



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**MODELACIÓN CINÉTICA DE LA HIDROGENACIÓN DE CO₂ PARA
PRODUCIR METANO O METANOL**

POR

Francisca Daniela Santander Contreras

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

Profesor Guía

Romel Jiménez

Profesora Comisión

Ximena García

Profesor Supervisor

Francisco Villagra

Marzo 2025

Concepción (Chile)

© 2025 Francisca Daniela Santander Contreras

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

Sumario

La hidrogenación de CO_2 representa una vía prometedora para convertir el CO_2 en productos químicos de alto valor agregado mediante procesos catalíticos, donde es necesario el conocimiento de las rutas de reacción que permita un diseño racional de catalizadores. Este trabajo aborda la modelación cinética de la hidrogenación de CO_2 para la producción de metano y metanol.

Se emplearon catalizadores de 0.5% y 10% peso Ni soportados en SiO_2 y ZrO_2 para la metanación de CO_2 y catalizadores con 6 y 8 átomos de In por nm^2 soportados en SiO_2 y ZrO_2 , respectivamente, evaluando sus desempeños en reacciones de hidrogenación de CO_2 , para producir metanol. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo con condiciones controladas de temperatura, presión y tiempos de residencia, bajo estricto régimen cinético.

Para cada sistema catalítico, se evaluó el efecto del tiempo de residencia evidenciando que los productos (H_2O y CO) afectan la cinética y la cobertura de especies en la superficie catalítica, lo que debe ser considerada en el análisis y la modelación. Adicionalmente, se estudió el efecto de las presiones parciales de los reactivos y productos sobre la velocidad de reacción, permitió el entendimiento de la cinética y mecanismo de reacción. Las velocidades de formación de CH_4 y CH_3OH mostraron dependencias positivas con las presiones de H_2 y CO_2 , mientras que las presiones de los productos como agua y/o CO impactaron negativamente.

La ruta de formación de metano sobre Ni involucra la formación de CO^* como intermediario, siendo la adición de H^* su etapa cinéticamente relevante. El catalizador de Ni soportado en ZrO_2 evidenció al formiato bidentado como especie espectadora abundante en superficie, la cual se debe considerar en el balance de sitios del modelo cinético del tipo L-H. Para la reacción de hidrogenación de CO_2 a metanol se propone que sigue la ruta que involucra la formación de formiatos monodentado cuando el In_2O_3 se soporta en SiO_2 , mientras que sobre ZrO_2 se confirmó la presencia de formiato bidentado. Por su parte, se confirmó que el paso limitante del mecanismo sobre $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ es la descomposición formiato bidentado, mientras que sobre ZrO_2 es la tercera adición de H^* .

El ajuste de la data cinética para la metanación de CO_2 considerando tanto reactor integral como diferencial entregó valores similares para los parámetros de los modelos cinéticos. Sin embargo, para la formación de metanol, donde se evidenció un efecto pronunciado del agua sobre la cinética, se pudo apreciar una mejora en el ajuste de los datos y un cambio en los parámetros cinéticos al modelar el reactor como flujo-pistón, indicando la necesidad de utilizar dicho modelo en caso de inhibiciones relevantes por los productos.

Abstract

The hydrogenation of CO₂ represents a promising pathway to convert CO₂ into high-value-added chemicals through catalytic processes, where understanding reaction pathways is essential for the rational design of catalysts. This study addresses the kinetic modeling of CO₂ hydrogenation to produce methane and methanol.

Catalysts containing 0.5 wt% and 10 wt% Ni supported on SiO₂ and ZrO₂ were used for CO₂ methanation, while catalysts with 6 and 8 In atoms per nm² supported on SiO₂ and ZrO₂, respectively, were evaluated for CO₂ hydrogenation to methanol. The experiments were conducted in a fixed-bed reactor under controlled conditions of temperature, pressure, and residence time, ensuring a strict kinetic regime.

For each catalytic system, the effect of residence time was evaluated, revealing that products (H₂O and CO) influence the kinetics and surface species coverage on the catalyst, which must be considered in both analysis and modeling. Additionally, the effect of the partial pressures of reactants and products on the reaction rate was studied, providing insights into the reaction kinetics and mechanism. The formation rates of CH₄ and CH₃OH showed positive dependencies on H₂ and CO₂ pressures, while product pressures, such as water and/or CO, had a negative impact.

The methane formation pathway on Ni involves the formation of CO* as an intermediate, with H* addition being the kinetically relevant step. The Ni catalyst supported on ZrO₂ exhibited bidentate formate as an abundant spectator species on the surface, which must be considered in the site balance of the L-H type kinetic model. For CO₂ hydrogenation to methanol, the proposed pathway involves the formation of monodentate formates when In₂O₃ is supported on SiO₂, whereas on ZrO₂, the presence of bidentate formate was confirmed. Furthermore, the rate-limiting step for the mechanism on In₂O₃/SiO₂ was identified as bidentate formate decomposition, while on ZrO₂, it was the third H* addition.

The kinetic data fitting for CO₂ methanation, considering both integral and differential reactor models, yielded similar values for the kinetic model parameters. However, for methanol formation, where a pronounced effect of water on kinetics was observed, an improvement in data fitting and a change in kinetic parameters were noted when modeling the reactor as a plug-flow system. This indicates the necessity of using this model in cases where significant product inhibition occurs.

Índice

1. Introducción.....	1
2. Objetivos.....	5
2.1 Objetivos generales	5
2.2 Objetivos específicos.....	5
3. Materiales y Métodos	5
3.1 Ensayos catalíticos.....	5
4. Resultados y discusión	9
4.1 Reacción de hidrogenación de CO ₂ a metano.	9
4.1.1 Efecto de la sensibilidad estructural del catalizador sobre actividad y selectividad	9
4.1.2 Efecto del tiempo de residencia en la formación de metano	10
4.1.3 Efecto de las presiones parciales de los reactivos sobre la velocidad de formación de metano	13
4.1.4 Mecanismo de reacción de la hidrogenación de CO ₂ en Ni/ZrO ₂	14
4.1.5 Consideración Reactor Integral	18
4.2 Reacción de hidrogenación de CO ₂ a metanol.	19
4.2.1 Efecto del tiempo de residencia	19
4.2.2 Efecto de las presiones parciales de los reactivos sobre la velocidad de formación de metanol	22
4.2.3 Mecanismo de reacción de la hidrogenación de CO ₂ en In ₂ O ₃ /ZrO ₂	25
4.2.4 Mecanismo de reacción de la hidrogenación de CO ₂ en In ₂ O ₃ /SiO ₂	27
4.2.5 Consideración Reactor Integral	29
5. Conclusiones.....	31
Referencias	32
Anexos.....	34
A.1 Gráficos y tablas.....	34
A.2 Cálculos de limitaciones.....	36
A.3 Mecanismos de reacción y modelos cinéticos.....	45
A.4 Códigos MATLAB	51

Índice de tablas

Tabla 4.1. Órdenes de reacción aparente de las velocidades de formación de CH_4 en P_{H_2} (a 1 kPa CO_2) y P_{CO_2} (a 25 kPa H_2) a 200–280 °C.....	14
Tabla 4.2. Parámetros cinéticos considerando reactor diferencial e integral para formación de metano.....	18
Tabla 4.3. Órdenes de reacción aparente de las velocidades de formación de CH_3OH y $\text{CO}_{(\text{g})}$ en $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{CO} , P_{H_2} y P_{CO_2} a 280°C.....	20
Tabla 4.4. Parámetros cinéticos considerando reactor diferencial e integral para formación de metanol.....	30
Tabla A.1. Energía de activación aparente para la formación de metano.....	34
Tabla A. 2. Tabla Estequiométrica para la producción de metano y metanol.....	37
Tabla A.3. Entalpías estándar y energía de Gibbs de formación a 298.15 K.....	43
Tabla A. 4. Constantes para la obtención de la capacidad calorífica.....	43
Tabla A. 5. Constantes de equilibrio para la formación de CO , CH_3OH y CH_4 a las temperaturas de estudio.....	44
Tabla A.6. Resultados cercanía al equilibrio.....	44

Índice de figuras

Figura 3.1. Esquema del proceso de hidrogenación de CO_2 a metano o metanol.....	5
Figura 4.1. Efecto del tamaño de partícula en TOF para la formación de metano y $\text{CO}(\text{g})$ a 2kPa de CO_2 y 25 kPa H_2 , 280 °C y 101 kPa (Balance con N_2). En el catalizador (a) Ni/ZrO_2 (b) Ni/SiO_2 [22].....	10
Figura 4.2. Velocidad de formación de metano y CO con respecto al tiempo de residencia a 1kPa de CO_2 y 25 kPa H_2 , 250 °C y 101 kPa (Balance con N_2). En el catalizador (a) 0.5% Ni/ZrO_2 (b) 10% Ni/ZrO_2	10
Figura 4.3. Velocidad de formación de metano (eje izq.) y presiones de H_2O y CO (eje der.) con respecto al tiempo de residencia a 1kPa de CO_2 y 25 kPa H_2 , 250 °C y 101 kPa (Balance con N_2). En el catalizador (a) 0.5% Ni/ZrO_2 (b) 10% Ni/ZrO_2	11
Figura 4.4. Velocidad de formación de metano con respecto a presiones parciales de H_2O a 1kPa de CO_2 y 25 kPa H_2 , 250 °C y presión atmosférica (Balance con N_2). En el catalizador (a) 0.5% Ni/ZrO_2 (b) 10% Ni/ZrO_2	11
Figura 4.5. Razón de velocidad de formación de metano sobre CO con respecto al tiempo de residencia a 1kPa de CO_2 y 25 kPa H_2 , 250 °C y presión atmosférica (Balance con N_2). En el catalizador (a) 0.5% Ni/ZrO_2 (b) 10% Ni/ZrO_2	12
Figura 4.6. Velocidad de formación de metano con respecto a la presión parcial de H_2 , manteniendo constante la presión de CO_2 a 1 kPa (Balance con N_2). En el catalizador (a) 0.5% Ni/ZrO_2 (b) 10% Ni/ZrO_2 . La línea punteada es solo para mostrar la tendencia.....	13
Figura 4.7. Velocidad de formación de metano con respecto a la presión parcial de CO_2 , manteniendo constante la presión de H_2 a 25 kPa (Balance con N_2). En el catalizador (a) 0.5% Ni/ZrO_2 (b) 10% Ni/ZrO_2 . La línea punteada es solo para mostrar la tendencia.....	13
Figura 4.8. Parity Plots para la ecuación 4.1 de velocidad de formación de metano mediante hidrogenación de CO_2 para los catalizadores (a) 0.5% Ni/ZrO_2 (b) 10% Ni/ZrO_2 entre 200-280 °C, 0.25-12 kPa CO_2 , 5-50 H_2 , N_2 balanceado.....	16
Figura 4.9. Rangos estimados de cobertura de las especies quimisorbidas que predominan en la superficie y los sitios vacíos (V) para los catalizadores (a) 0.5% Ni/ZrO_2 (b) 10% Ni/ZrO_2 entre 200-280 °C, 0.25-12 kPa CO_2 , 5-50 H_2 , N_2 balanceado.....	17
Figura 4.10. Parity Plots asumiendo reactor integral para la ecuación 4.4 de velocidad de formación de metano propuesta mediante hidrogenación de CO_2 para el catalizadores 10% Ni/ZrO_2 a 250 °C, 0.25-12 kPa CO_2 , 5-50 H_2 , N_2 balanceado.....	18
Figura 4.11. Velocidad de formación de metanol y $\text{CO}(\text{g})$ con respecto al tiempo de residencia a 280 °C y presión manométrica de 8 y 16 bar respectivamente (Balance con N_2). En el catalizador (a) 6 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (b) 8 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	19
Figura 4.12. Velocidad de formación de metanol y $\text{CO}(\text{g})$ con respecto a presiones parciales de (a) H_2O y (b) CO a 280 °C y presión manométrica de 800 kPa (Balance con N_2) en el catalizador 6 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	20
Figura 4.13. Velocidad de formación de metanol y $\text{CO}(\text{g})$ con respecto a presiones parciales de (a) H_2O y (b) CO a 280 °C y presión manométrica de 1600 kPa (Balance con N_2) en el catalizador 8 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	20
Figura 4.14. Velocidad de formación de metanol al co-alimentar CO durante la hidrogenación de CO_2 8 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ a 280 °C y presión manométrica de 1600 kPa.....	21
Figura 4.15. Razón de velocidad de formación de metano sobre CO con respecto al tiempo de residencia en el catalizador (a) 6 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (b) 8 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	21

