7.12. En cuanto a la selectividad hacia metanol, el aumentar el tiempo de residencia causa una disminución progresiva en ella debido a la formación de CO.

Para respaldar este resultado, se analizan las velocidades de formación de ambos productos en función del tiempo de residencia, tal como se ilustra en la Figura 7.20 del Anexo 7.13. Con el incremento del tiempo de residencia se observa una disminución en las velocidades de reacción, cerca del 45% y 32% para la de metanol y CO, respectivamente. Según el artículo en preparación de Villagra et al. (2024), donde se estudia la hidrogenación de CO₂ en catalizadores basados en Cu, la formación de agua es el principal responsable de inhibir las velocidades de formación de ambos productos. Sin embargo, los efectos de dicha inhibición son más fuertes para la formación de metanol debido a que la presión parcial del agua suprime la formación de los intermediarios claves para la formación de metanol [32].

Por otro lado, al extrapolar a tiempo cero, se exhibe que las velocidades de la reacción síntesis de metanol y RWGS son distintas a cero, sugiriendo que ambas reacciones son primarias y ocurren paralelamente.

La Figura 4.12 permite analizar la actividad cinética del catalizador Cu₆CeO_x/TiO_{2-x}-500°C a la misma conversión obtenida por el catalizador Cu₆CeO_x/TiO₂ a 260°C. En ella se observa que, al 0.97% de conversión, las velocidades de formación de metanol y monóxido de carbono del catalizador con soporte reducido a 500°C son aproximadamente tres y cinco veces mayor, respectivamente, que las del catalizador cuyo soporte no fue previamente reducido. La justificación de lo anterior radica en la naturaleza del soporte utilizado en el catalizador Cu₆CeO_x/TiO_{2-x}-500°C. Este óxido metálico al ser reducido cuenta con sitios defectuosos de Ti³⁺ y vacancias de oxígeno, ambas contribuyen a la formación de una nueva interfaz que potencia la activación de la molécula de CO₂, ya que facilitan la transferencia electrónica al átomo de carbono deficiente de electrones del CO₂. Según Zhang et al. (2022), introducir vacancias de oxígeno en el soporte, mejora el efecto SMSI, causando que las especies reducidas de óxido de titanio cubran parcialmente las partículas de cobre, promoviendo tanto la activación de la molécula de CO₂ como la estabilidad de las partículas dispersas de la fase metálica [16]. Se plantea que la presencia de SMSI puede competir o colaborar con los sitios activos para la formación de metanol. Si la SMSI es moderada, tal como se mencionó anteriormente, el TiO_{2-x} ayudaría a estabilizar las partículas de Cu sin bloquear la interfaz Cu-Ce. Pero si la interacción metal-soporte es fuerte, la encapsulación del Cu podría disminuir su sinergia con el CeO₂, afectando la

selectividad hacia metanol. Al 0.97% de conversión, el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$ obtuvo una mayor selectividad hacia metanol (62%) que el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-500^\circ\text{C}$ (51%).

La interacción entre Cu, CeO_2 y TiO_{2-x} crea nuevos sitios activos en donde las vacancias de oxígeno del promotor y soporte cooperan para estabilizar las moléculas de CO_2 y facilitar su hidrogenación [12, 16]. Consecuentemente, contar con un nuevo sitio activo en la interfaz, genera que la actividad catalítica se vea beneficiada, tal como se observa en la Figura 7.21 del Anexo 7.13. A la misma conversión, el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-500^\circ\text{C}$ presenta valores mayores de TOF que el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$. Cerca de cuatro y seis veces más altos para el metanol y CO, respectivamente. Esto se atribuye tanto a la presencia de las vacancias de oxígeno del óxido de titanio como al efecto SMSI.

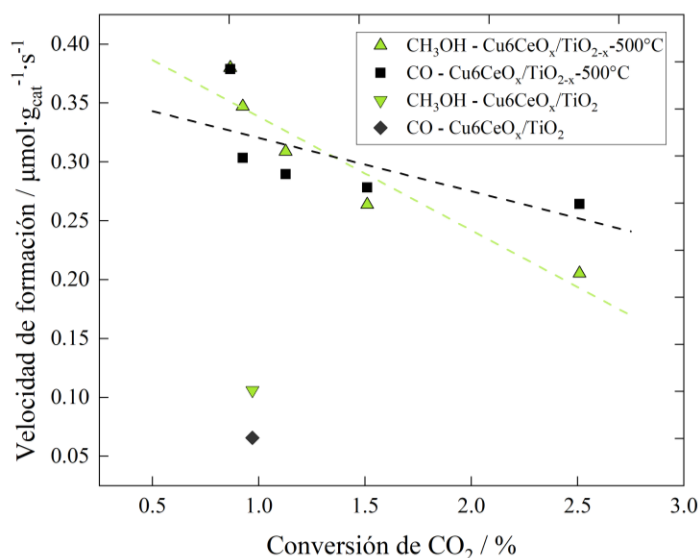


Figura 4.12. Velocidad de formación de CH_3OH y CO en función de la conversión para los catalizadores $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$ y $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-500^\circ\text{C}$. $P=8$ bar, $T=260^\circ\text{C}$, $\text{H}_2:\text{CO}_2=3:1$.

Por último, se destaca que a 0.97% de conversión de CO_2 , las velocidades de formación de ambos productos del catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-500^\circ\text{C}$ son similares, siendo la de metanol un 3% mayor que la de CO. Esto es análogo para los valores de TOF. Esta observación sugiere que si bien el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-500^\circ\text{C}$ es cinéticamente activo, no es selectivo hacia el producto de interés bajo las condiciones en que se llevó a cabo la reacción. Existe la posibilidad de que a una mayor presión el catalizador aumente la selectividad hacia metanol.

5. Conclusiones

Con el método de impregnación húmeda modificada se sintetizan catalizadores de Cu promovidos por CeO_2 soportados en TiO_2 para estudiar su actividad en la síntesis de metanol vía hidrogenación de CO_2 . Los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización TEM, XRD y H_2 -TPR indican que un mayor tamaño de partícula de cobre provoca la sinterización de éstas y por consiguiente la aglomeración de CeO_2 en el soporte, generando un aumento en la temperatura de reducción. Por otro lado, al utilizar soportes previamente reducidos la dispersión del cobre disminuye al aumentar el grado de reducción del TiO_2 debido al cambio de las fases cristalinas, desde anatasa a rutilo, que experimenta el material.

Con respecto a los resultados cinéticos, al utilizar catalizadores con mayor carga de cobre se logra aumentar la conversión y selectividad hacia metanol. A partir de los resultados de energía de activación aparente, para este grupo de catalizadores se concluyó que el sitio activo de formación de metanol Cu-Ce es el mismo para todos y que la energía de activación aparente disminuyen conforme aumenta el tamaño de partícula. Sin embargo, para la formación de CO los sitios activos cambian su naturaleza al variar el tamaño de la partícula de cobre. Se presume que se debe a la interacción metal-soporte Cu-Ti, la cual se ve beneficiada para partículas de Cu de mayor tamaño.

La reacción de síntesis de metanol se ve afectada por el tamaño de la partícula de cobre, pues la velocidad de formación de este producto aumenta progresivamente conforme aumenta la carga de Cu hasta alcanzar un máximo en 6 %p/p, superado este valor la velocidad de reacción disminuye. Tal como se menciona en el párrafo anterior, esto se atribuye a la menor cantidad de sitios activos para la formación de metanol, lo que genera una actividad catalítica reducida. Caso contrario para la reacción RWGS, en donde los catalizadores con menor diámetro de partícula promueven la formación de CO, obteniendo el catalizador $\text{Cu}_{0.1}\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$ la máxima velocidad de formación, debido a la inhibición de la SMSI, la cual contribuye a cubrir el sitio activo de formación de CO. Se destaca el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$ por su alta conversión, selectividad y actividad por sobre los demás catalizadores.

En cuanto a los catalizadores con soporte previamente reducido, la conversión y selectividad hacia metanol disminuyen al aumentar la temperatura de reducción del TiO_2 . Se obtiene el mismo comportamiento para las velocidades de formación de metanol y monóxido de carbono. Sobresale el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ -500°C por sobre los reducidos a mayor temperatura y por sobre el

catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$, sin embargo, este último alcanza una mayor selectividad. A través del experimento de tiempo de residencia realizado al catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-500^\circ\text{C}$ se confirma que las reacciones de síntesis de metanol y RWGS son primarias y ocurren de manera paralela. Además, este estudio permite concluir que a una misma conversión el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-500^\circ\text{C}$ es más activo que el catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$, probablemente debido a la formación de un nuevo sitio activo generado por las vacancias de oxígeno inmersas en el soporte reducido.

A través del análisis TOF y energías de activación, se comprueba que la reacción es sensible a la estructura del catalizador, pues, por un lado, al aumentar el tamaño de la partícula de cobre la actividad de los sitios activos disminuye debido a la aglomeración del cobre en la superficie del catalizador. Y por otro, mantener el diámetro de partícula, pero modificar la estructura del soporte provoca que la actividad de los sitios activos se incremente en casi un orden de magnitud.

El hallazgo del efecto del tamaño de partícula en la SMSI y el efecto de reducir el soporte puede proporcionar un nuevo enfoque para ajustar con precisión el rendimiento catalítico de futuros catalizadores de Cu/TiO_2 promovidos por óxidos metálicos.

Se sugiere realizar caracterizaciones de área BET para verificar el cambio en el área superficial de los catalizadores al aumentar la temperatura de reducción del soporte. Además, se propone realizar una titulación combinada de $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{O}$ para cuantificar los sitios expuestos de cobre metálico y las vacancias de oxígeno del promotor. Este experimento permitiría determinar la dispersión y la superficie metálica específica de Cu en aquellos catalizadores en donde no es posible hacerlo mediante imágenes TEM. Por último, se recomienda realizar espectroscopía infrarroja con adsorción de CO a baja temperatura para identificar los sitios activos y para verificar la presencia de la SMSI en aquellos catalizadores con alta selectividad hacia metanol. Con respecto a la síntesis de los catalizadores con soporte previamente reducido, se recomienda moler el TiO_2 reducido antes de iniciar la impregnación húmeda para asegurar la homogeneidad de la solución.

6. Referencias

- [1] Li, M., Wang, H., Sherrell, P. C., Chen, J., & Yang, J. (2020). Heterogeneous Single-Atom Catalysts for Electrochemical CO₂ Reduction Reaction. *Advanced Materials*. doi:10.1002/adma.202001848.
- [2] Lidnsey, R., & Dlugokencky, E. (9 de Abril de 2024). *Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide*. Obtenido de Climate.gov: <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>.
- [3] Leonzio, G. (2018). State of art and perspectives about the production of methanol, dimethyl ether and syngas by carbon dioxide hydrogenation. *Journal of CO₂ Utilization*, 326-354. doi:10.1016/j.jcou.2018.08.005.
- [4] Centi, G., Quadrelli, E. A., & Perathoner, S. (2013). Catalysis for CO₂ conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries. *Energy & Environmental Science*, 1711-1731. doi:10.1039/C3EE00056G.
- [5] Statista Research Department. (2024, Septiembre 20). *Global methanol production 2017-2022*. Obtenido de Statista : <https://www.statista.com/statistics/1323406/methanol-production-worldwide/>.
- [6] IRENA and Methanol Institute. (2021). *Innovation Outlook: Renewable Methanol*. Abu Dhabi: International Renewable Energy Agency.
- [7] Olah, G. A. (2005). Beyond oil and gas: the methanol economy. *Angewandte Chemie International Edition*, 2636-2639. doi:10.1002/anie.200462121.
- [8] Tibdewal, S., Saxena, U., & Gurumoorthy, A. V. P. (2014). Hydrogen Economy Versus Methanol Economy. *International Journal of Chemical Science*, 1478-1486.
- [9] Kanuri, S., Roy, S., Chakraborty, C., Prasad Datta, S., Singh, S. A., & Dinda, S. (2021). An insight of CO₂ hydrogenation to methanol synthesis: Thermodynamics, catalysts, operating parameters, and reaction mechanism. *International Journal of Energy Research*, 5503-5522. doi:10.1002/er.7562.
- [10] Behrens, M., Studt, F., Kasatkin, I., Köhl, S., Hävecker, M., Abild-Pedersen, F., . . . Schlögl, R. (2012). The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ Industrial Catalysts. *Science*, 893-897. doi:10.1126/science.1219831.
- [11] Chinchin, G., Denny, P., Parker, D., Spencer, M., & Whan, D. (1987). Mechanism of methanol synthesis from CO₂/CO/H₂ mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts. *Applied Catalysis*, 333-338. doi:10.1016/S0166-9834(00)84123-8.
- [12] Vergara, T., Gómez, D., Lacerda de Oliveira Campos, B., Herrera Delgado, K., Concepción, P., Jiménez, R., & Karelavic, A. (2023). Combined role of Ce promotion and TiO₂ support improves CO₂ hydrogenation to methanol on Cu catalysts: Interplay between structure and kinetics. *Journal of Catalysis*, 200-213. doi:10.1016/j.jcat.2023.07.017.

- [13] Zhu, J., Su, Y., Chai, J., Muravev, V., Kosinov, N., & Hensen, E. J. (2020). Mechanism and Nature of Active Sites for Methanol Synthesis from CO/CO₂ on Cu/CeO₂. *ACS Catalysis*, 11532-11544. doi:10.1021/acscatal.0c02909.
- [14] Zhu, J., Ciolca, D., Liu, L., Parastaev, A., Kosinov, N., & Hensen, E. J. (2021). Flame Synthesis of Cu/ZnO–CeO₂ Catalysts: Synergistic Metal–Support Interactions Promote CH₃OH Selectivity in CO₂ Hydrogenation. *ACS Catalysis*, 4880-4892. doi:10.1021/acscatal.1c00131.
- [15] Chang, K., Wang, T., & Chen, J. G. (2017). Hydrogenation of CO₂ to methanol over CuCeTiO_x catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 704-711. doi:10.1016/j.apcatb.2017.01.076.
- [16] Zhang, C., Wang, L., Etim, U. J., Song, Y., Gazit, O. M., & Zhong, Z. (2022). Oxygen vacancies in Cu/TiO₂ boost strong metal-support interaction and CO₂ hydrogenation to methanol. *Journal of Catalysis*, 284-296. doi:10.1016/j.jcat.2022.06.026.
- [17] Xin, H., Lin, L., Li, R., Li, D., Song, T., Mu, R., . . . Bao, X. (2022). Overturning CO₂ Hydrogenation Selectivity with High Activity via Reaction-Induced Strong Metal–Support Interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 4874-4882. doi:10.1021/jacs.1c12603.
- [18] Soled, S. L., Malek, A., Miseo, S., Baumgartner, J., Kliwer, C., Afeworki, M., & Stevens, P. A. (2006). Supported Metal Catalysts: Some Interesting New Leads In An Old Field. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 103-110. doi:10.1016/S0167-2991(06)80896-7.
- [19] Niemantsverdriet, J. W. (2007). *Spectroscopy in Catalysis*. Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [20] Aravalé, S. (2023). Catalizadores de cobre modificados con cerio para la síntesis de metanol a partir de CO₂. Universidad de Concepción, Concepción, Chile.
- [21] Vannice, M. A. (2005). *Kinetics of Catalytic*. New York: Springer.
- [22] Mears, D. E. (1971). Diagnostic criteria for heat transport limitations in fixed bed reactors. *Journal of Catalysis*, 127-131. doi:10.1016/0021-9517(71)90073-X.
- [23] Calvache-Muñoz, J., Prado, F. A., & Rodríguez-Páez, J. E. (2017). Cerium oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and tentative mechanism of particle formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 146-159. doi:10.1016/j.colsurfa.2017.05.059.
- [24] Graaf, G. H., & Winkelman, J. G. (2016). Chemical Equilibria in Methanol Synthesis Including the Water–Gas Shift Reaction: A Critical Reassessment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 5854–5864. doi:10.1021/acs.iecr.6b00815.
- [25] Hanaor, D. A., & Sorrell, C. C. (2010). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 855–874. doi:10.1007/s10853-010-5113-0.
- [26] Sheerin, E., Reddy, G. K., & Smirniotis, P. (2016). Evaluation of Rh/Ce_xTi_{1-x}O₂ catalysts for synthesis of oxygenates from syngas using XPS and TPR techniques. *Catalysis Today*, 75-83. doi:10.1016/j.cattod.2015.07.050.

- [27] Chen, C.-S., Chen, T.-C., Wu, H.-C., Wu, J.-H., & Lee, J.-F. (2020). The influence of ceria on Cu/TiO₂ catalysts to produce abundant oxygen vacancies and induce highly efficient CO oxidation. *Catalysis Science & Technology*, 4271-4281. doi:10.1039/D0CY00792G.
- [28] Vergara, T. (2021). Estudio cinético de la síntesis de metanol sobre catalizadores de cobre. Universidad de Concepción, Concepción, Chile.
- [29] Karelavic, A., & Ruiz, P. (2014). The role of copper particle size in low pressure methanol synthesis via CO₂ hydrogenation over Cu/ZnO catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 869-881. doi:10.1039/C4CY00848K.
- [30] Graciani, J., Mudiyansele, K., Xu, F., Baber, A. E., Evans, J., Senanayake, S. D., . . . Rodriguez, J. A. (2014). Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO₂. *Science*, 546-550. doi:10.1126/science.1253057.
- [31] Senanayake, S., Ramirez, P., Waluyo, I., Kundu, S., Mudiyansele, K., Liu, Z., . . . Rodriguez, J. (2016). Hydrogenation of CO₂ to Methanol on CeO_x/Cu(111) and ZnO/Cu(111) Catalysts: Role of the Metal–Oxide Interface and Importance of Ce³⁺ Sites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 1778–1784. doi:10.1021/acs.jpcc.5b12012.
- [32] Lin, T., Nolen, M., Farbewrow, C., Kwon, S. & Bhan, A. (2025). Mechanistic and kinetic relevance of hydrogen and water in CO₂ hydrogenation on Cu-based catalysts. *Journal of Catalysis*, Vol. 443. doi: 10.1016/j.jcat.2024.115936.
- [33] Du, X., Huang, Y., Pan, X., Han, B., Su, Y., Jiang, Q., . . . Qiao, B. (2020). Size-dependent strong metal-support interaction in TiO₂ supported Au nanocatalysts. *Nature Communications*. doi:10.1038/s41467-020-19484-4.
- [34] Ardagh, M. A., Abdelrahman, O. A., & Dauenhauer, P. J. (2019). Principles of Dynamic Heterogeneous Catalysis: Surface Resonance and Turnover Frequency Response. *ACS Catalysis*, 6929–6937. doi:10.1021/acscatal.9b01606.
- [35] Van den Berg, R., Prieto, G., Korpershoek, G., Van der Wal, L. I., Van Bunningen, A. J., Laegsgaard-Jorgensen, S., . . . De Jong, K. P. (2016). Structure sensitivity of Cu and CuZn catalysts relevant to industrial methanol synthesis. *Nature Communications*. doi:10.1038/ncomms13057.
- [36] Van Santen, R. A. (2008). Complementary Structure Sensitive and Insensitive Catalytic Relationships. *Accounts of Chemical Research*, 57-66. doi:10.1021/ar800022m.

7. Anexos

7.1 Caracterización de los catalizadores

En el área de catálisis, la caracterización es un estudio esencial para entender las propiedades físicas y químicas de los catalizadores. Técnicas como la microscopía, difracción y reacciones de reducción permiten obtener información acerca de la naturaleza del catalizador, y a su vez contribuyen al diseño y mejora de nuevos materiales catalíticos.

7.1.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) permite conocer la morfología de las partículas soportadas en el catalizador. En TEM, un haz de electrones primarios de alta energía e intensidad pasa a través de un condensador para producir rayos paralelos que inciden sobre la muestra. La atenuación del haz depende de la densidad y espesor de la muestra, así, los electrones forman una proyección bidimensional de la masa de la muestra, la cual se amplifica mediante la óptica electrónica para crear la imagen de campo claro. Por otro lado, la imagen de campo oscuro es obtenida a partir de los haces de electrones difractados, que están levemente desviados con respecto al haz transmitido [19].

Esta técnica se utiliza comúnmente para estudiar los tamaños y distribución de las partículas en los catalizadores, basándose en que el tamaño representado en la imagen TEM es proporcional al tamaño real de la partícula. La detección de las partículas soportadas es posible cuando existe un contraste suficiente entre las partículas y el soporte. Sin embargo, esto puede verse afectado cuando la muestra presenta óxidos soportados bien dispersos.

7.1.2 Difracción de Rayos-X (XRD)

La difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés) permite la identificación de las fases cristalinas presentes en los catalizadores [19]. Mediante la ecuación de Scherrer, que relaciona la anchura del pico de difracción con el tamaño de los cristales, se puede determinar el tamaño medio de los cristales mediante la siguiente ecuación,

$$\langle L \rangle = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7.1)$$

donde, $\langle L \rangle$ es una medida de la dimensión de la partícula en la dirección perpendicular al plano de reflexión, β es el ancho del pico, θ es el ángulo entre el haz de rayos y la normal al plano de reflexión y K es un factor que depende de la definición exacta del ancho del pico.

Esta técnica requiere una periodicidad de estructura que se extienda más de 2-3 nm para producir un patrón de difracción discernible, y que de esta manera se pueda analizar utilizando la ecuación de Bragg, y posteriormente, la ecuación de Scherrer [21].

La XRD proporciona información clara e inequívoca sobre partículas que son suficientemente grandes, pero no detecta partículas que sean demasiado pequeñas o amorfas. Por lo tanto, no hay certeza de que no existan otras fases presentes aparte de las detectadas. Además, la superficie del catalizador, donde reside la actividad catalítica, no es visible en la XRD [19].

7.1.3 Reducción de temperatura programada (H₂-TPR)

La reducción de temperatura programada (TPR, por sus siglas en inglés) es una técnica para evaluar la reducción de catalizadores por hidrógeno. Consiste en exponer el catalizador, cargado en un reactor, a un gas reductor mientras la temperatura aumenta linealmente con el tiempo. Se utiliza un detector de conductividad térmica (TCD) para medir el contenido de hidrógeno de la mezcla de gases antes y después de la reacción [19].

Esta técnica proporciona información sobre la temperatura necesaria para la reducción completa de un catalizador y su composición. Un espectro de TPR es un gráfico del consumo total de hidrógeno en función de la temperatura. El área bajo la curva representa el consumo total de hidrógeno y se expresa comúnmente en moles de H₂ consumidos por mol de átomos de metal (H₂/M). Con este conocimiento es posible determinar la dispersión del metal en la superficie y el grado de reducción, tanto del metal como del soporte [19].

7.2 Preparación de catalizadores

A continuación, se presentan las relaciones utilizadas para determinar la cantidad de precursores y TEA a utilizar en cada catalizador, considerando que varía el contenido de Cu en 0.1, 0.5, 1, 6 y 10 %p/p, y que se mantiene constante la relación molar entre el Cu y el Ce en 0.45 y la masa de TiO₂ en 3 g para todas las muestras. Se utiliza la nomenclatura n para los moles, α para la razón molar, m para la masa y MM para la masa molar.