Figura 4.16. Velocidad de formación de metanol y $CO_{(g)}$ con respecto a (a) P_{H_2} con P_{CO_2} constante a 80 kPa y (b) P_{CO_2} con P_{H_2} constante a 590 kPa, para el catalizador 6 In_2O_3/SiO_2 a 280°C y 800 kPa total (N_2 balanceado)	22
Figura 4.17. Velocidad de formación de metanol y $CO_{(g)}$ con respecto a (a) P_{H_2} con P_{CO_2} constante a 680 kPa y (b) P_{CO_2} con P_{H_2} constante a 610 kPa, para el catalizador 8 In_2O_3/ZrO_2 a 280°C y 1600 kPa total (N_2 balanceado).	23
Figura 4.18. Parity Plots para la ecuación de velocidad de formación de (a) metanol y (b) $CO_{(g)}$ propuesta mediante hidrogenación de CO_2 para 8 In_2O_3/ZrO_2 a 280 °C y 1600 kPa, 180-980 kPa CO_2 , 260-1350 kPa H_2 , N_2 balanceado...26	
Figura 4.19. Parity Plots para la ecuación de velocidad de formación de (a) metanol y (b) $CO_{(g)}$ propuesta mediante hidrogenación de CO_2 para 6 In_2O_3/SiO_2 a 280 °C y 800 kPa, 80-210 kPa CO_2 , 500-720 kPa H_2 , N_2 balanceado.	29
Figura 4.20. Parity Plots asumiendo reactor integral para las ecuaciones 4.5 y 4.10 de velocidad de formación de metanol mediante hidrogenación de CO_2 para (a) 6 In_2O_3/SiO_2 y (b) 8 In_2O_3/ZrO_2 , respectivamente.	30
Figura A.1. Mediciones Operando de transmisión en Infrarrojo para la reacción de metanación de CO_2 a 195°C.....	34
Figura A.2. Gráficos para obtener la energía de activación aparente para la hidrogenación de CO_2 para los catalizadores (a) 0.5%Ni/ ZrO_2 (b) 10%Ni/ ZrO_2 entre 200-280 °C, 1 kPa CO_2 , 25 kPa H_2 , N_2 balanceado.	34
Figura A.3. Conversiones obtenidas para la metanación de CO_2 para los catalizadores a) 0.5%Ni/ ZrO_2 b) 10%Ni/ ZrO_2 entre 200-280 °C, 0.25-12 kPa CO_2 , 5-50 H_2 , N_2 balanceado.	35
Figura A. 4. Conversión en a) 6 In_2O_3/SiO_2 b) 8 In_2O_3/ZrO_2 a diferentes condiciones de operación a 280°C.....	35
Figura A. 5. Selectividad en a) 6 In_2O_3/SiO_2 b) 8 In_2O_3/ZrO_2 a diferentes condiciones de operación a 280°C.....	35
Figura A. 6. Parity Plot para la ecuación 4.1 en función de CO_2 para el catalizador 10% Ni/ ZrO_2 a diferentes condiciones de operación.....	36
Figura A. 7. Parity Plot para la ecuación 4.1 considerando OH^* para el balance de sitios para los catalizadores a) 0.5%Ni/ ZrO_2 b) 10%Ni/ ZrO_2 entre 200-280 °C, 0.25-12 kPa CO_2 , 5-50 H_2 , N_2 balanceado.	36

Nomenclatura

Símbolo	Descripción	Unidad
A	Factor pre exponencial	–
A_t	Área transversal	cm^2
C_S	Concentración en la superficie	$mol\ m^3$
C_{AB}	Concentración en la superficie	$mol\ m^3$
C_p	Capacidad calorífica	$kJ\ mol^{-1}K^{-1}$
d_p	Diámetro medio de partícula	nm
D	Dispersión metálica	–
D_{eff}	Difusividad efectiva	cm^2s^{-1}
D_{Kn}	Difusividad de Knudsen	cm^2s^{-1}
D_p	Diámetro medio de poro	nm
E_{ap}	Energía de activación aparente	$kJ\ mol^{-1}$
F	Flujo volumétrico	$m^3\ min^{-1}$
h	Coefficiente de transferencia de calor	$kJ\ m^{-2}s^{-1}K^{-1}$
ΔHr	Entalpía de reacción	$kJ\ mol^{-1}$
ΔG	Entalpía libre de Gibbs	$kJ\ mol^{-1}$
K	Factor de forma	–
k_b	Constante de Boltzmann	$erg\ K^{-1}$
K_{eq}	Constante de equilibrio	–
k_c	Coefficiente de transferencia de masa	$m\ s^{-1}$
k_f	Conductividad térmica	$kJ\ kg^{-1}K^{-1}$
m	Masa molar de la especie molecular	$g\ amu^{-1}$
m_{cat}	Masa de catalizador	g
MR	Número de Mears	–
n	Orden de reacción	–
\dot{n}	Flujo molar	$mol\ min^{-1}$
Nu	Numero de Nusselt	–
N_{W-P}	Numero de Weisz–Prater	–
P	Presión del sistema	atm

P_i	Presión parcial del compuesto i	kPa
PM	Peso molecular	$g\ mol^{-1}$
Pr	Número de Prandtl	—
R	Constante universal de los gases ideales	$atm\ cm^3\ mol^{-1}\ K^{-1}$
Re	Número de Reynolds	—
R_p	Radio de partícula de catalizador	cm
Q	Cociente de reacción	—
r_i	Velocidad de formación del producto i	$mol\ min^{-1}\ gcat^{-1}$
Sc	Número de Schmidt	—
Sh	Número de Sherwood	—
S_i	Selectividad del compuesto i	—
T	Temperatura del sistema	K
T_b	Temperatura en el seno del fluido	K
TOF	Turnover frequency	min^{-1}
\bar{v}	Velocidad media del gas	$cm\ s^{-1}$
v_j	Coefficiente estequiométrico de la reacción	—
u	Velocidad en el tubo	$cm\ s^{-1}$
X	Conversión del reactante	—
y	Fracción molar	—

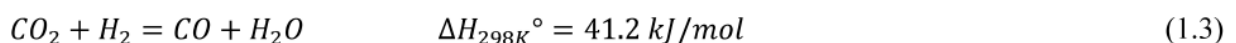
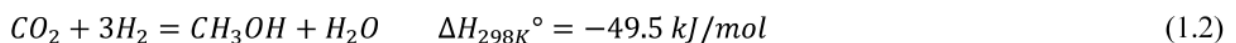
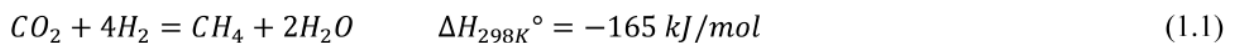
Letras griegas

Símbolo	Descripción	Unidad
α	Parámetro cinético	—
β	Parámetro cinético	—
δ	Parámetro cinético	—
η	Aproximación al equilibrio	—
μ	Viscosidad dinámica	$Pa\ s^{-1}$
ξ	Grado de avance	—
ρ	Densidad	$kg\ m^3$
\emptyset	Porosidad	—

1. Introducción

En las últimas décadas, la huella de CO₂ ha sido un tema de considerable atención debido a sus efectos adversos sobre el medio ambiente. Para abordar este problema, se han desarrollado diversas metodologías centradas en reducir las emisiones de carbono y disminuir el impacto del cambio climático. Una de ellas es la captura y almacenamiento de carbono (CAC) cuyo objetivo es confinar el CO₂ de las emisiones de gases de combustión y almacenarlo en repositorios adecuados y seguros. Sin embargo, este método enfrenta desafíos significativos, como la dificultad de encontrar lugares de almacenamiento confiables y los altos costos financieros y sociales asociados [1]. Por otra parte, el proceso de captura y utilización de carbono (CCU) es una alternativa prometedora en la industria química, ya que no sólo captura el CO₂, sino que lo transforma en sustancias de mayor valor agregado [2]. El uso del CO₂ presenta una dificultad importante, ya que es una molécula muy estable y no reacciona fácilmente, superar este reto exige la creación y utilización de catalizadores con alta actividad y selectividad para su conversión en los productos deseados [3].

Entre muchos procesos de conversión, la hidrogenación de CO₂ ha recibido una atención generalizada, ya que este proceso permitiría sintetizar una gran variedad de productos químicos útiles de alto valor agregado, entre ellos, CH₄, metanol, etanol, alquenos inferiores, CO, hidrocarburos superiores y aromáticos [4]. Considerando la termodinámica, las condiciones de reacción y los materiales utilizados, es posible que ocurra una gran variedad de reacciones de manera simultánea durante el proceso de hidrogenación de CO₂, entre ellas la reacción de metanación (Ecuación 1.1), la reacción de síntesis de metanol (Ecuación 1.2), la reacción reverse water-gas shift (RWGS, Ecuación 1.3), entre otras [4].