De la razón molar α se obtienen los moles de Ce,

$$\alpha = \frac{n_{Ce}}{n_{Cu} + n_{Ce}} \quad (7.2)$$

$$n_{Ce} = \frac{\alpha \cdot n_{Cu}}{1 - \alpha}$$

Por otro lado,

$$wt. \% Cu = \frac{m_{Cu}}{m_{total}} = \frac{n_{Cu} \cdot MM_{Cu}}{(m_{TiO_2} + n_{Cu} \cdot MM_{Cu} + n_{Ce} \cdot MM_{CeO_2})} \quad (7.3)$$

Reemplazando la ecuación (9.1) en la ecuación (9.2),

$$wt. \% Cu = \frac{n_{Cu} \cdot MM_{Cu}}{\left(m_{TiO_2} + n_{Cu} \cdot MM_{Cu} + \frac{\alpha \cdot n_{Cu}}{1 - \alpha} \cdot MM_{CeO_2}\right)} \quad (7.4)$$

Así,

$$n_{Cu} = \frac{m_{TiO_2}}{\left(\frac{MM_{Cu}}{wt. \% Cu} - \frac{\alpha \cdot MM_{CeO_2}}{1 - \alpha} - MM_{Cu}\right)} \quad (7.5)$$

Con los moles de Cu es posible calcular la masa de precursores,

$$m_{Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O} = n_{Cu} \cdot MM_{Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O} \quad (7.6)$$

$$m_{Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O} = n_{Ce} \cdot MM_{Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O} \quad (7.7)$$

Finalmente, para determinar la masa de TEA se considera la relación (Cu+Ce): TEA de 1:2. Así,

$$m_{TEA} = 2 \cdot (n_{Cu} + n_{Ce}) \cdot MM_{Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O} \quad (7.8)$$

En la Tabla 7.1 se muestran las cantidades utilizadas de cada reactivo para la síntesis de los catalizadores y en la Tabla 7.2 las masas molares utilizadas.

Tabla 7.1. Masa de precursores y TEA para la síntesis de catalizadores.

Catalizador	Masa		Masa TEA (g)
	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	
$\text{Cu}_{0.1}\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$	0.011	0.017	0.026
$\text{Cu}_{0.5}\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$	0.058	0.085	0.130
$\text{Cu}_1\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$	0.118	0.173	0.265
$\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$	0.848	1.247	1.904
$\text{Cu}_{10}\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$	1.681	2.472	3.775
$\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-500^\circ\text{C}$	0.848	1.247	1.904
$\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-600^\circ\text{C}$	0.848	1.247	1.904
$\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-700^\circ\text{C}$	0.848	1.247	1.904

Tabla 7.2. Masas molares utilizadas en los cálculos.

Compuesto	Masa molar (g/mol)
Cu	63.546
Ce	140.116
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	241.60
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	434.22
CeO_2	172.115
TEA	149.188

7.3 Carga de catalizador en pruebas cinéticas

Tabla 7.3. Cargas de los catalizadores utilizadas en las pruebas cinéticas.

Catalizador	Masa (g)
Cu0.1CeO _x /TiO ₂	0.2005
Cu0.5CeO _x /TiO ₂	0.2007
Cu1CeO _x /TiO ₂	0.2005
Cu6CeO _x /TiO ₂ - 1 ^{er} experimento	0.2005
Cu6CeO _x /TiO ₂ - 2 ^{do} experimento	0.2005
Cu10CeO _x /TiO ₂	0.2003
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -500°C	0.2007
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -600°C	0.2007
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -700°C	0.2012
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -500°C - tiempo de residencia	0.1001

7.4 Factores de calibración

El porcentaje en volumen de cada componente en el gas de salida se determina multiplicando el área bajo la curva de cada pico por el factor de calibración asociado al componente. La Tabla 7.4 contiene dichos factores de calibración.

Tabla 7.4. Factores de calibración para el cromatógrafo de gases.

Componente	Detector	Factor de calibración
CH ₃ OH	FID	$6.1455 \cdot 10^{-5}$
CO	FIDm	$1.9919 \cdot 10^{-5}$
CH ₄	FID	$1.6688 \cdot 10^{-5}$

A partir del porcentaje de volumen de cada componente de salida se calcula el flujo volumétrico de éstos considerando el flujo total de 20 mL·min⁻¹,

$$F_j = \frac{(\% v/v)_j}{100} \cdot 20 \frac{\text{mL}}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \quad (7.9)$$

Luego, el flujo molar de cada gas de salida se calcula suponiendo comportamiento ideal y considerando que las mediciones se realizan en condiciones estándar,

$$\dot{n}_j = \frac{F_j \cdot \frac{1 L}{1000 mL} \cdot 1 atm}{0.082 \frac{atm L}{mol K} \cdot 293.15 K} \quad (7.10)$$

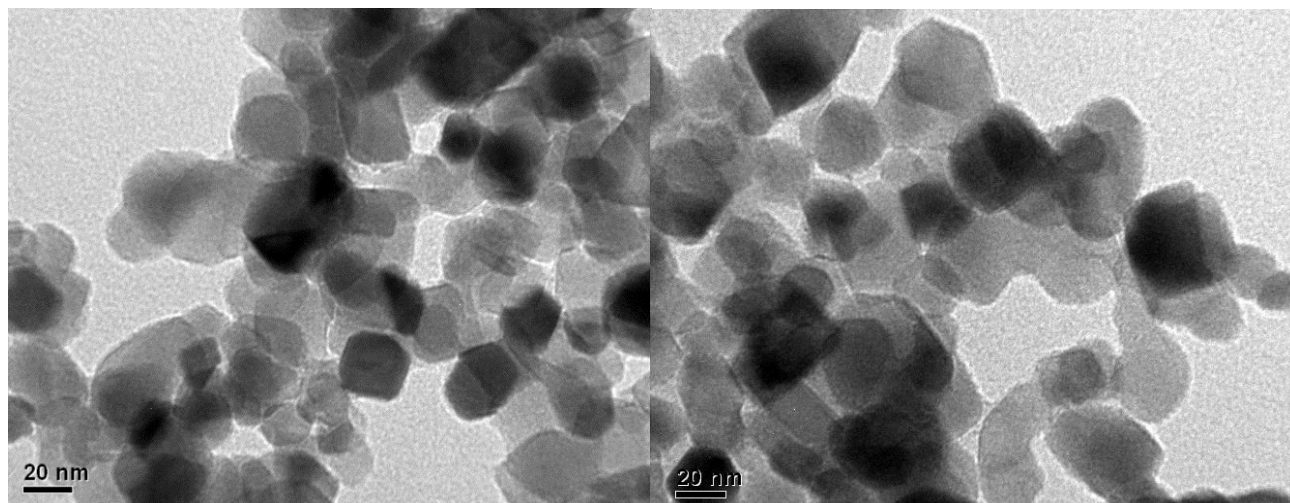
Con estos datos es posible aplicar la ecuación (3.5) para obtener las velocidades de reacción de metanol y CO a cada temperatura en que se lleva a cabo la reacción.

7.5 Constante de equilibrio

Tabla 7.5. Parámetros de la ecuación (4.12) [24].

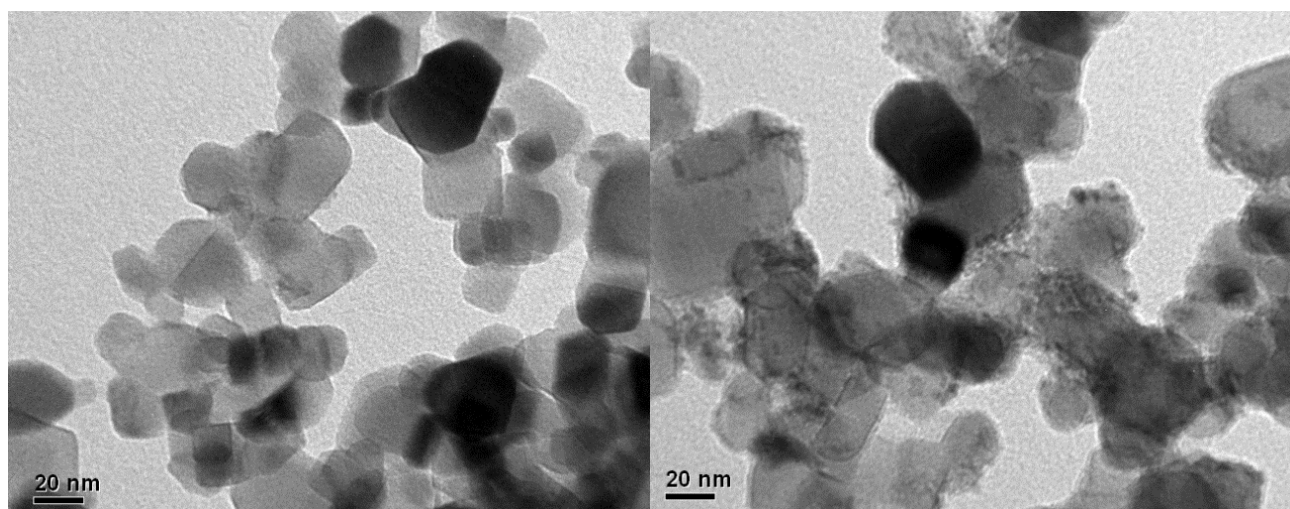
	$a_1 \cdot 10^4$	$a_2 \cdot 10^2$	$a_3 \cdot 10^{-2}$	$a_4 \cdot 10^{-6}$	$a_5 \cdot 10^{-9}$	$a_6 \cdot 10^{-12}$	$a_7 \cdot 10^1$
K_{CH_3OH}	7.44140	1.89260	3.2443	7.0432	-5.6053	1.0344	-6.4364
K_{CO}	-3.94121	-0.54152	-5.5642	25.760	-7.6594	1.0161	1.8429

7.6 Imágenes TEM



(a)

(b)



(c)

(d)

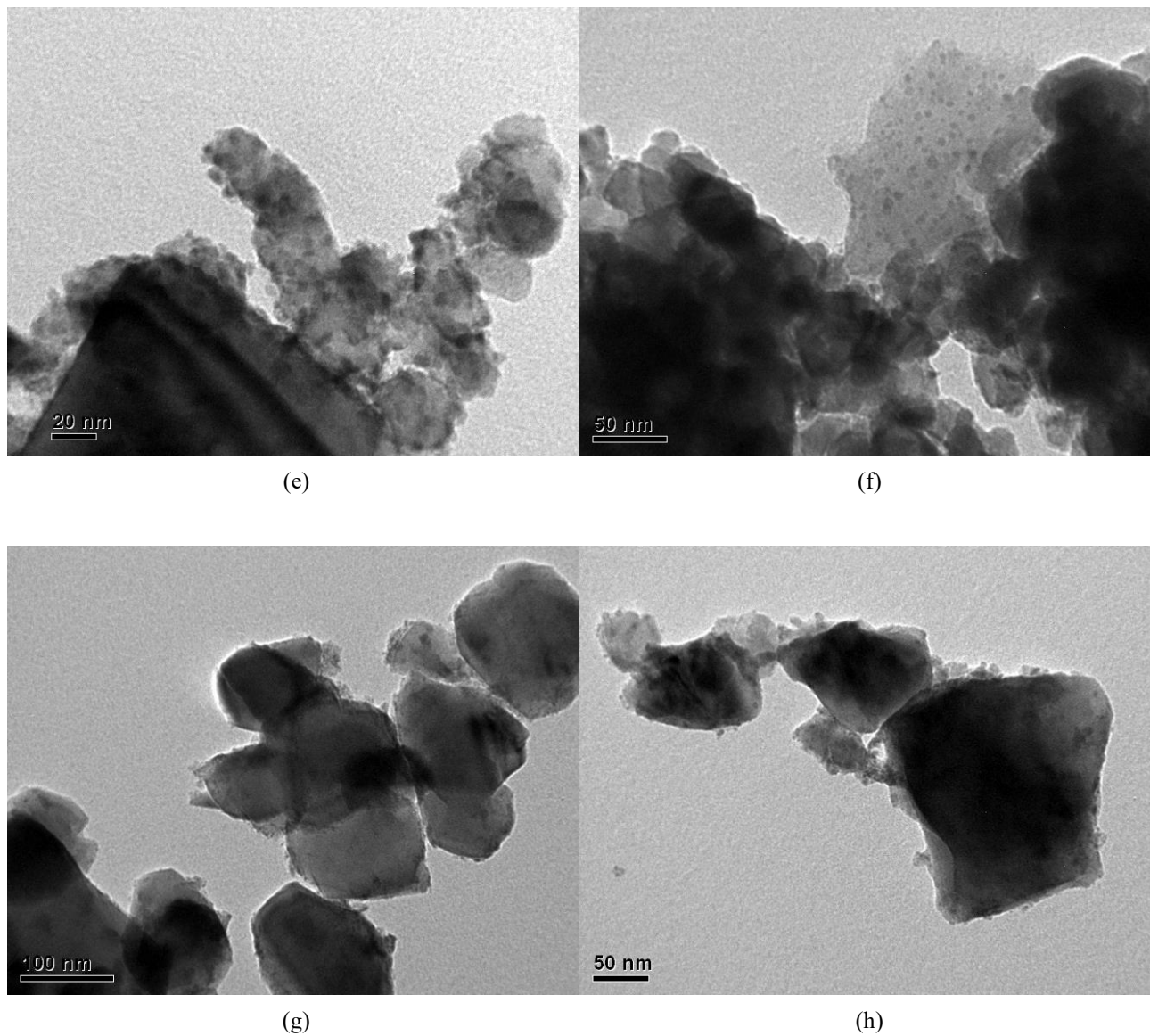


Figura 7.1. Imágenes TEM representativas de catalizadores de Cu/TiO₂ promovidos por CeO₂. (a) Cu_{0.1}CeO_x/TiO₂, (b) Cu_{0.5}CeO_x/TiO₂, (c) Cu₁CeO_x/TiO₂, (d) Cu₆CeO_x/TiO₂, (e) Cu₁₀CeO_x/TiO₂, (f) Cu₆CeO_x/TiO_{2-x}-500°C, (g) Cu₆CeO_x/TiO_{2-x}-600°C y (h) Cu₆CeO_x/TiO_{2-x}-700°C.

7.7 Distribución del tamaño de partículas

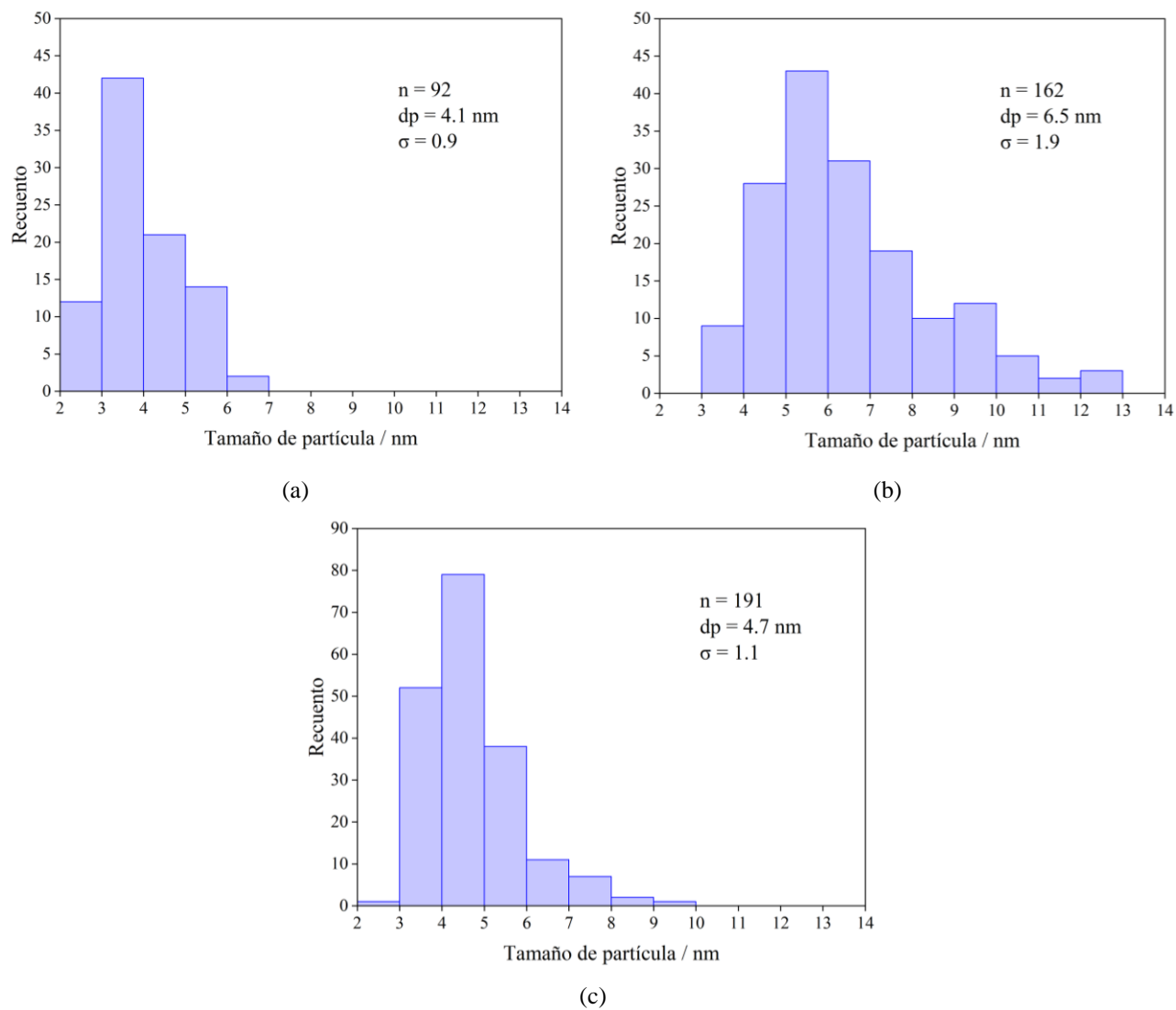


Figura 7.2. Distribución de tamaños de partícula de Cu para los catalizadores (a) $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$, (b) $\text{Cu}_{10}\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$, (c) $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-500^\circ\text{C}$.

7.8 Limitaciones de transporte

Las limitaciones de transporte corresponden a dificultades, tales como la difusión de transferencia de masa entre partículas y la transferencia de calor, que afectan la precisión de un modelo cinético. Debido a esto, es que es fundamental compilar datos de velocidad de reacción libres de estas limitaciones [21].

Se utiliza el criterio de Weisz-Prater para confirmar la ausencia de limitaciones de transporte de masa, el cual compara la velocidad de reacción con la velocidad de transferencia de masa a los sitios activos en los poros de las partículas. Si este número adimensional es menor a 0.3, las limitaciones de masa son insignificantes. El número de Weisz-Prater se calcula con la siguiente fórmula,

$$N_{W-P} = \frac{\mathfrak{R} \cdot R_p^2}{C_s \cdot D_{eff}} \quad (7.11)$$

donde, \mathfrak{R} es la velocidad de reacción observada, R_p el radio de la partícula, C_s la concentración de reactivo en la superficie del catalizador y D_{eff} el coeficiente de difusión efectivo. Se asume que C_s es la concentración de CO_2 en el seno del lecho catalítico, además, considerando comportamiento de gases ideales, utilizando la mayor temperatura de estudio, se tiene que,

$$C_s = \frac{P_{CO_2}}{R \cdot T} \quad (7.12)$$

Por otro lado, considerando un radio pequeño de los poros (< 100 nm), se asume que la difusividad efectiva se encuentra en el régimen de Knudsen, así,

$$D_{eff} \approx D_{Kn} = \frac{\bar{v} \cdot d_p}{3} \quad (7.13)$$

donde \bar{v} es la velocidad media de las moléculas y d_p el tamaño de los poros. La velocidad se calcula con

$$\bar{v} = \left[\frac{8 \cdot k_B \cdot T}{\pi \cdot m} \right]^{0.5} \quad (7.14)$$

Donde, k_B es la constante de Boltzmann y m la masa de la especie molecular.

A continuación, se presenta un ejemplo de cálculo para la síntesis de metanol en la condición máxima de operación (8 bar y 280°C) para el catalizador Cu₆CeO₂/TiO_{2-x}-500°C, dado que este presenta las velocidades máximas obtenidas para CH₃OH y CO. Primero, se calcula la concentración del reactivo,

$$C_s = \frac{8 \text{ bar} \cdot 0.25}{83.14 \frac{\text{bar} \cdot \text{cm}^3}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 553.15 \text{ K}} = 4.35 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

Luego, la velocidad media del gas,

$$\bar{v} = \left[\frac{8 \cdot (1.38 \cdot 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1}) \cdot 553.15 \text{ K}}{\pi \cdot (44 \text{ amu})(1.66 \cdot 10^{-24} \text{ g} \cdot \text{amu}^{-1})} \right]^{0.5} = 5.16 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

Considerando un diámetro de poros igual a 31 nm [28], la difusividad efectiva es igual a

$$D_{eff} = \frac{5.16 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \cdot 31 \cdot 10^{-7} \text{ cm}}{3} = 5.33 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

Finalmente, considerando la velocidad observada para la síntesis de metanol para dicha condición de operación, expresada en gramos de cobre presente en el catalizador, y el mayor diámetro de partícula (380 μm), el número de Weisz-Prater es

$$N_{W-P} = \frac{0.17 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{g}_{Cu} \cdot \text{s}} \cdot 8.96 \frac{\text{g}_{Cu}}{\text{cm}^3} \cdot (0.019 \text{ cm})^2}{4.35 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \cdot 5.33 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}} = 0.012$$

Como $N_{W-P} \leq 0.3$, no existen limitaciones de transferencia de masa.

Con respecto a las limitaciones de transferencia de calor, se utiliza el criterio de Mears

$$\frac{|\Delta H_r| \cdot r \cdot R_p \cdot E_{app}}{h \cdot T_b^2 \cdot R} < 0.15 \quad (7.15)$$

donde, ΔH_r es la entalpía de la reacción, r la velocidad de la reacción observada, R_p el tamaño de partículas, E_{app} la energía aparente de reacción, h el coeficiente de transferencia de calor entre el gas y el sólido, T_b la temperatura del seno del fluido y R la constante de los gases ideales [22]. Para determinar el coeficiente de transferencia de calor se utiliza la correlación para el número de Nusselt:

$$Nu = \frac{d_p \cdot h}{k} = 2 + 0.6 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \quad (7.16)$$

donde, d_p es el diámetro de partículas, k la conductividad térmica del gas, Pr el número de Prandtl y Re el número de Reynolds. Éste último se calcula con

$$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d_p}{\mu} \quad (7.17)$$

Donde, ρ es la densidad del fluido, u es su velocidad y μ su viscosidad.