La metanación de CO₂ es una reacción química en la que el dióxido de carbono (CO₂) se convierte en metano (CH₄) mediante la adición de hidrógeno (H₂). Tradicionalmente, se han usado catalizadores a base de Ni debido a su estabilidad, alta actividad y selectividad a CH₄; sin embargo, el Co, Ru, Rh también han sido investigados a nivel mundial [5]. Con base en la termodinámica de la reacción, las bajas temperatura y las altas presiones son beneficiosas para asegurar altos rendimientos a metano. Los procesos industriales reales operan en un rango de temperatura de 180–450 °C, donde la

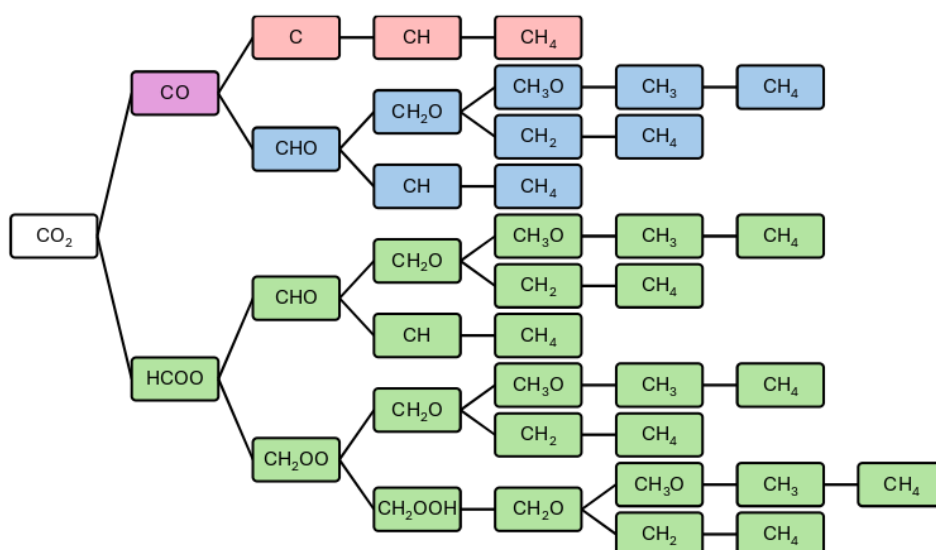
reacción RWGS (Ecuación 1.3) también puede ocurrir simultáneamente [6]. Dos parámetros que se deben considerar en esta reacción catalítica corresponden a la actividad y selectividad hacia el CH_4 . Se ha reportado en la literatura que la actividad es inhibida por altas presiones de CO [5]. Respecto a la selectividad a CH_4 , esta depende principalmente de las propiedades estructurales de los catalizadores, condiciones de reacción y razón de gases en la alimentación [5].

Por otro lado, la reacción de síntesis de metanol (Ecuación 1.2) también es favorable a baja temperatura y alta presión. Aunque el níquel no es el catalizador más común para la síntesis de metanol, donde los materiales basados en Cu son los ampliamente estudiados, donde el uso de ZrO_2 como soporte han evidenciado que mejora su conversión [7]. La reacción reverse water gas shift, (RWGS (Ecuación 1.3) es la principal reacción secundaria que afecta la selectividad a metano o metanol, especialmente a altas conversiones de CO_2 [8].

Para mejorar el rendimiento catalítico, se han realizado diversos estudios que modifican los catalizadores, variando el soporte, adicionando promotor, cambiando la carga, el tamaño de partícula y la morfología de los metales activos [9, 10]. En este sentido para dissociar el tamaño y el efecto de las cargas de soporte/metal en el síntesis de metano, Wang et al. (2021), investigaron el efecto del tamaño de partícula de Ni en el rendimiento de Ni/SiO_2 bajo una carga fija del elemento activo, y encontraron que un tamaño pequeño puede promover el rendimiento catalítico [10], este efecto contrasta con lo reportado en los catalizadores de Ni/ZrO_2 , en donde las partículas de metal Ni con diámetros relativamente mayores fueron más efectivas para elevar la actividad catalítica de la reacción [11]. También se ha encontrado que podría existir una fuerte interacción entre el óxido de metal y el Ni , como se ha observado en un soporte reducible como es el CeO_2 , el cual mostró que mejora la activación de CO_2 y su conversión a metano, comparadas con los resultados observados utilizando TiO_2 y SiO_2 [12]. De esta manera se ha evidenciado que los soportes juegan un papel importante en los mecanismos de reacción. Una gran cantidad de estudios en materiales catalíticos de metales soportados para la hidrogenación de CO_2 , como Ni , Rh y Cu , utilizan ZrO_2 como soporte debido a su mayor estabilidad, cierto grado de reducibilidad y sitios básicos preferibles que pueden afectar los mecanismos de reacción de adsorción de CO_2 [13, 14]. Por ejemplo, Solis-García et al. (2022), mostraron la formación de bicarbonato (HCO_3) durante la activación de CO_2 en Rh/ZrO_2 utilizando espectroscopia infrarroja (IR) [13]. Jia et al. (2019), demostraron que la alta dispersión de Ni y la interacción metal-soporte entre Ni y ZrO_2 mejoran la adsorción y activación de CO_2 [14]. En este sentido, se ha demostrado que el ZrO_2 es un soporte con un rendimiento catalítico mejorado en comparación con otros sistemas, como el Al_2O_3 , el In_2O_3 y el CeO_2 [15].

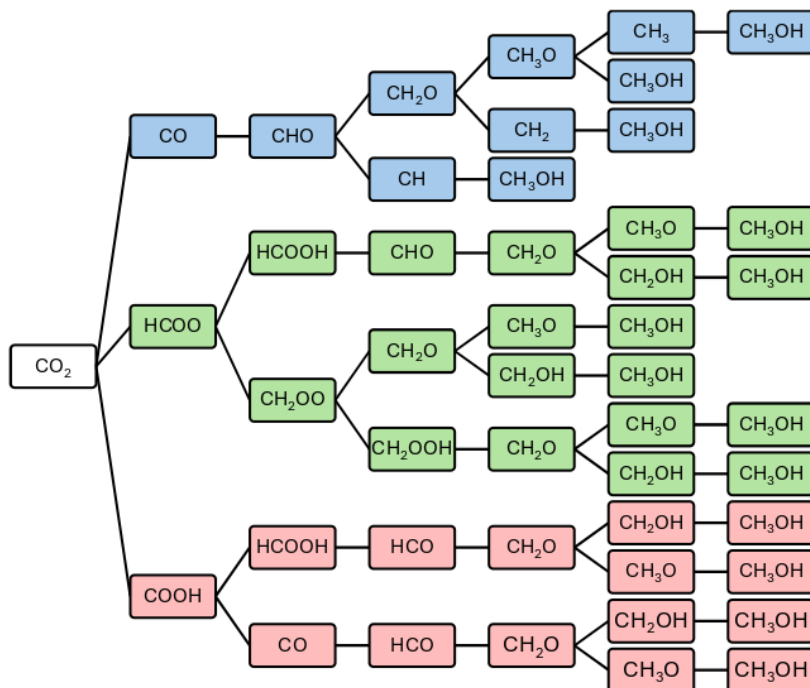
Por otro lado, para la síntesis de metanol, muchas investigaciones se han centrado en los catalizadores basados en Cu, ya que en la industria este proceso se realiza con catalizadores de CuZnAl, elegidos principalmente debido a su seguridad y bajo costo [16]. Sin embargo, los catalizadores de Cu/SiO₂, presentan problemas como una corta vida útil y baja estabilidad, lo que inhabilita su aplicación industrial. Además, el Cu solo sobre un soporte inerte, como SiO₂, es poco eficiente, por lo que estos materiales se emplean principalmente en estudios para aislar el comportamiento del Cu sin la influencia de promotores como el Zn [17]. Wang et al. demostraron que los catalizadores de Rh/In₂O₃ lograron una mejor conversión de CO₂ y un mayor rendimiento de metanol en comparación con los catalizadores de In₂O₃ puro. Esta mejora se atribuyó a la vía RWGS facilitada por el sistema Rh/In₂O₃ [18]. El óxido de indio (In₂O₃) desempeña un papel crucial tanto como soporte metálico como activador de CO₂ en la promoción de la síntesis de metanol. El In₂O₃ es un soporte ideal debido a sus excelentes propiedades superficiales y estabilidad química [17].

A pesar de la gran variedad de estudios en los procesos de hidrogenación de CO₂, no existe un consenso en la literatura respecto a las etapas elementales de esta reacción, ya que hay una gran variedad de materiales catalíticos a metanación y síntesis de metanol, y el enfoque actual en la literatura de mejorar selectividades ha disminuido los esfuerzos en conocer en detalle las vías de reacción. Por un lado, existen 3 tipos de mecanismos generales ampliamente utilizados para la formación de metano: (i) disociación directa del CO₂ (rojo), (ii) vía reacción RWGS seguida de hidrogenación de CO (azul), (iii) formación de formiato (verde). En el Esquema 1.1 se presentan estas posibles rutas de hidrogenación de CO₂ a CH₄ [4, 19].



Esquema 1.1. Rutas de reacción comúnmente propuestas de hidrogenación de CO₂ para la formación de CH₄.

Por otro lado, para la producción de metanol, existen 3 tipos de mecanismos generales ampliamente utilizados también: (i) vía reacción RWGS seguida de hidrogenación de CO (azul), (ii) formación de formiato (verde) (iii) formación de hidrocarboxilo (rojo). En el Esquema 1.2 se presentan estas principales posibles rutas de hidrogenación de CO_2 a CH_3OH [4, 20].



Esquema 2.2. Rutas de reacción comúnmente propuestas de hidrogenación de CO_2 para la formación de CH_3OH .

En este trabajo se estudian la modelación cinética de las reacciones de hidrogenación de CO_2 sobre catalizadores de Ni e In_2O_3 soportados en SiO_2 y ZrO_2 , para producir metano y metanol, respectivamente. Se desarrolla un análisis cinético para comprender los mecanismos de reacción y proponer secuencia de pasos elementales, que permiten derivar modelos cinéticos consistentes con los datos, asumiendo un enfoque Langmuir-Hinshelwood que explique los desempeños catalíticos observados y contribuya a la identificación de los requerimientos estructurales para el diseño de catalizadores más eficientes.

2. Objetivos

2.1 Objetivos generales

Estudiar la modelación cinética de las reacciones de hidrogenación de CO_2 para producir metano o metanol

2.2 Objetivos específicos

1. Modelar la cinética de formación de CH_4 y CO sobre catalizadores de Ni soportado en ZrO_2 y SiO_2 .
2. Modelar la cinética de formación de metanol y CO sobre catalizadores de In_2O_3 soportados en ZrO_2 y SiO_2 .
3. Evaluar el efecto de considerar reactor integral vs. diferencial sobre los modelos cinéticos y sus parámetros.

3. Materiales y Métodos

3.1 Ensayos catalíticos

Los experimentos cinéticos de la hidrogenación de CO_2 hacia metano y metanol se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo tubular de acero inoxidable (6.3 mm), el cual está contenido en un horno con controlador de temperatura OMEGA CN7200, y conectado a una termocupla tipo K ubicada directamente en contacto con la pared externa del lecho. El esquema del proceso se muestra en la Figura 3.1.

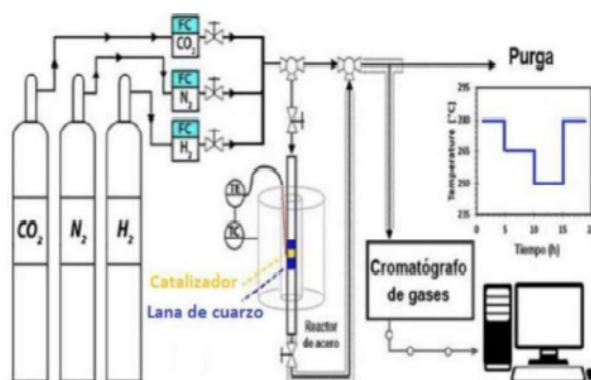


Figura 3.1. Esquema del proceso de hidrogenación de CO_2 a metano o metanol

Para realizar el ensayo de producción de metano, se utilizó H_2 (Air liquide, 99.999% pureza), CO_2 (Air liquide, 99.999% pureza) y N_2 (Air liquide, 99.999% pureza), como gases de entrada al reactor. Se determinó la composición de los gases de salida mediante un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Autosystem XL. Este equipo tiene incorporado una columna empacada Porapak Q conectado a un

detector de conductividad térmica (TCD), seguido de un detector de ionización de llama (FID) precedido de un metanador.