A continuación, se presenta un ejemplo de cálculo para el análisis de limitaciones de transferencia de calor. Primero, se calcula la densidad del fluido, la cual se determina a partir de la condición de gas ideal y una masa molar promedio,

$$\bar{M} = 44.01 \frac{g}{mol} \cdot 0.25 + 2.016 \frac{g}{mol} \cdot 0.75 = 12.5 \frac{g}{mol}$$

Así,

$$\rho = \frac{P \cdot \bar{M}}{R \cdot T} = \frac{8 \text{ bar} \cdot 12.5 \frac{g}{mol}}{83.14 \frac{\text{bar} \cdot \text{cm}^3}{K \cdot mol} \cdot 553.15 K} = 2.18 \cdot 10^{-3} \frac{g}{\text{cm}^3}$$

Ahora, se calcula la velocidad del fluido, la cual relaciona el flujo volumétrico en condiciones de reacción, el área transversal del reactor y la porosidad del soporte, es decir,

$$u = \frac{F_{rx}}{A_t \cdot \varepsilon} \quad (7.18)$$

El flujo en condiciones de operación está dado por,

$$F_{rx} = 20 \frac{ml}{min} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \cdot \frac{553.15 K \cdot 1 \text{ bar}}{298.15 K \cdot 8 \text{ bar}} = 0.077 \frac{\text{cm}^3}{s}$$

Considerando que el ancho del lecho es de 6.3 mm, el área transversal es de 0.31 cm², y utilizando como aproximación que la porosidad de la titania es 0.5, se tiene que,

$$u = \frac{0.077 \frac{ml}{min}}{0.31 cm^2 \cdot 0.5} = 0.49 \frac{cm}{s} \quad (7.19)$$

Luego, considerando $2.21 \cdot 10^{-4} \frac{g}{cm \cdot s}$ para la velocidad cinemática, obtenida desde Aspen Plus, el número de Reynolds es,

$$Re = \frac{2.18 \cdot 10^{-3} \frac{g}{cm^3} \cdot 0.49 \frac{cm}{s} \cdot 0.019 cm}{2.21 \cdot 10^{-4} \frac{g}{cm \cdot s}} = 0.093$$

Por otro lado, el número de Prandtl para la mezcla es 0.327 y su conductividad térmica es de 0.181 W/m K, el cual se obtiene desde Aspen Plus. Luego,

$$Nu = \frac{3,8 \cdot 10^{-4} m \cdot h}{0.181 \frac{W}{m \cdot K}} = 2 + 0.6 \cdot 0.093^{\frac{1}{2}} \cdot 0.327^{\frac{1}{3}}$$

$$h = 1013 \frac{W}{cm^2 \cdot K}$$

Finalmente, reemplazando en la ecuación (4.12),

$$\frac{49500 \frac{J}{mol} \cdot 0.17 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{g_{Cu} \cdot s} \cdot 8.96 \frac{g_{Cu}}{cm^3} \cdot 1.9 \cdot 10^{-4} m \cdot 332400 \frac{J}{mol}}{1013 \frac{W}{cm^2 \cdot K} \cdot (553.15 K)^2 \cdot 8.314 \frac{J}{mol \cdot K}} = 1.81 \cdot 10^{-4}$$

Como este valor es menor a 0.15, no hay limitaciones de transferencia de calor.

7.9 Reproducibilidad de experimentos

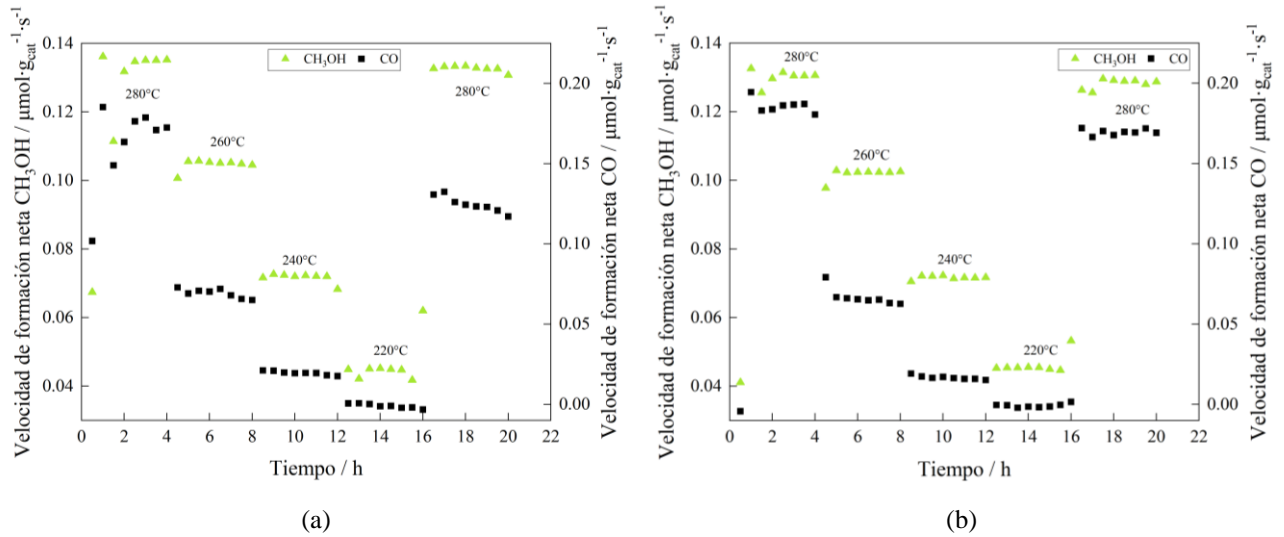


Figura 7.3. Velocidad de reacción para CH₃OH y CO en función del tiempo para (a) Cu₆CeO_x/TiO₂ - 1^{er} experimento y (b) Cu₆CeO_x/TiO₂ - 2^{do} experimento. P = 8 bar, 20 mL·min⁻¹, H₂:CO₂=3:1.

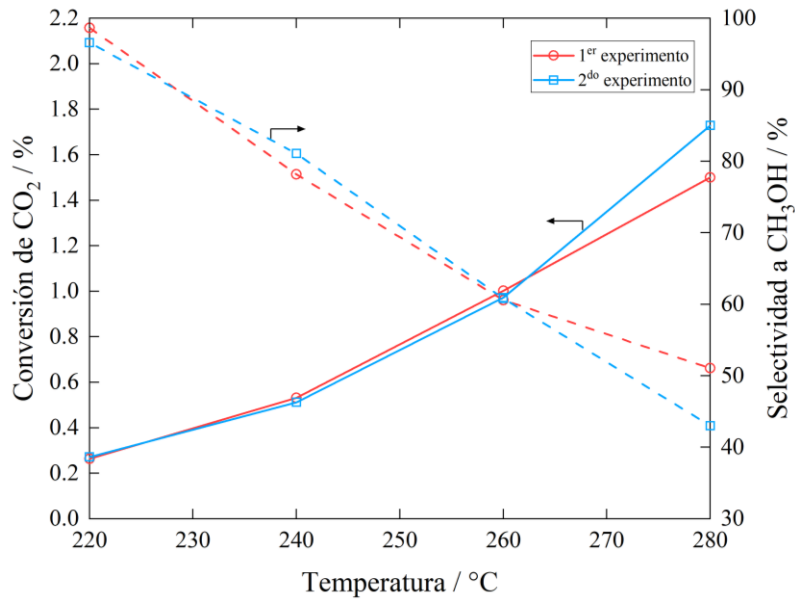


Figura 7.4. Conversión y selectividad hacia CH₃OH en función de la temperatura para Cu₆CeO_x/TiO₂. P = 8 bar, 20 mL·min⁻¹, H₂:CO₂=3:1.

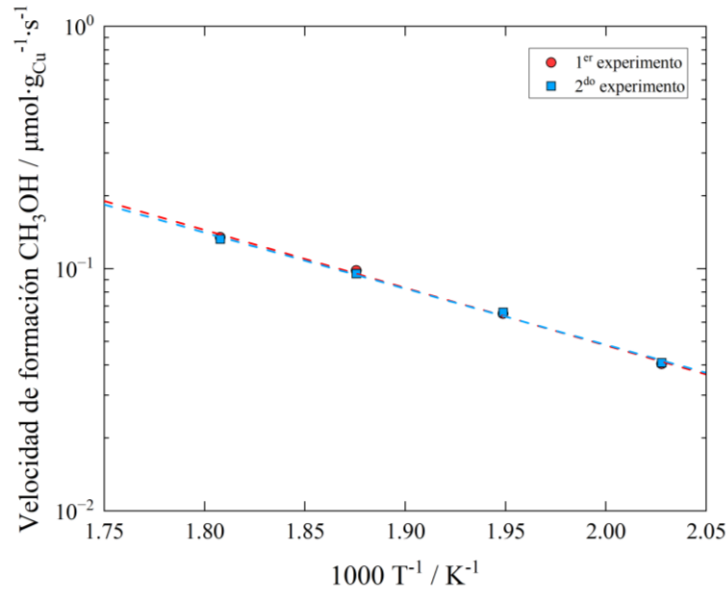


Figura 7.5. Gráfico de Arrhenius con las velocidades directas para el catalizador Cu₆CeO_x/TiO₂ hacia CH₃OH. P = 8 bar, 20 mL·min⁻¹, H₂:CO₂=3:1.

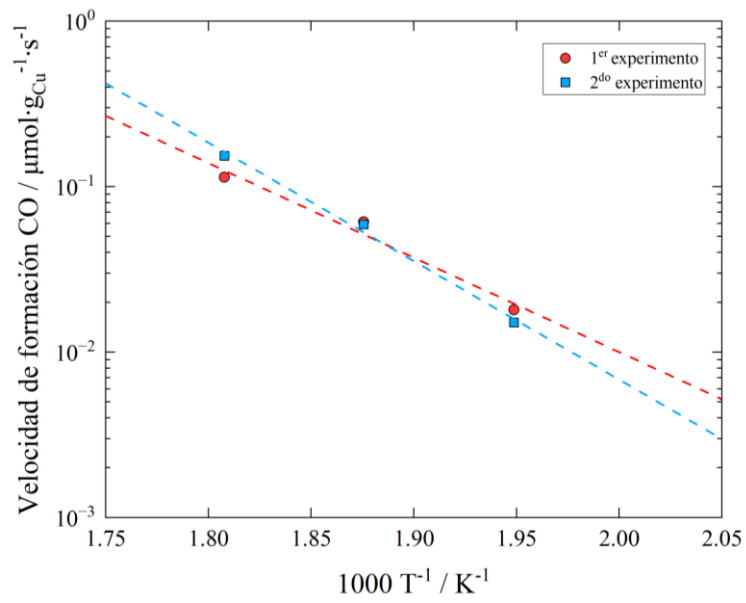


Figura 7.6. Gráfico de Arrhenius con las velocidades directas para el catalizador Cu₆CeO_x/TiO₂ hacia CO. P = 8 bar, 20 mL·min⁻¹, H₂:CO₂=3:1.

7.10 Comparación resultados catalizador Cu₆CeO_x/TiO₂

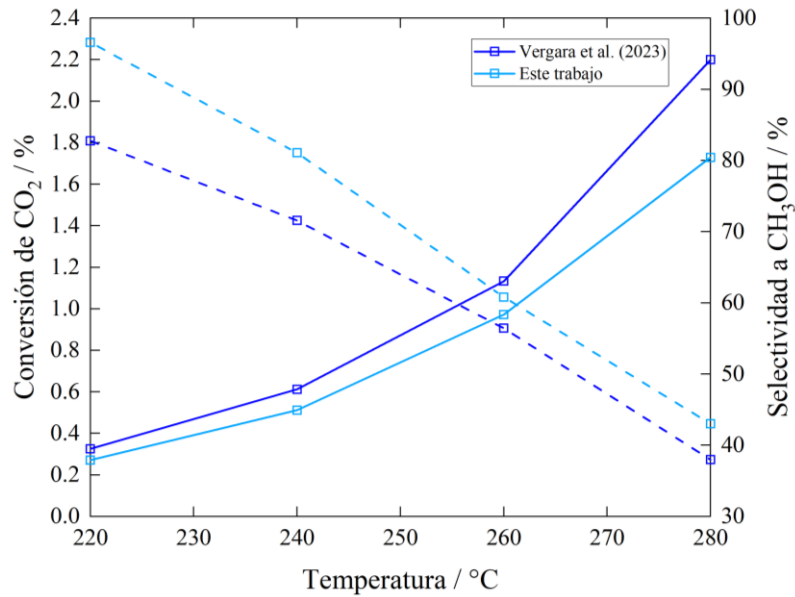


Figura 7.7. Conversión y selectividad hacia CH₃OH en función de la temperatura para Cu₆CeO_x/TiO₂. P = 8 bar, 20 mL·min⁻¹, H₂:CO₂=3:1.

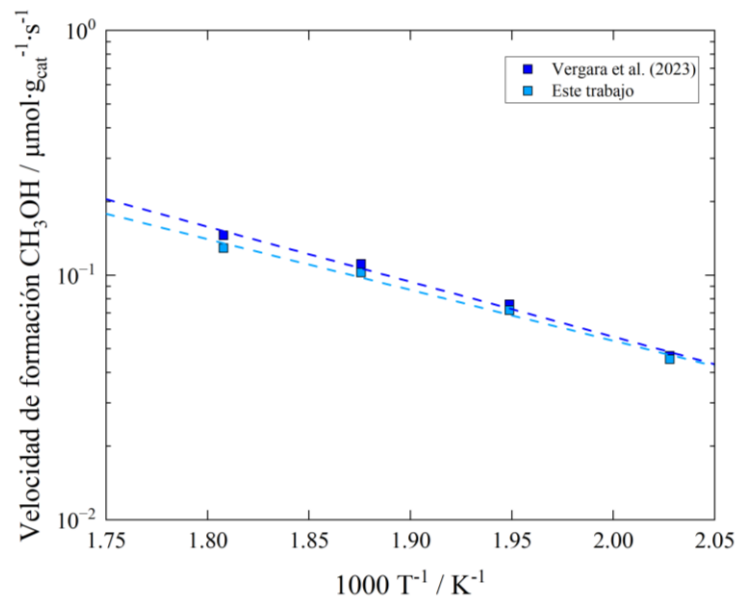


Figura 7.8. Gráfico de Arrhenius con las velocidades netas para el catalizador Cu₆CeO_x/TiO₂ hacia CH₃OH. P = 8 bar, 20 mL·min⁻¹, H₂:CO₂=3:1.

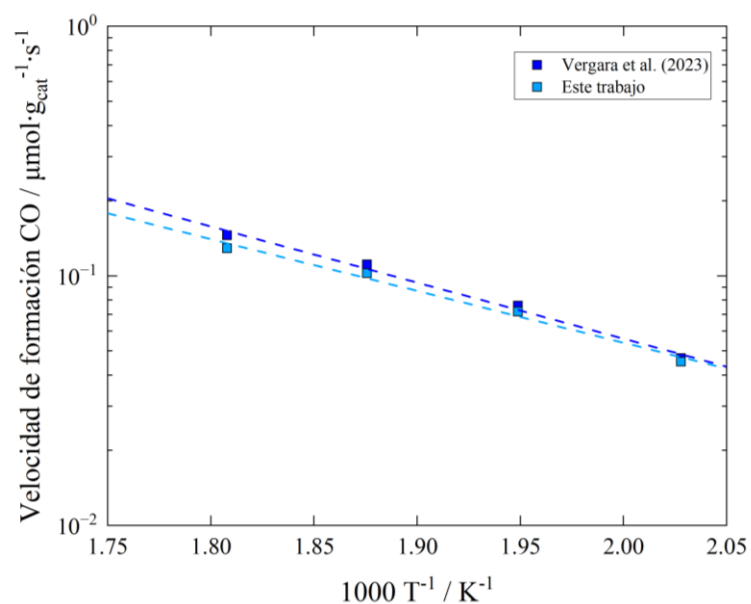


Figura 7.9. Gráfico de Arrhenius con las velocidades netas para el catalizador Cu₆CeO_x/TiO₂ hacia CO. P = 8 bar, 20 mL·min⁻¹, H₂:CO₂=3:1.

Tabla 7.6. Energías aparentes de reacción (kJ·mol⁻¹) obtenidas desde el ajuste para CH₃OH y CO para el catalizador Cu₆CeO_x/TiO₂.

	CH ₃ OH	CO
Vergara et al. (2023)	43	120
Este trabajo	40	137

7.11 Estados estacionarios

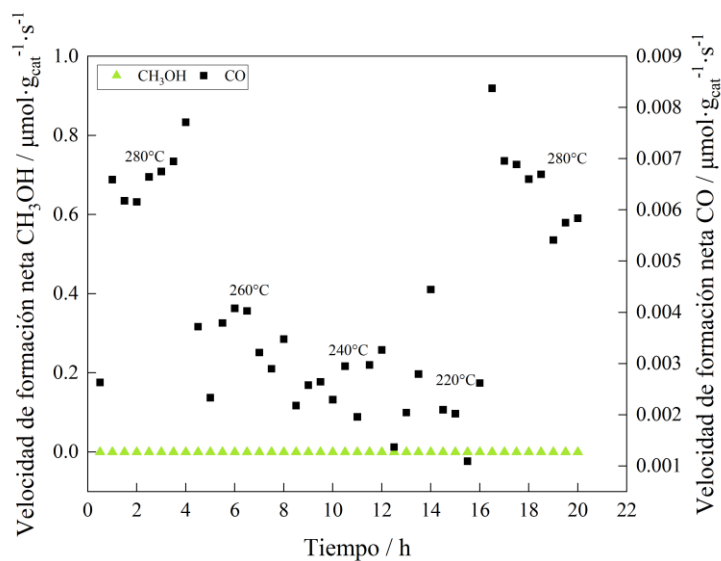


Figura 7.10. Velocidades netas de reacción en función del tiempo para $\text{Cu}_{0.1}\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$. $P = 8 \text{ bar}$, $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{H}_2:\text{CO}_2=3:1$.

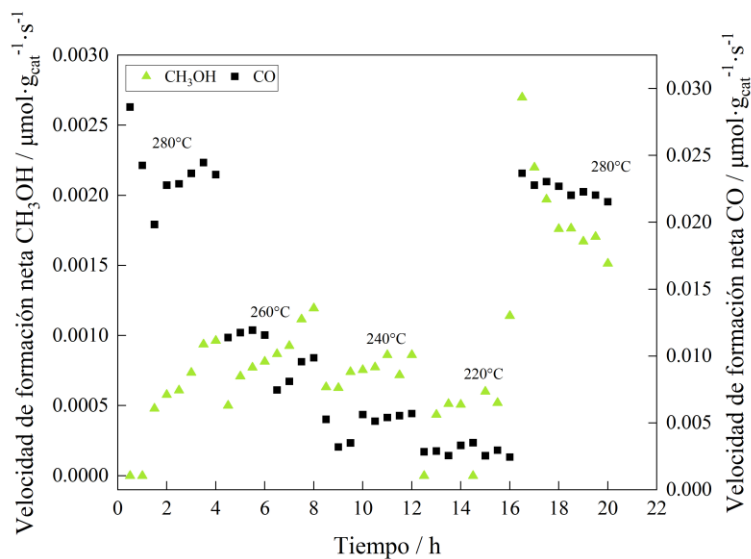


Figura 7.11. Velocidades netas de reacción en función del tiempo para $\text{Cu}_{0.5}\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$. $P = 8 \text{ bar}$, $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{H}_2:\text{CO}_2=3:1$.

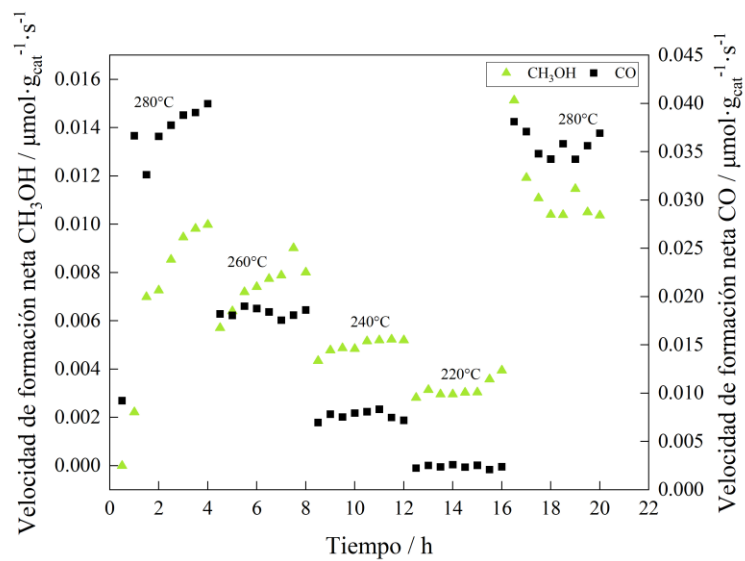


Figura 7.12. Velocidades netas de reacción en función del tiempo para $\text{Cu}_1\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$. $P = 8 \text{ bar}$, $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{H}_2:\text{CO}_2=3:1$.

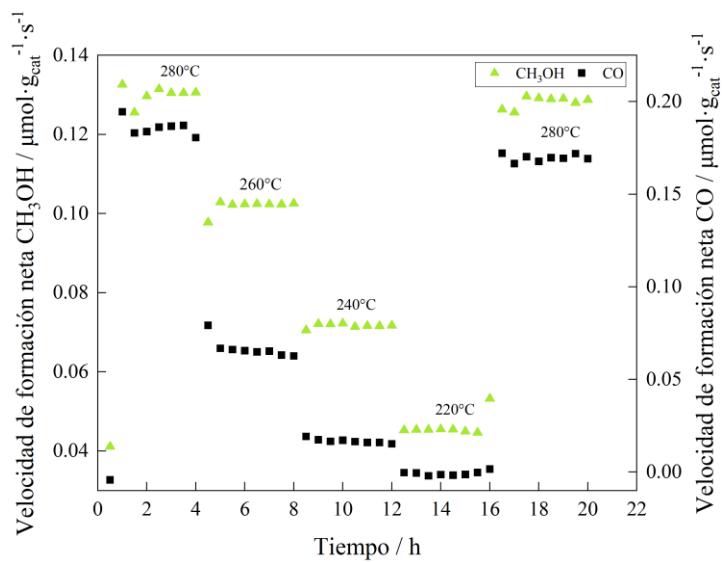


Figura 7.13. Velocidades netas de reacción en función del tiempo para $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$. $P = 8 \text{ bar}$, $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{H}_2:\text{CO}_2=3:1$.

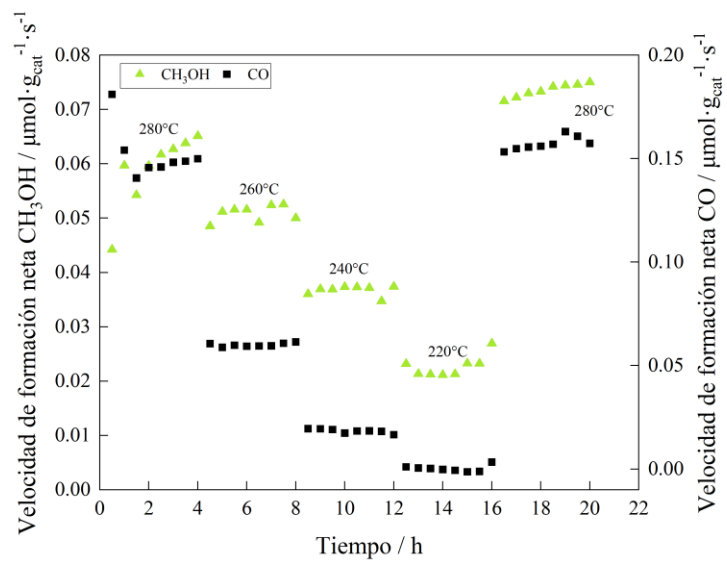


Figura 7.14. Velocidades netas de reacción en función del tiempo para $\text{Cu}_{10}\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$. $P = 8 \text{ bar}$, $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{H}_2:\text{CO}_2=3:1$.