El reactor es cargado con masa entre 0.010-0.050 g de catalizador (Ni/ZrO₂) con diámetro de partículas entre 106-380 μm diluidas en una razón de 1:10 con arena de cuarzo. El material catalítico es contenido entre lana de cuarzo con el propósito de prevenir el desplazamiento del lecho catalítico. Para iniciar, se llevó a cabo una prueba de hermeticidad utilizando un flujo de 30 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ de H₂, incrementado la presión hasta 2 bar manométrico. Posterior a ello, se despresurizó el sistema hasta alcanzar la presión atmosférica. Los catalizadores fueron reducidos in situ en un flujo de H₂ puro (50 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) desde temperatura ambiente hasta 400°C durante 1 hora (rampa 5°C min^{-1}), posteriormente se disminuyó la temperatura a las condiciones de reacción deseadas. Las mediciones cinéticas se llevaron a cabo a presión atmosférica y a temperaturas entre 200 °C y 280 °C. Las presiones de CO₂ e H₂ se variaron en un rango de 0.25-12 kPa y 5-50 kPa respectivamente, balanceado con N₂, con un flujo total de 100 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. Adicionalmente, se llevaron a cabo mediciones a distintos tiempos de residencia, variando el flujo total de alimentación, manteniendo constante las presiones de alimentación de 25 kPa para el H₂ y 1 kPa para el CO₂ a 250°C.

Por otro lado, para realizar el ensayo de producción de metanol, se utilizó H₂ (Air liquide, 99.999% pureza), CO₂ (Air liquide, 99.999% pureza) y N₂ (Air liquide, 99.999% pureza), como gases de entrada al reactor. Se determinó la composición de los gases de salida mediante un cromatógrafo de gases SRI 8610C. Este equipo tiene incorporado un detector de ionización de llama (FID), detector de ionización de llama procedido de un metanador (FIDm) y un detector de conductividad térmica (TCD).

El reactor se cargó con masas entre los 0.12-0.35 g de catalizador diluido con 0.2 g de arena de cuarzo. Para los catalizadores utilizados, el proceso de reducción fue a 280 °C por una hora con una rampa de calentamiento de 2°C min^{-1} . Los experimentos con el catalizador de In₂O₃/SiO₂ se efectuaron a 280°C y 800 kPa de presión. Con presiones parciales iniciales de CO₂ entre 80-210 kPa, presiones de H₂ entre 500-675 kPa, balanceado con N₂. El flujo total se fijó en 10 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. Al igual que para el estudio de producción de metano, se llevó a cabo el estudio del efecto del tiempo de residencia, variando el flujo total entre 10 y 25 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, con presiones parciales de 590 kPa H₂ y 210 kPa CO₂. Para los catalizadores de In₂O₃/ZrO₂ se efectuaron a 280°C y 1600 kPa de presión. Con presiones parciales iniciales de CO₂ entre 182-985 kPa, presiones de H₂ entre 262-1354 kPa, balanceado con He. El flujo total varió entre 31-200 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. Para el estudio del efecto del tiempo de residencia se varió el flujo total entre 42 y 90 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, con presiones parciales de 830 kPa H₂ y 300 kPa CO₂.

La composición de los gases de salida del reactor se midió con el cromatógrafo de gases. Todas las mediciones de llevaron a cabo bajo un régimen estrictamente cinético y hasta asegurar la condición de operación en estado estacionario. Se utilizaron los criterios de Weisz-Prater y Mear para descartar las limitaciones de transferencia en el lecho a las condiciones estudiadas (Anexo 2).

La conversión (X), Selectividad (S_i) y la velocidad de formación a productos (r_i) se calculan con las ecuaciones 3.1-3.5.

$$X_{CO_2} = \frac{y_{CO_2,in} - y_{CO_2}}{y_{CO_2,in}} \quad (3.1)$$

Con

$y_{CO_2,in}$: fracción molar de CO_2 en la entrada del reactor.

y_{CO_2} : fracción molar de CO_2 en la salida del reactor.

Para calcular las fracciones molares se considera,

$$y_i = \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_t} \quad (3.2)$$

Con

\dot{n} : flujo molar de la especie i o total, mol min^{-1} .

$$r_i = \frac{y_i * P * F_t}{T * R} \quad (3.3)$$

Con:

y_i : fracción molar de la especie i .

P : presión del sistema, atm.

F_t : flujo volumétrico total de la mezcla de gases, L min^{-1} .

T : temperatura del sistema, K.

R : constante de los gases, $0.08205 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Estas velocidades se calcularon a partir de parámetros experimentales, considerando que el reactor se comporta de manera diferencial (conversión de reactivos es inferior al 15%), y que la variación del volumen y moles totales del gas fue despreciable (debido a las bajas conversiones y a que en general los gases inertes superan el 50% del volumen total del gas).

Mientras para la selectividad (instantánea) se tiene:

$$S_i = \frac{r_i}{\sum_i r_i} \quad (3.4)$$

Adicionalmente, se calculó la cercanía al equilibrio η con la siguiente expresión.

$$\eta = \frac{1}{K_{eq}} \prod_i \hat{f}_i^{v_j} \quad (3.5)$$

Con

K_{eq} : constante de equilibrio.

\hat{f}_i : fugacidad.

v_j : coeficiente estequiométrico de la reacción.

Para el caso de la síntesis de metanol se considera que el sistema se comporta como un gas ideal, por lo tanto, las fugacidades son iguales a las presiones parciales.

$$\eta = \frac{Q}{K_{eq}} \quad (3.6)$$

Donde Q es el cociente de reacción que cuantifica la cantidad relativa de productos y reactivos presentes en una reacción en cualquier momento. Para los estudios cinéticos se busca que el parámetro η tenga el menor valor posible, lo que representa una baja influencia de la reacción inversa en la velocidad neta medida en el laboratorio ($r_n = r_d - r_i = r_d(1 - \eta)$) [21].

4. Resultados y discusión

4.1 Reacción de hidrogenación de CO₂ a metano.

4.1.1 Efecto de la sensibilidad estructural del catalizador sobre actividad y selectividad

Los dos catalizadores estudiados, 0.5% y 10% en peso de Ni soportado en ZrO₂, fueron caracterizados en un trabajo anterior mediante microscopia de transmisión electrónica (TEM), difracción de rayos X (XRD) y titulación de N₂O [22]. El catalizador 0.5%Ni/ZrO₂ posee un tamaño medio de partículas de 1 nm, mientras que el 10%Ni/ZrO₂ posee un tamaño medio de 8 nm [22], lo que permitiría evidenciar claramente el efecto que causa el tamaño de partícula en el desempeño catalítico y su mecanismo de reacción.

Se calcularon las energías de activación aparente tanto de metano como para monóxido de carbono para ambos catalizadores (Tabla A.1). Las menores energías de activación para metano y CO_(g) se alcanzaron sobre el catalizador 10%Ni/ZrO₂ (81.4 y 57.1 respectivamente), en comparación con el de 0.5% Ni/ZrO₂ (91.1 y 64.3 respectivamente). Esto nos dice que, para un mayor tamaño de partícula de Ni se disminuye las energías de activación aparente para formar metano y CO_(g), lo cual se explicaría por diferencias en coberturas de especies más abundantes en superficie o sitios activos con una estructura electrónica más favorable para la activación de los intermediarios de reacción. Esta tendencia es consistente con estudios previos, donde se ha observado que el aumento en el tamaño de partículas de Ni favorece la adsorción y activación de las especies reactivas [11].

Al comparar el efecto del soporte se evidencia que los materiales mostraron una gran diferencia en sus selectividades a metano 99% para Ni/ZrO₂ y 65% para Ni/SiO₂ (a 280°C y 101 kPa con flujo de alimentación 100 cm³ min⁻¹ con razón CO₂: H₂: N₂ = 2: 25: 73) [22], para catalizadores con tamaño medio de partícula de Ni similares (8 y 9 nm, respectivamente). La Figura 4.1 muestra el efecto del soporte del catalizador en la formación de CH₄ y CO_(g) a 280°C, teniendo un desempeño significativamente superior en el caso de los catalizadores de ZrO₂, inhibiendo casi por completo la producción de CO_(g). La variación en los soportes puede inducir cambios en los mecanismos de reacción, lo que podría explicar las diferencias observadas. En estos sistemas, la interfaz metal-soporte del catalizador Ni/ZrO₂ facilitaría la adsorción y activación del CO₂, mientras que en los catalizadores soportados en SiO₂ tanto la adsorción como la activación de H₂ y CO₂ ocurren predominantemente sobre la superficie metálica [23]. Esta diferencia estructural conlleva una mayor densidad de sitios activos en los catalizadores Ni/ZrO₂, lo que mejora su desempeño catalítico.

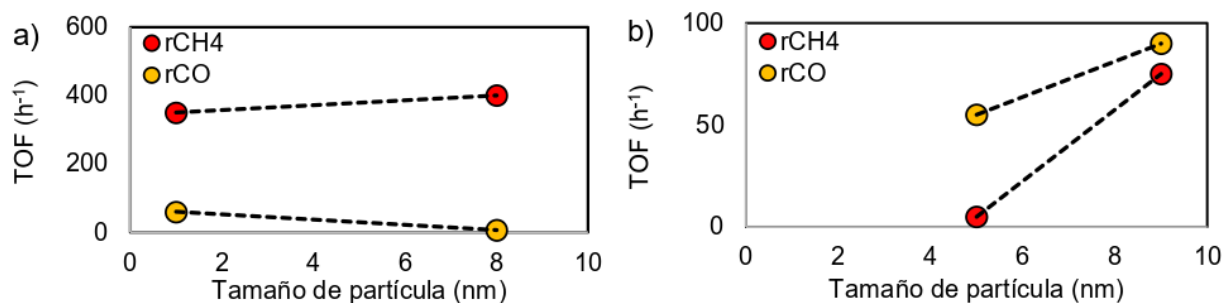


Figura 4.1. Efecto del tamaño de partícula en TOF para la formación de metano y CO(g) a 2kPa de CO₂ y 25 kPa H₂, 280 °C y 101 kPa (Balance con N₂). En el catalizador (a)Ni/ZrO₂ (b)Ni/SiO₂ [22].

4.1.2 Efecto del tiempo de residencia en la formación de metano

La Figura 4.2 muestra la velocidad de formación en estado estacionario de metano y CO(g) en función del tiempo de residencia para los dos catalizadores estudiados a condiciones de metanación. Para ambos catalizadores, las velocidades de formación de metano y CO(g) disminuyen a medida que aumenta el tiempo de residencia. Esto se puede deber a dos razones: conversiones altas, evidenciando un efecto causado por el agotamiento de los reactivos o debido a que los productos afectan la velocidad de reacción, involucrándose cinéticamente en su formación. Adicionalmente, la selectividad hacia CO(g) resultó ser muy baja (<5%), por lo que el análisis de las reacciones se centrará exclusivamente en la formación de CH₄.

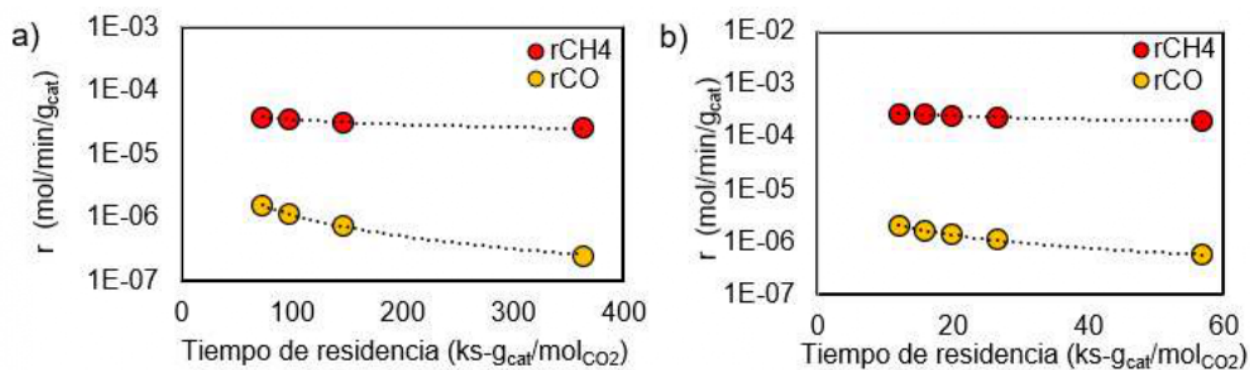


Figura 4.2. Velocidad de formación de metano y CO con respecto al tiempo de residencia a 1kPa de CO₂ y 25 kPa H₂, 250 °C y 101 kPa (Balance con N₂). En el catalizador (a) 0.5%Ni/ZrO₂ (b) 10%Ni/ZrO₂

Debido a que las conversiones de CO₂ a las que se hizo el estudio de tiempo de residencia fueron en un rango acotado entre 0.05-0.16, se descarta esta razón como posible causa de lo observado, ya que la disminución máxima posible causada por el agotamiento de reactivo sería un 10% mientras que el cambio observado en la velocidad de formación de metano fue del 35%. Esto evidencia que el efecto observado se debería principalmente a la influencia de las presiones parciales de los productos, es decir, el agua y el CO, sobre la cinética de formación de metano.

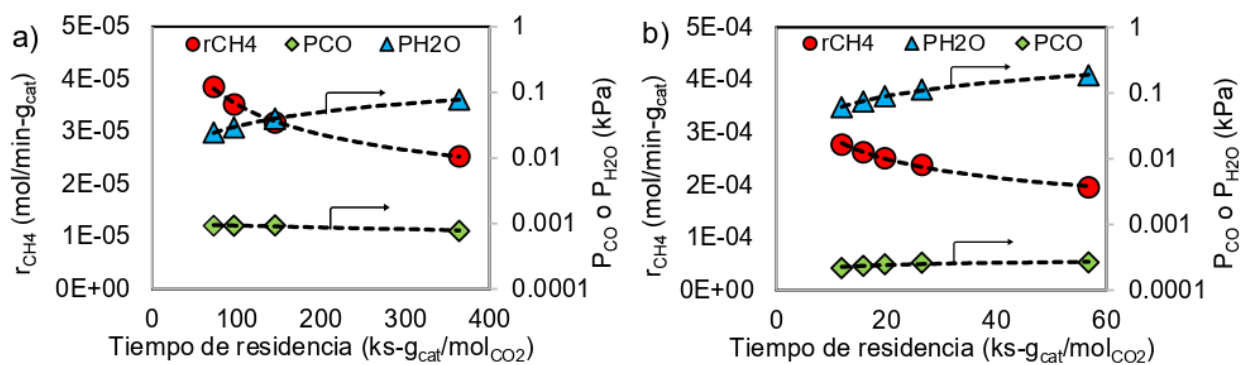


Figura 4.3. Velocidad de formación de metano (eje izq.) y presiones de H_2O y CO (eje der.) con respecto al tiempo de residencia a 1 kPa de CO_2 y 25 kPa H_2 , $250\text{ }^\circ\text{C}$ y 101 kPa (Balance con N_2). En el catalizador (a) $0.5\%Ni/ZrO_2$ (b) $10\%Ni/ZrO_2$.

La Figura 4.3 evidencia que la presión parcial media de CO se mantiene prácticamente constante con el tiempo de residencia, lo que indicaría que el efecto observado en la velocidad de formación de metano al variar el tiempo de residencia no es causado por este producto. Por otro lado, la presión parcial de H_2O aumenta significativamente, entre 0.05 - 0.18 kPa , a medida que el tiempo de residencia se hace mayor; a su vez, la r_{CH_4} disminuye. Estos resultados sugieren que la presión parcial de H_2O afecta la velocidad de formación del metano. Este efecto en la velocidad puede ser atribuido a que un intermediario de la formación equilibrada del agua esté involucrado en el paso cinéticamente relevante de la síntesis de metano o que formen parte del balance de sitios. Para saber exactamente cómo afecta el agua en la cinética de formación de metano es necesario conocer el orden aparente de r_{CH_4} con respecto a P_{H_2O} . Para eso se tiene la representación gráfica de la velocidad de formación de metano en función de las presiones parciales de H_2O en la Figura 4.4 para los dos catalizadores, donde se varió la presión parcial del H_2O variando el tiempo de residencia, descartando el efecto causado por el agotamiento de los reactantes sobre r_{CH_4} .

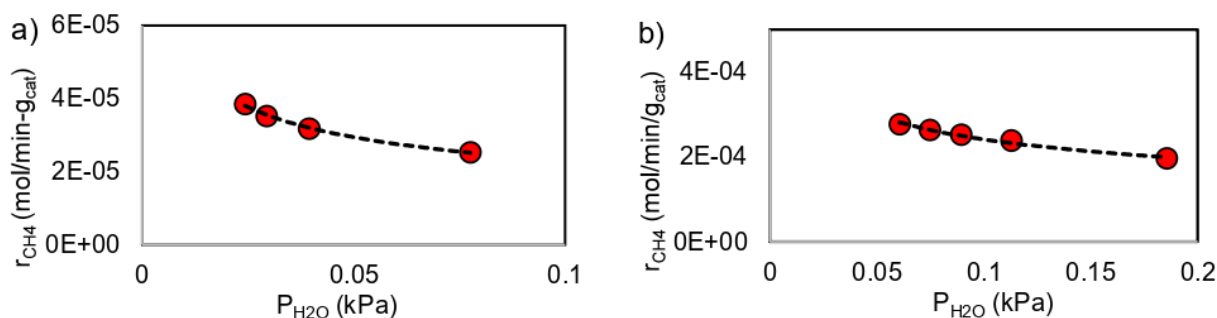


Figura 4.4. Velocidad de formación de metano con respecto a presiones parciales de H_2O a 1 kPa de CO_2 y 25 kPa H_2 , $250\text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica (Balance con N_2). En el catalizador (a) $0.5\%Ni/ZrO_2$ (b) $10\%Ni/ZrO_2$.

Se observa que el metano muestra una dependencia negativa al aumentar la presión parcial de H_2O , con órdenes aparentes entre -0.36 y -0.31. Esto da a entender que las especies quimisorbidas OH^* o H_2O^* se deberían considerar en balance de sitios, y deben ser tomada en cuenta en la derivación de la ecuación de la velocidad de formación de metano. A su vez, estos valores de ordenes aparentes diferentes a la unidad permiten descartar que un intermediario de la formación equilibrada de agua esté involucrado en el RDS, ya que, si ese hubiese sido el caso, el orden aparente respecto a P_{H_2O} sería muy cercano a la unidad (ver ejemplo de derivación de modelo cinético en Anexo A.3.1).

Para deducir si las rutas cinéticas de formación de ambos productos son secuenciales o paralelas, se evalúa la razón de formación de $CO_{(g)}$ y CH_4 en función del tiempo de residencia (Figura 4.5). En el catalizador 0.5%Ni/ZrO₂, a tiempo de residencia cero, la razón de formación es cercana a cero, lo que indica que inicialmente solo se forma $CO_{(g)}$. Esto sugiere que la conversión de CO_2 a CH_4 ocurre a través de un mecanismo secuencial en el que CO^* actúa como intermediario de la reacción, esto es consistente con lo reportado anteriormente en catalizadores de Ni/SiO₂ [23]. Además, la presencia de CO^* podría estar en equilibrio con el CO_2^* sin necesidad de desorberse a la fase gas. Sin embargo, en el catalizador con tamaño de partícula mayor (8nm) podría existir una ruta paralela minoritaria de formación de CH_4 como producto primario, ya que a tiempo de residencia cero el intercepto de la razón r_{CH_4}/r_{CO} es mayor a cero. En este sentido, Xu et al. (2021) proponen que la ruta de la formación de metano ocurre a través de formiato después de realizar mediciones In-situ FTIR [24]. Al realizar el mismo experimento, para nuestras condiciones de operación, se observó una considerable presencia de la especie formiato, Figura A.1 (Anexo 1), lo que sugiere su posible participación como ruta adicional en la formación de metano. Sin embargo, aunque el formiato está presente, se concluyó que no actúa como intermediario clave en el RDS de la formación de metano. En su lugar, debería considerarse en el balance de sitios activos al derivar la ecuación de velocidad. Esto constituye una diferencia importante en relación con los catalizadores de Ni/SiO₂ [23].

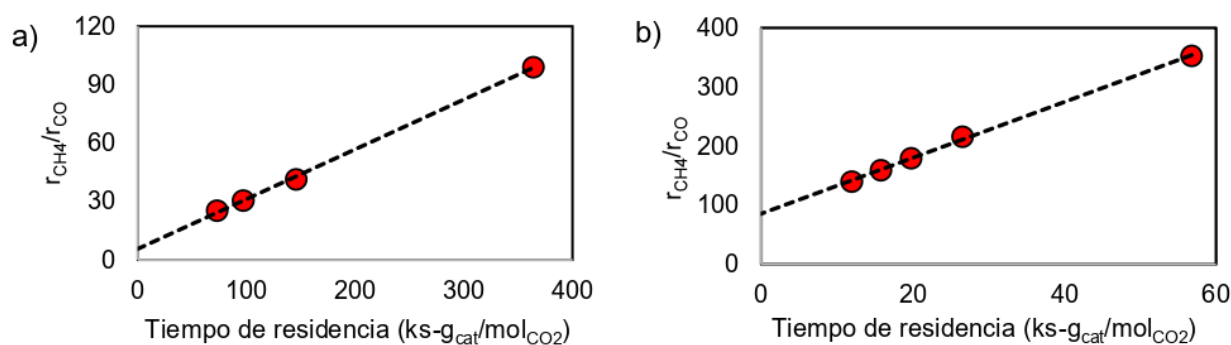


Figura 4.5. Razón de velocidad de formación de metano sobre CO con respecto al tiempo de residencia a 1kPa de CO_2 y 25 kPa H_2 , 250 °C y presión atmosférica (Balance con N_2). En el catalizador (a) 0.5%Ni/ZrO₂ (b) 10%Ni/ZrO₂.