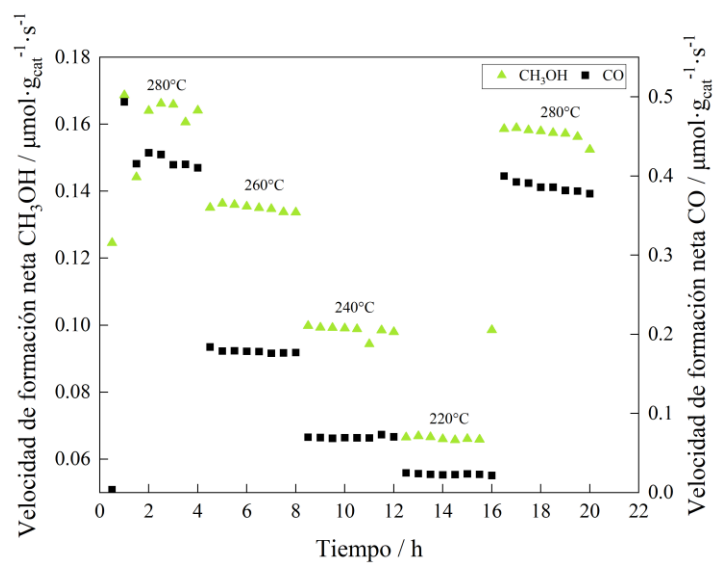


Figura 7.15. Velocidades netas de reacción en función del tiempo para $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-500^\circ\text{C}$. $P = 8 \text{ bar}$, $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{H}_2:\text{CO}_2=3:1$.

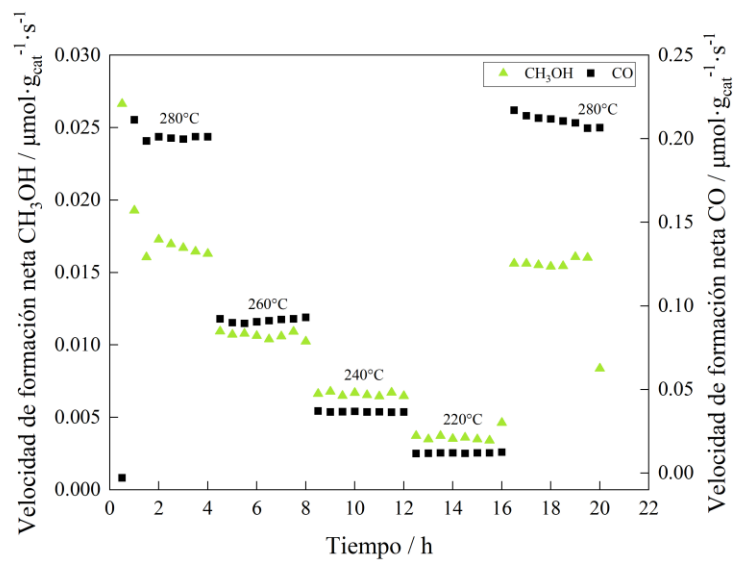


Figura 7.16. Velocidades netas de reacción en función del tiempo para $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-600^\circ\text{C}$. $P = 8 \text{ bar}$, $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{H}_2:\text{CO}_2=3:1$.

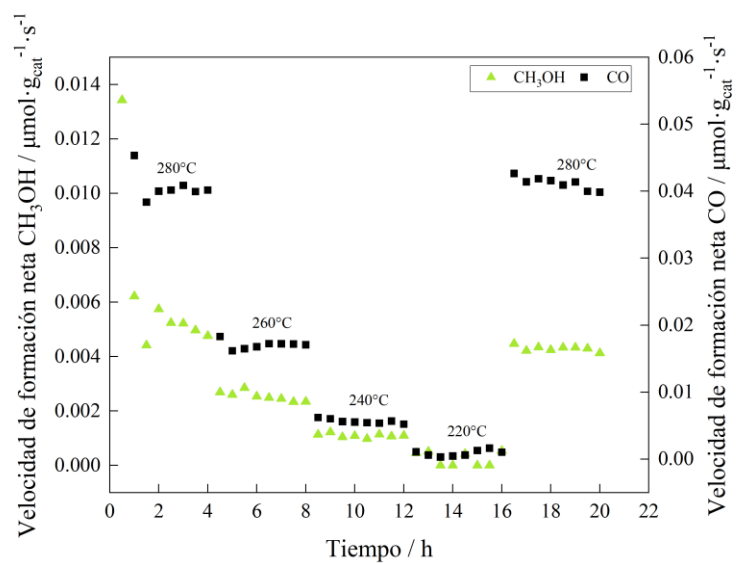


Figura 7.17. Velocidades netas de reacción en función del tiempo para $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}-700^\circ\text{C}$. $P = 8 \text{ bar}$, $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{H}_2:\text{CO}_2=3:1$.

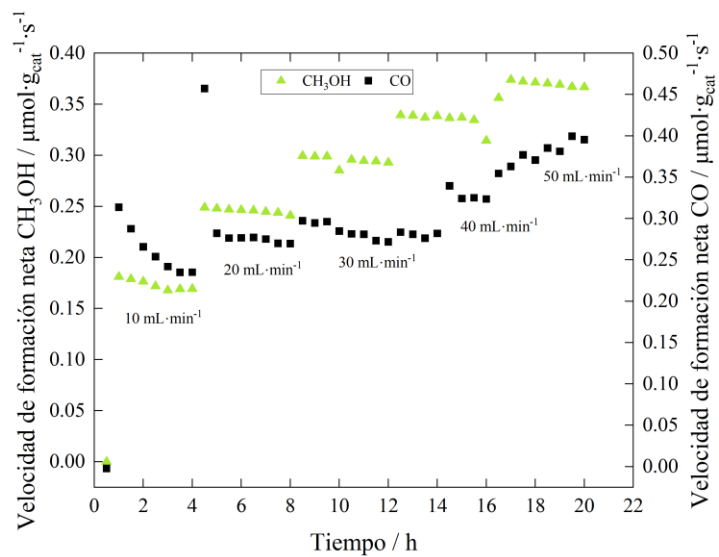


Figura 7.18. Velocidades netas de reacción en función del tiempo para $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ -500°C. P = 8 bar, T = 260°C, $\text{H}_2:\text{CO}_2=3:1$.

7.12 Resumen de resultados cinéticos

Tabla 7.7. Contantes de equilibrio para las reacciones a 8 bar, obtenidas a partir de correlaciones [24].

Temperatura (°C)	K_{eq,CH_3OH}	$K_{eq,CO}$	K_{eq,CH_4}
220	4.57E-05	7.01E-03	1.44E+08
240	2.63E-05	1.02E-02	2.73E+07
260	1.56E-05	1.44E-02	5.85E+06
280	9.6E-06	1.99E-02	1.39E+06

Tabla 7.8. Conversión de CO₂ y selectividad (%) obtenidas de los catalizadores a 220°C.

Catalizador	X	S_{CH_3OH}	S_{CO}	S_{CH_4}
Cu0.1CeO _x /TiO ₂	0.01	0.0	100	0.0
Cu0.5CeO _x /TiO ₂	0.02	14.2	85.8	0.0
Cu1CeO _x /TiO ₂	0.03	55.2	44.8	0.0
Cu6CeO _x /TiO ₂	0.27	96.6	3.4	0.0
Cu10CeO _x /TiO ₂	0.14	94.5	5.5	0.0
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -500°C	0.52	74.2	25.8	0.0
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -600°C	0.09	23.0	77.0	0.0
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -700°C	0.01	49.2	50.8	0.0

Tabla 7.9. Conversión de CO₂ y selectividad (%) obtenidas de los catalizadores a 240°C.

Catalizador	X	S_{CH_3OH}	S_{CO}	S_{CH_4}
Cu0.1CeO _x /TiO ₂	0.02	0.0	100	0.0
Cu0.5CeO _x /TiO ₂	0.04	12.3	84.9	2.8
Cu1CeO _x /TiO ₂	0.08	38.0	59.4	2.6
Cu6CeO _x /TiO ₂	0.51	81.1	18.9	0.0
Cu10CeO _x /TiO ₂	0.32	66.3	33.7	0.0
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -500°C	0.97	58.8	41.2	0.0
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -600°C	0.25	15.4	84.6	0.0
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -700°C	0.04	16.5	83.5	0.0

Tabla 7.10. Conversión de CO₂ y selectividad (%) obtenidas de los catalizadores a 260°C.

Catalizador	X	S_{CH_3OH}	S_{CO}	S_{CH_4}
Cu0.1CeO _x /TiO ₂	0.02	0.0	100	0.0
Cu0.5CeO _x /TiO ₂	0.07	6.8	89.6	3.7
Cu1CeO _x /TiO ₂	0.16	28.2	67.8	4.0
Cu6CeO _x /TiO ₂	0.97	60.8	39.0	0.2
Cu10CeO _x /TiO ₂	0.65	46.0	53.8	0.2
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -500°C	1.82	43.0	57.0	0.0
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -600°C	0.59	10.6	89.4	0.0
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -700°C	0.11	13.0	87.0	0.0

Tabla 7.11. Conversión de CO₂ y selectividad (%) obtenidas de los catalizadores a 280°C.

Catalizador	X	S_{CH_3OH}	S_{CO}	S_{CH_4}
Cu0.1CeO _x /TiO ₂	0.04	0.0	93.0	7.0
Cu0.5CeO _x /TiO ₂	0.15	6.7	87.6	5.7
Cu1CeO _x /TiO ₂	0.29	21.6	72.8	5.6
Cu6CeO _x /TiO ₂	1.73	43.0	56.8	0.2
Cu10CeO _x /TiO ₂	1.33	32.1	67.7	0.2
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -500°C	3.17	28.8	71.2	0.0
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -600°C	1.32	6.9	93.1	0.0
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -700°C	0.27	9.4	90.6	0.0

Tabla 7.12. Velocidades directas de reacción ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{Cu}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) y proximidades al equilibrio (%) de los catalizadores a 220°C.

Catalizador	r_{CH_3OH}	r_{CO}	r_{CH_4}	η_{CH_3OH}	η_{CO}	η_{CH_4}
Cu0.1CeO _x /TiO ₂	0.0	0.14830	0.0	0.0	0.0	0.0
Cu0.5CeO _x /TiO ₂	0.00676	0.04071	0.0	0.0	0.0	0.0
Cu1CeO _x /TiO ₂	0.01923	0.01561	0.0	0.0	0.0	0.0
Cu6CeO _x /TiO ₂	0.04079	0.00145	0.0	0.1	0.0	0.0
Cu10CeO _x /TiO ₂	0.01009	0.00058	0.0	0.0	0.0	0.0

Tabla 7.13. Velocidades directas de reacción ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) y proximidades al equilibrio (%) de los catalizadores a 220°C.

Catalizador	r_{CH_3OH}	r_{CO}	r_{CH_4}	η_{CH_3OH}	η_{CO}	η_{CH_4}
Cu6CeO _x /TiO ₂	0.04540	0.00161	0.0	0.1	0.0	0.0
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -500°C	0.06669	0.02315	0.0	0.4	0.0	0.0
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -600°C	0.00359	0.01202	0.0	0.0	0.0	0.0
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -700°C	0.00048	0.00050	0.0	0.0	0.0	0.0

Tabla 7.14. Velocidades directas de reacción ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{Cu}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) y proximidades al equilibrio (%) de los catalizadores a 240°C.

Catalizador	r_{CH_3OH}	r_{CO}	r_{CH_4}	η_{CH_3OH}	η_{CO}	η_{CH_4}
Cu0.1CeO _x /TiO ₂	0.0	0.18463	0.0	0.0	0.0	0.0
Cu0.5CeO _x /TiO ₂	0.01030	0.07135	0.00237	0.0	0.0	0.0
Cu1CeO _x /TiO ₂	0.03270	0.05113	0.00223	0.0	0.0	0.0
Cu6CeO _x /TiO ₂	0.06589	0.01506	0.0	2.0	0.1	0.0
Cu10CeO _x /TiO ₂	0.1680	0.00854	0.0	0.2	0.0	0.0

Tabla 7.15. Velocidades directas de reacción ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) y proximidades al equilibrio (%) de los catalizadores a 240°C.