4.1.3 Efecto de las presiones parciales de los reactivos sobre la velocidad de formación de metano

La figura 4.6 y 4.7 muestra el efecto de las presiones parciales de H_2 y CO_2 en la velocidad de formación de metano. Ajustando los datos experimentales a una curva de tendencia de tipo potencial se obtuvieron los órdenes de reacción aparente, resumidos en la Tabla 4.1. Se observa, en ambos catalizadores un efecto asintótico con la presión parcial de H_2 y CO_2 , además se evidenció un efecto débil de la temperatura en estos órdenes para cada catalizador, lo que sugiere que el mismo mecanismo de reacción y la cinética correspondiente pueden representar los datos cinéticos medidos en cada catalizador para el intervalo de temperatura estudiado.

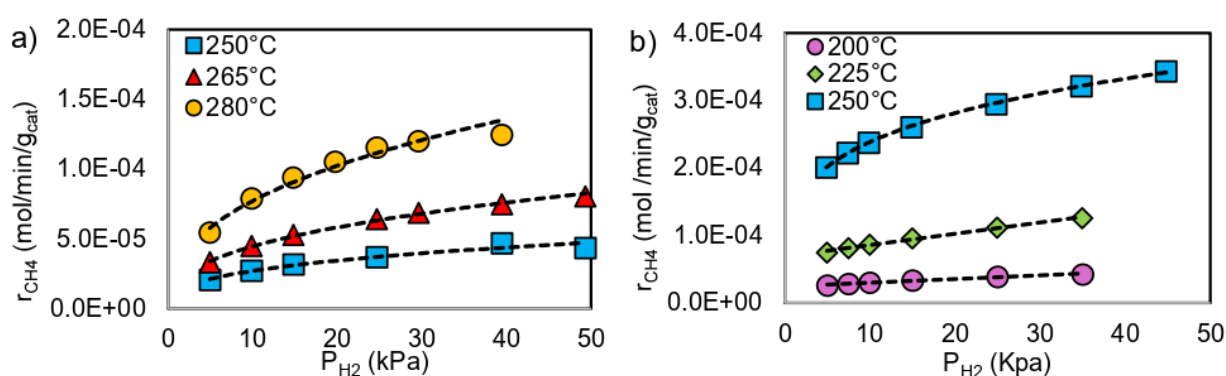


Figura 4.6. Velocidad de formación de metano con respecto a la presión parcial de H_2 , manteniendo constante la presión de CO_2 a 1 kPa (Balance con N_2). En el catalizador (a) 0.5%Ni/ZrO₂ (b) 10%Ni/ZrO₂. La línea punteada es solo para mostrar la tendencia.

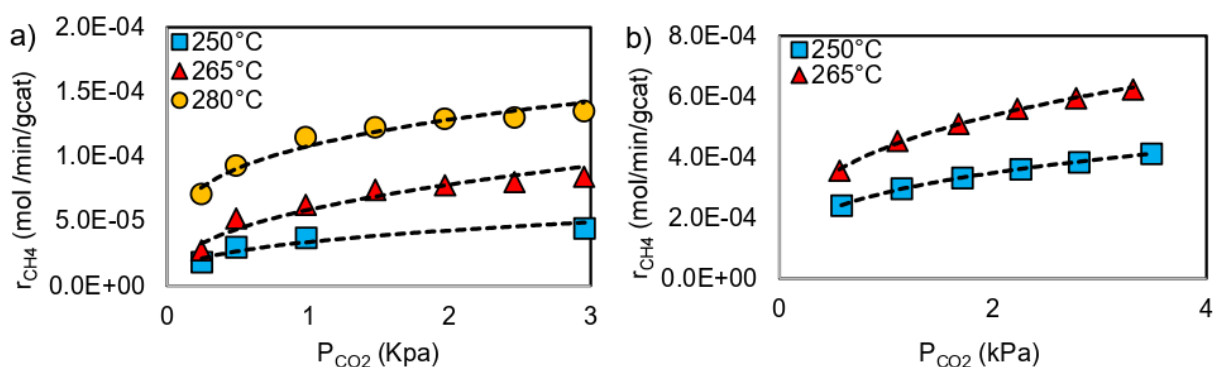


Figura 4.7. Velocidad de formación de metano con respecto a la presión parcial de CO_2 , manteniendo constante la presión de H_2 a 25 kPa (Balance con N_2). En el catalizador (a) 0.5%Ni/ZrO₂ (b) 10%Ni/ZrO₂. La línea punteada es solo para mostrar la tendencia.

Se observó una dependencia positiva de la presión parcial de H_2 para la formación de CH_4 (órdenes entre 0,24 y 0,41) sobre todos los catalizadores, esto está de acuerdo con lo informado para los catalizadores de Ni [25]. La dependencia positiva de la velocidad de formación de CH_4 en la presión de H_2 sugiere que el hidrógeno está involucrado en el paso determinante de la velocidad (RDS) para la formación de metano [26]. En la Figura 4.6 se observa que la velocidad de formación de CH_4 tiende a incrementarse con el aumento de la presión parcial de H_2 . Sin embargo, en las condiciones de mayor

presión parcial de H_2 (alrededor de 50 kPa), la velocidad comienza a mostrar un comportamiento asintótico, indicando que la reacción se acerca a un régimen en el cual la saturación del sitio activo podría compensar el efecto positivo del H_2 en su etapa limitante. Esto indica la presencia de hidrógeno en alguno de los intermediarios del balance de sitios (MARI) de la expresión cinética; el orden al que debe estar elevado este hidrógeno en el balance de sitios debe ser similar al que esté en el numerador.

Para el CO_2 se observa un comportamiento similar que, para el hidrógeno, con una dependencia positiva para la formación de metano sobre los dos catalizadores (0.21-0.32). La velocidad muestra una dependencia moderadamente fuerte con la presión de CO_2 a bajas presiones de CO_2 y se aproxima a una dependencia de orden cero a presiones más altas de CO_2 , es decir, muestra un comportamiento asintótico. Este fenómeno es consistente con lo reportado en la literatura, donde se explica que a altas presiones de CO_2 , la saturación de los sitios activos limita la cinética de la reacción, lo que resulta en una disminución de la sensibilidad de la velocidad con respecto a la presión del reactivo [25]. En este trabajo los órdenes de reacción aparente respecto a CO_2 permanecen inalterados con la temperatura, como se puede notar en la Tabla 4.1, indicando que no hay un efecto apreciable sobre las coberturas de los intermediarios superficiales más abundantes bajo estas condiciones de temperatura y presiones parciales.

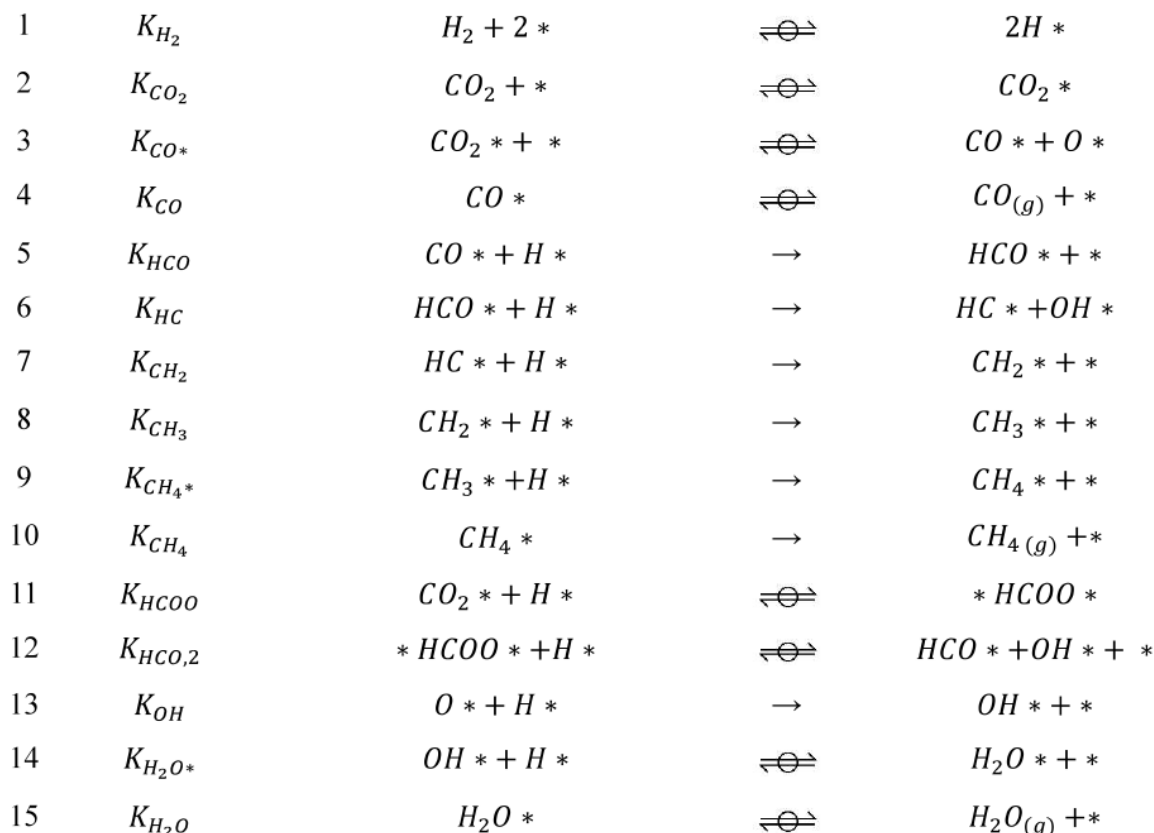
Tabla 4.1. Órdenes de reacción aparente de las velocidades de formación de CH_4 en P_{H_2} (a 1 kPa CO_2) y P_{CO_2} (a 25 kPa H_2) a 200–280 °C

Catalizador	Temperatura (°C)	r_{CH_4}	
		n_{H_2}	n_{CO_2}
0.5Ni/ZrO ₂	250	0.35	0.25
	265	0.38	0.42
	280	0.41	0.21
10Ni/ZrO ₂	200	0.26	-
	220	0.27	-
	250	0.24	0.30
	265	-	0.32

4.1.4 Mecanismo de reacción de la hidrogenación de CO_2 en Ni/ZrO₂

Las tendencias cinéticas observadas anteriormente son consistentes con la secuencia de pasos elementales que se propone en el Esquema 4.1, para la formación de CH_4 a partir de la hidrogenación de CO_2 sobre catalizadores de Ni soportado en ZrO_2 . Se propone que la adsorción disociativa de H_2 está cuasi-equilibrada (paso 1), lo que ha sido respaldada en múltiples investigaciones que han

utilizado estas condiciones de reacción sobre metales de transición del grupo VIII [27, 28]. La adsorción de CO_2 y su disociación en CO^* y O^* (pasos 2 y 3) también se consideran cuasi-equilibradas, lo que se ha informado sobre catalizadores de Ni/SiO_2 [23] y también como posible sobre Ni/ZrO_2 [4].