Catalizador	$r_{\text{CH}_3\text{OH}}$	r_{CO}	r_{CH_4}	$\eta_{\text{CH}_3\text{OH}}$	η_{CO}	η_{CH_4}
Cu6CeO _x /TiO ₂	0.07334	0.01676	0.0	2.0	0.1	0.0
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -500°C	0.10096	0.069947	0.0	2.0	0.1	0.0
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -600°C	0.00668	0.03663	0.0	0.0	0.0	0.0
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -700°C	0.00113	0.00569	0.0	0.0	0.0	0.0

Tabla 7.16. Velocidades directas de reacción ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{Cu}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) y proximidades al equilibrio (%) de los catalizadores a 260°C.

Catalizador	$r_{\text{CH}_3\text{OH}}$	r_{CO}	r_{CH_4}	$\eta_{\text{CH}_3\text{OH}}$	η_{CO}	η_{CH_4}
Cu0.1CeO _x /TiO ₂	0.0	0.24468	0.0	0.0	0.0	0.0
Cu0.5CeO _x /TiO ₂	0.01109	0.14611	0.00596	0.0	0.0	0.0
Cu1CeO _x /TiO ₂	0.04921	0.11807	0.00699	0.0	0.0	0.0
Cu6CeO _x /TiO ₂	0.09534	0.05912	0.00026	3.4	0.1	0.0
Cu10CeO _x /TiO ₂	0.02362	0.02730	0.00009	1.1	0.1	0.0

Tabla 7.17. Velocidades directas de reacción ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) y proximidades al equilibrio (%) de los catalizadores a 260°C.

Catalizador	$r_{\text{CH}_3\text{OH}}$	r_{CO}	r_{CH_4}	$\eta_{\text{CH}_3\text{OH}}$	η_{CO}	η_{CH_4}
Cu6CeO _x /TiO ₂	0.10610	0.06579	0.00029	3.4	0.1	0.0
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -500°C	0.14801	0.18051	0.0	8.5	0.4	0.0
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -600°C	0.01079	0.09114	0.0	0.1	0.1	0.0
Cu6CeO _x /TiO _{2-x} -700°C	0.00255	0.01710	0.0	0.0	0.0	0.0

Tabla 7.18. Velocidades directas de reacción ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{Cu}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) y proximidades al equilibrio (%) de los catalizadores a 280°C.

Catalizador	$r_{\text{CH}_3\text{OH}}$	r_{CO}	r_{CH_4}	$\eta_{\text{CH}_3\text{OH}}$	η_{CO}	η_{CH_4}
Cu0.1CeO _x /TiO ₂	0.0	0.41352	0.03108	0.0	0.0	0.0
Cu0.5CeO _x /TiO ₂	0.02263	0.29763	0.01937	0.0	0.0	0.0
Cu1CeO _x /TiO ₂	0.06895	0.23193	0.01782	0.2	0.0	0.0
Cu6CeO _x /TiO ₂	0.13239	0.15335	0.00060	12.5	0.3	0.0
Cu10CeO _x /TiO ₂	0.03541	0.07071	0.00023	5.5	0.2	0.0

Tabla 7.19. Velocidades directas de reacción ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) y proximidades al equilibrio (%) de los catalizadores a 280°C.

Catalizador	$r_{\text{CH}_3\text{OH}}$	r_{CO}	r_{CH_4}	$\eta_{\text{CH}_3\text{OH}}$	η_{CO}	η_{CH_4}
$\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$	0.14734	0.17067	0.00067	12.5	0.3	0.0
$\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ -500°C	0.21973	0.39579	0.0	28.1	1.2	0.0
$\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ -600°C	0.01586	0.21218	0.0	1.2	0.3	0.0
$\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ -700°C	0.00433	0.04156	0.0	0.1	0.0	0.0

Tabla 7.20. Flujo ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) utilizado, tiempo de residencia ($\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{min}\cdot\text{mL}^{-1}$), conversión de CO_2 y selectividad (%) obtenidos del catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ -500°C a 260°C.

Flujo	Tiempo de residencia	X	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}$	S_{CO}
10	0.01001	2.51	40.0	60.0
20	0.00501	1.51	47.1	52.9
30	0.00334	1.13	50.7	49.3
40	0.00250	0.92	52.7	47.3
50	0.00200	0.87	49.5	50.5

Tabla 7.21. Velocidades directas de reacción ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) y proximidades al equilibrio (%) del catalizador $\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ -500°C a 260°C.

Flujo	$r_{\text{CH}_3\text{OH}}$	r_{CO}	$\eta_{\text{CH}_3\text{OH}}$	η_{CO}
10	0.20546	0.26419	15.1	0.9
20	0.26382	0.27823	6.4	0.3
30	0.30883	0.28966	3.8	0.1
40	0.34716	0.30352	2.7	0.1
50	0.37989	0.37891	2.2	0.1

Tabla 7.22. TOF de CH_3OH (s^{-1}) calculado a partir de las velocidades directas de reacción de los catalizadores a las temperaturas de reacción.

Catalizador	220°C	240°C	260°C	280°C
$\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$	1.88E-04	3.04E-4	4.40E-04	6.12E-4
$\text{Cu}_{10}\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$	8.90E-05	1.48E-04	2.08E-04	3.13E-04
$\text{Cu}_6\text{CeO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ -500°C	2.88E-4	4.36E-4	6.39E-4	9.49E-4

Tabla 7.23. TOF de CO (s^{-1}) calculado a partir de las velocidades directas de reacción de los catalizadores a las temperaturas de reacción.

Catalizador	220°C	240°C	260°C	280°C
Cu ₆ CeO _x /TiO ₂	6.69E-06	6.96E-05	2.73E-04	7.08E-04
Cu ₁₀ CeO _x /TiO ₂	5.14E-05	7.53E-05	2.41E-04	6.24E-04
Cu ₆ CeO _x /TiO _{2-x} -500°C	9.99E-05	3.00E-04	7.79E-04	1.71E-03

7.13 Figuras

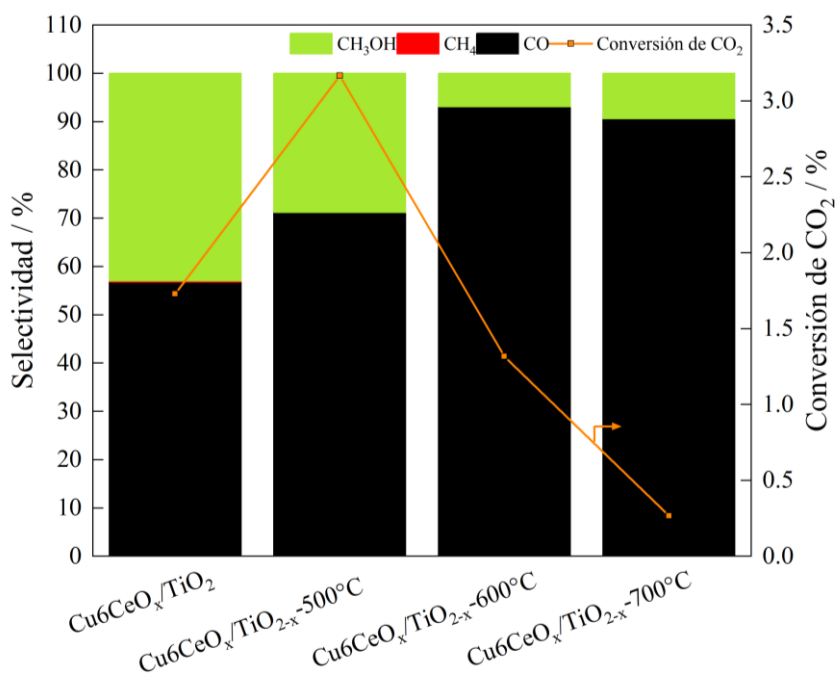


Figura 7.19. Distribución de los productos de los catalizadores con soporte reducido a 280°C. P=8 bar, 20 mL·min⁻¹, H₂:CO₂=3:1.

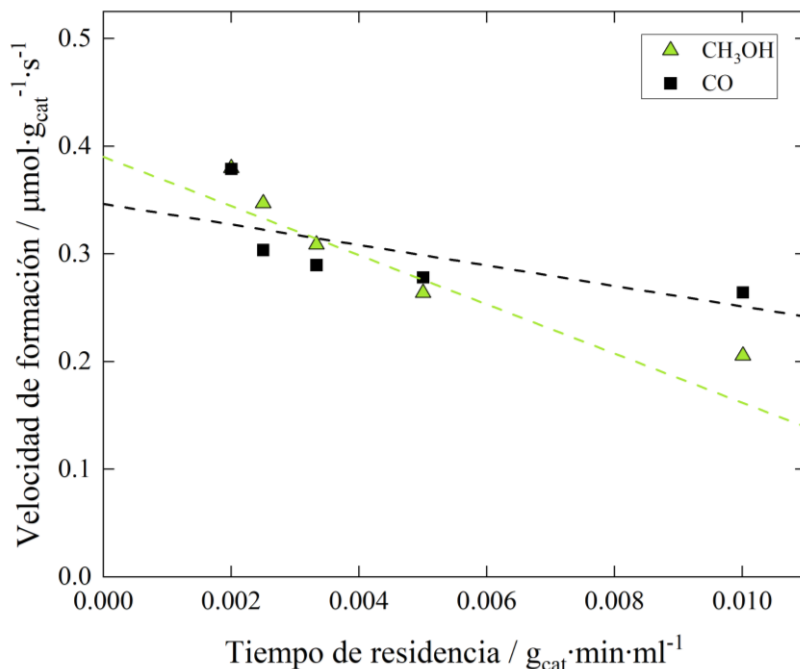


Figura 7.20. Velocidad de formación de CH_3OH y CO en función del tiempo de residencia para el catalizador Cu_6CeO_x/TiO_{2-x} -500°C. P=8 bar, T=260°C, $H_2:CO_2=3:1$.

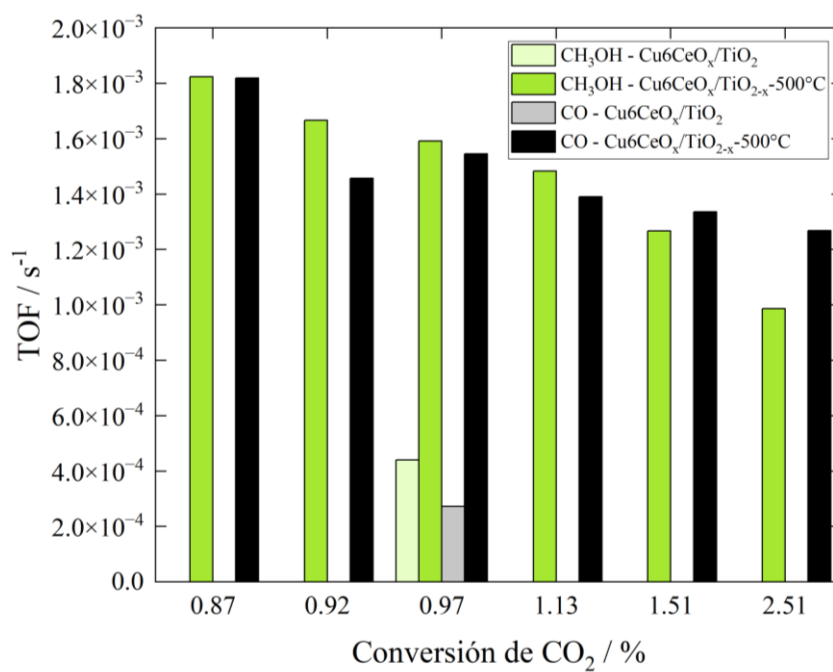


Figura 7.21. TOF hacia CH_3OH y CO en función de la conversión de los catalizadores Cu_6CeO_x/TiO_2 y Cu_6CeO_x/TiO_{2-x} -500°C. P=8 bar, T=260°C, $H_2:CO_2=3:1$.