Esquema 4.1. Secuencia propuesta de pasos elementales para la hidrogenación de CO_2 sobre catalizadores de Ni sobre ZrO_2 para formar CO y CH_4

Por otra parte, se ha observado que en el catalizador 10%Ni/ZrO₂ existe una gran cantidad especies formiatos durante la hidrogenación de CO_2 , probablemente como consecuencia de la fuerte adsorción de CO_2 sobre este soporte [24]. Esto contrasta con la casi nula presencia de especies formiato sobre Ni/SiO₂ con el mismo tamaño de partícula [23]. Sin embargo, como se discutió en la sección 4.1.3 la ruta preferencial en la superficie de Ni es la disociación directa de CO_2 , demostrado a través de cálculos DFT [4]. Por lo que, la formación de formiato está presente en la secuencia de pasos elementales (paso 11), pero al derivar la ecuación de velocidad la concentración de este se considera sólo en el balance de sitios activos como una especie espectadora.

Para la velocidad de formación del CH_4 , se considera el esquema 1 y la condición de estado pseudo estacionario en la superficie del catalizador, asumiendo que los pasos 1 a 4 están en cuasi equilibrio.

Se considera la hidrogenación de CO^* como el paso determinante de la velocidad de formación de CH_4 (paso 5). Para el balance de sitios, se consideraron como especies quimisorbidas H_2O^* , CO^* , $^*\text{HCOO}^*$ y vacancias, de esta manera se obtuvo la siguiente ecuación para la velocidad, cuya derivación se encuentra en el Anexo A.3.1.

$$r_{\text{CH}_4} = \frac{\beta P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^{0.5}}{\left[(1 + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}) + \left((1 + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}})^2 + \delta P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^{0.5} \right)^{0.5} \right]^2} \quad (4.1)$$

Los términos β y δ combinan constantes cinéticas y de equilibrio de los pasos elementales.

$$\beta = 4k_5 K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2}^{0.5} \quad (4.2)$$

$$\delta = 8K_{11} K_{\text{CO}_2} \sqrt{K_{\text{H}_2}} \quad (4.3)$$

La ecuación 4.1 describe con precisión los efectos de los reactantes y productos en un amplio rango de condiciones para la formación de metano en los dos catalizadores estudiados, como se muestra en los parity plots (Figura 4.8). Estos datos cinéticos se obtuvieron en conversiones menores al 15% y similares entre sí, como se muestran en la Figura A.3 (Anexo A.1), para evitar efectos causados por la conversión en los descriptores cinéticos. En consecuencia, se asume un reactor diferencial para ajustar los datos cinéticos y obtener el modelo propuesto para la formación de CH_4 (Ecuación 4.1). No obstante, para apoyar nuestra suposición de condición de reactor diferencial en la sección 4.1.5 se realizará un análisis bajo la consideración de operación integral del reactor (PFR), no evidenciando se grandes diferencias entre los valores de los parámetros obtenidos para ambos tipos de operaciones del reactor.

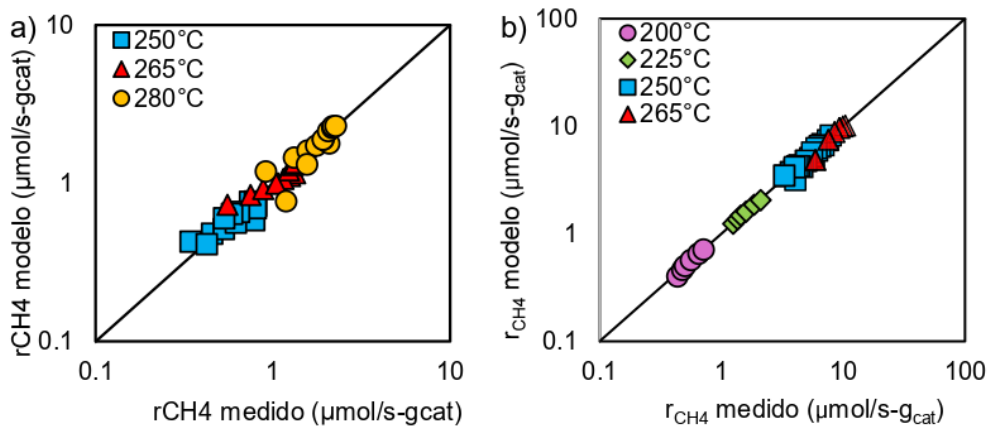


Figura 4.8. Parity Plots para la ecuación 4.1 de velocidad de formación de metano mediante hidrogenación de CO_2 para los catalizadores (a) 0.5%Ni/ZrO₂ (b) 10%Ni/ZrO₂ entre 200-280 °C, 0.25-12 kPa CO₂, 5-50 H₂, N₂ balanceado.

Como se menciona anteriormente, las especies quimisorbidas que predominan en la superficie del catalizador no están completamente claras. Para aclarar cuál de las especies propuestas efectivamente

afectan a la velocidad de formación de metano, se realiza un análisis a las coberturas de estas especies. La Figura 4.9 muestra el rango de valores correspondiente a las coberturas superficiales (θ) de las diferentes especies adsorbidas que se consideraron que participan en el balance de sitios sobre la superficie catalítica. Estas coberturas reflejan la fracción relativa de sitios activos ocupados por cada especie en condiciones específicas de operación (temperatura, presión y composición del sistema), y permiten identificar el grado de ocupación de los sitios por cada especie involucrada en la reacción catalítica.

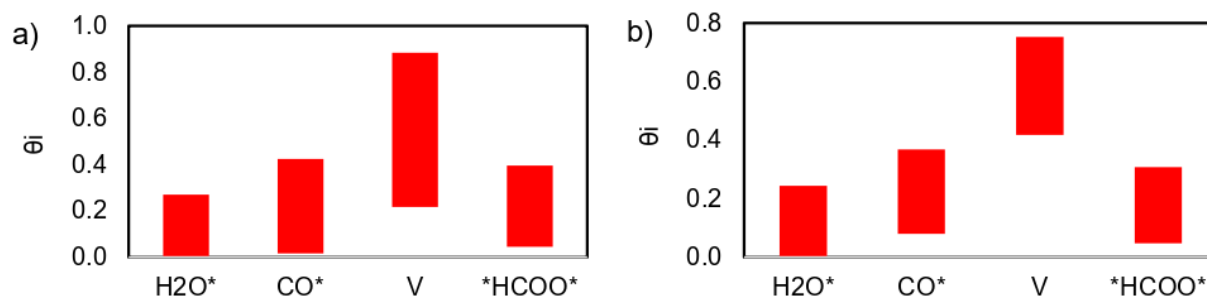


Figura 4.9. Rangos estimados de cobertura de las especies quimisorbidas que predominan en la superficie y los sitios vacíos (V) para los catalizadores (a) 0.5%Ni/ZrO₂ (b) 10%Ni/ZrO₂ entre 200-280 °C, 0.25-12 kPa CO₂, 5-50 H₂, N₂ balanceado.

Para las condiciones estudiadas, se observa que la cobertura de las especies adsorbidas varía en un amplio rango de valores. La especie quimisorbida *HCOO* alcanza un valor máximo de cobertura fraccional de 0.40 y 0.31 en los catalizadores 0.5%Ni/ZrO₂ y 10%Ni/ZrO₂ respectivamente, a bajas temperaturas de reacción. En contraste, las especies quimisorbidas H₂O* y CO* presentan coberturas fraccionales mínimas, en el rango de 0-0.08, bajo las mismas condiciones de temperaturas. A altas temperaturas de reacción, *HCOO* exhibe las coberturas mínimas en ambos catalizadores estudiados (0.05), mientras que H₂O* (0.27-0.24) y CO* (0.43-0.37) llegan a sus valores máximos, siendo estas especies las principales adsorbidas en el sistema.

La consideración de los subproductos de la reacción de metanación de CO₂, junto con la presencia de formiatos bidentados como especies espectadoras, resulta fundamental para la correcta derivación de la ecuación de velocidad de formación de metano.

Finalmente, el mecanismo propuesto explica el comportamiento observado en términos de órdenes de reacción, el efecto asintótico a altas presiones parciales de los reactivos, y el impacto de la presencia de agua, CO_(g) y formiatos bidentados en la superficie catalítica. En particular, el efecto asintótico indica que, a altas presiones parciales de los reactivos (H₂ y CO₂), la cobertura de ciertas especies alcanza un límite máximo, lo que sugiere una saturación de los sitios activos disponibles. Asimismo, la contribución del agua y CO_(g) como subproductos afecta la disponibilidad de sitios activos,

desplazando parcialmente otras especies adsorbidas y modificando la dinámica del sistema. Además, se descartó OH* dado que la inclusión de su cobertura en el modelo cinético en lugar de H₂O* resultó en un ajuste ligeramente inferior de la ecuación de velocidad (Anexo A.1.4)

4.1.5 Consideración Reactor Integral

Como se mencionó en la sección 4.1.4, se asume condiciones de reactor diferencial para ajustar los datos cinéticos y obtener un modelo que prediga la velocidad de formación de metano. Para evaluar la validez de esta suposición, se estimaron los parámetros cinéticos ajustando los datos a un modelo PFR (reactor integral) considerando el modelo cinético de la Ecuación 4.4, pero expresado en P_{CO₂} (Anexo A.3.1) y se comparan los parámetros cinéticos obtenidos para el catalizador 10% Ni/ZrO₂ a 250°C, en donde se tiene la mayor cantidad y variedad de condiciones de datos. En la Figura 4.10 podemos observar el ajuste de los datos cinéticos.

En la tabla 4.2 se muestran los parámetros cinéticos considerando condiciones de reactor diferencial y reactor integral. Primero, para el parámetro δ , se observa una clara diferencia en los valores para cada método. Se puede decir que los parámetros cinéticos obtenidos de la regresión con el modelo PFR para la velocidad de formación de metano resultaron muy similares a los estimados a partir de considerar condición de reactor diferencial, lo que apoya la suposición en el análisis de los datos obtenidos en las condiciones de reacción utilizadas en el estudio.

Tabla 4.2. Parámetros cinéticos considerando reactor diferencial e integral para formación de metano.

Parámetro	R. Diferencial	R. Integral
β ($\mu\text{mol kPa}^{-1} \text{gcat}^{-1} \text{s}^{-1}$)	5.429	3.118
$K_{\text{H}_2\text{O}}$ (kPa^{-1})	1.509	1.500
γ ($\text{kPa}^{-1.5}$)	$6.827 \cdot 10^{-5}$	$6.815 \cdot 10^{-5}$
δ ($\text{kPa}^{-1.5}$)	0.0530	0.0510

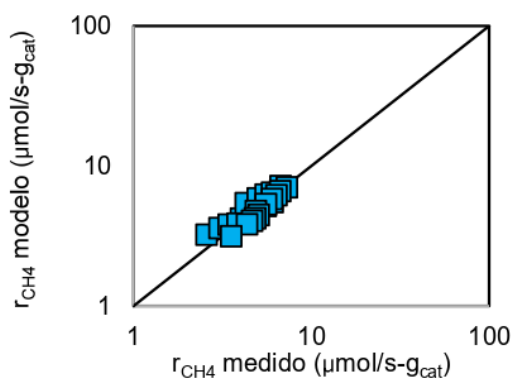


Figura 4.10. Parity Plots asumiendo reactor integral para la ecuación 4.4 de velocidad de formación de metano propuesta mediante hidrogenación de CO₂ para el catalizadores 10%Ni/ZrO₂ a 250 °C, 0.25-12 kPa CO₂, 5-50 H₂, N₂ balanceado.

4.2 Reacción de hidrogenación de CO₂ a metanol.

4.2.1 Efecto del tiempo de residencia

Para la reacción de formación de metanol, se estudiaron los catalizadores, 6 In por nm² y 8 In por nm², de In₂O₃ soportado en SiO₂ y ZrO₂ respectivamente. La Figura 4.12 muestra velocidad de formación de metanol (CH₃OH) y CO_(g) en función del tiempo de residencia para ambos catalizadores estudiados, en condiciones dentro de los rangos de 80-210 kPa CO₂ y 500-720 kPa H₂ para el primero, y 180-980 kPa CO₂ y 260-1350 kPa H₂ para el segundo.

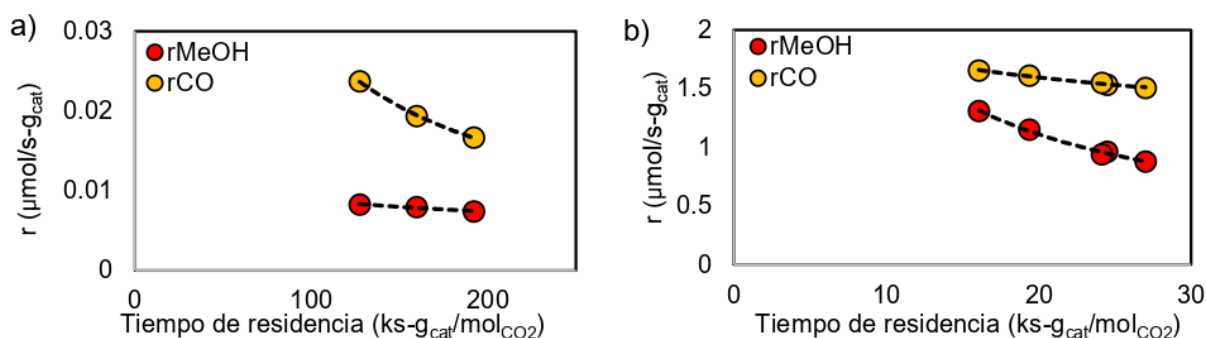


Figura 4.11. Velocidad de formación de metanol y CO_(g) con respecto al tiempo de residencia a 280 °C y presión manométrica de 8 y 16 bar respectivamente (Balance con N₂). En el catalizador (a) 6 In₂O₃/SiO₂ (b) 8 In₂O₃/ZrO₂.

Se puede observar que la velocidad de formación de metanol y de CO_(g), para ambos catalizadores, disminuye a medida que aumenta el tiempo de residencia. Esto se puede deber a dos razones: conversiones altas, evidenciando un efecto causado por el agotamiento de los reactivos o debido a que los productos afectan la velocidad de reacción, involucrándose cinéticamente en su formación. El caso del catalizador de In₂O₃ soportado en SiO₂ muestra un bajo decaimiento en su velocidad de formación de metanol, y el efecto más pronunciado lo evidencia la formación de CO, a diferencia del catalizador más activo a la formación de metanol y CO, In₂O₃/ZrO₂, que muestra que el elemento con mayor decaimiento en su velocidad con el tiempo de residencia es el metanol.

Debido a que las conversiones de CO₂ a las que se hizo el estudio de tiempo de residencia fueron relativamente bajas (0.2-0.9% y 0.4-6% respectivamente) (Figura A.4, Anexo A.1.3), se descarta esta razón como posible causa de lo observado, evidenciando que el efecto se debe principalmente a la formación de productos como el CO y agua que aumentan su concentración a medida que aumenta el tiempo de residencia.

Se tiene la Tabla 4.3, que muestra los órdenes aparentes de las velocidades de formación de metanol y CO_(g) para los dos catalizadores estudiados en condiciones de operación adecuadas.

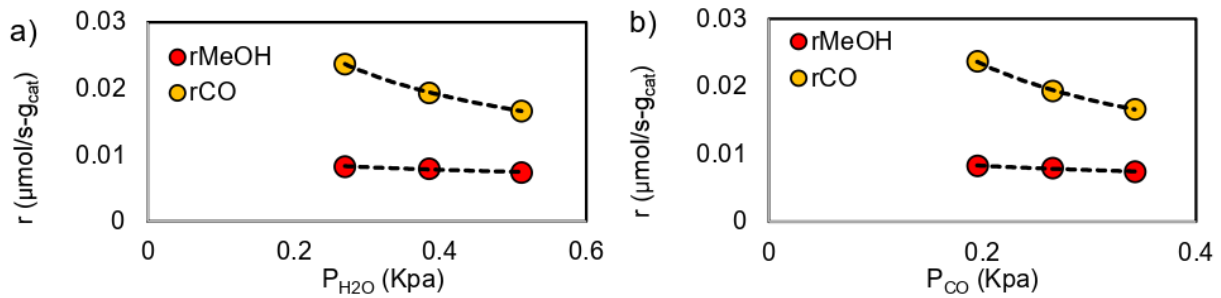


Figura 4.12. Velocidad de formación de metanol y $CO_{(g)}$ con respecto a presiones parciales de (a) H_2O y (b) CO a $280^\circ C$ y presión manométrica de 800 kPa (Balance con N_2) en el catalizador $6\text{ In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

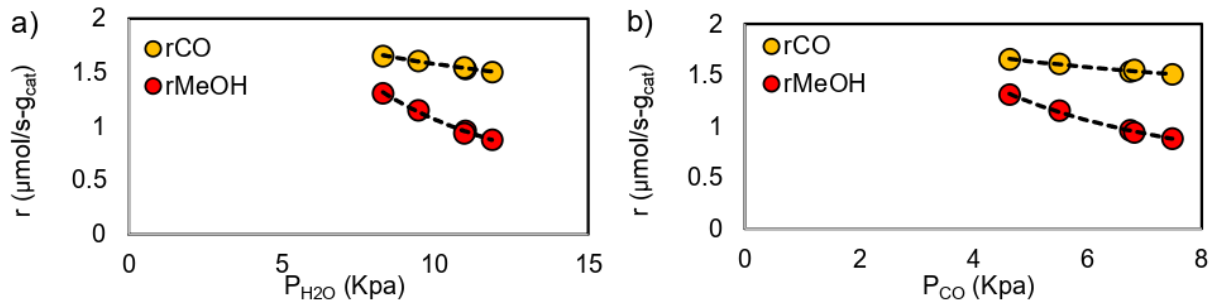


Figura 4.13. Velocidad de formación de metanol y $CO_{(g)}$ con respecto a presiones parciales de (a) H_2O y (b) CO a $280^\circ C$ y presión manométrica de 1600 kPa (Balance con N_2) en el catalizador $8\text{ In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$.

Tabla 4.3. Órdenes de reacción aparente de las velocidades de formación de CH_3OH y $CO_{(g)}$ en P_{H_2O} , P_{CO} , P_{H_2} y P_{CO_2} a $280^\circ C$.

Catalizador	r_{MeOH}				r_{CO}			
	n_{H_2O}	n_{CO}	n_{H_2}	n_{CO_2}	n_{H_2O}	n_{CO}	n_{H_2}	n_{CO_2}
$6\text{ In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	-0.55	-0.63	0.36	-0.37	-0.17	-0.20	0.32	0.44
$8\text{ In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	-1.1	0.8	1.3	0.14	-0.27	-0.20	0.17	0.13

Para el catalizador $6\text{ In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, se observa un efecto negativo de la presión parcial de H_2O y CO sobre la formación de metanol y $CO_{(g)}$ con órdenes cercanos a -0.5 para r_{MeOH} , -0.2 para r_{CO} . Esto sugiere que las especies quimisorbidas H_2O^* y CO^* se deberían de considerar en el balance de sitios en la derivación de la ecuación de la velocidad de formación de metanol y $CO_{(g)}$. Por otro lado, para el catalizador $8\text{ In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, se observa una dependencia negativa de la presión parcial de H_2O para la formación de metanol aproximada a -1 . Esto da a entender que un intermediario de la formación equilibrada del agua está involucrado en el paso cinéticamente relevante de la síntesis de metanol (ver deducción de modelo cinético en Anexo A.3.2). No así, para la formación de $CO_{(g)}$, el cual presenta un orden aparente de -0.27 . Esto, al igual que los órdenes aparentes respecto a P_{CO} para la formación de metanol y $CO_{(g)}$ implica que habría que considerar el efecto de los productos en la cinética de la reacción de formación a lo largo del reactor, es decir, considerar un reactor integral.

Específicamente, para el catalizador $8 \text{ In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, se realizó un experimento de co-alimentación simultánea de $\text{CO}_{(\text{g})}$ durante la reacción, donde se evidenció que el decaimiento en velocidad con el tiempo de residencia causado por el agua, ya que al co-alimentar $\text{CO}_{(\text{g})}$ la velocidad de formación de metanol no presentó cambios relevantes en la velocidad, Figura 4.15. Esto coincide con lo reportado por Lin et al. (2025), donde observaron que la velocidad de formación de metanol no se ve fuertemente afectada por la presencia de $\text{CO}_{(\text{g})}$, lo que sugiere que la principal barrera para la reacción podría estar relacionada con la adsorción de especies en los sitios activos [29].

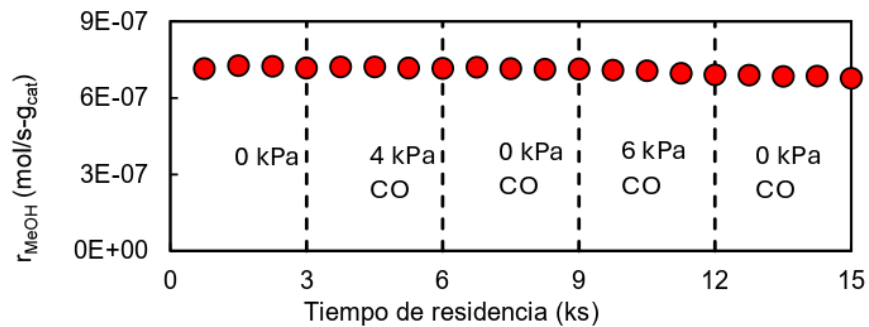


Figura 4.14. Velocidad de formación de metanol al co-alimentar CO durante la hidrogenación de CO_2 $8 \text{ In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ a $280 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión manométrica de 1600 kPa .

Para deducir la ruta cinéticamente relevante, se tiene el gráfico que muestra la razón de la formación de metanol con la de $\text{CO}_{(\text{g})}$ en función del tiempo de residencia (Figura 4.16). De aquí podemos observar que al extrapolar a tiempo de residencia cero hay metanol sobre los dos catalizadores, es decir, el metanol es un producto primario, por lo que no es necesario que se forme CO^* como intermediario de la reacción de formación de metanol. Esto es consistente con lo reportado anteriormente en la literatura para estas clases de catalizadores, en donde se informa que se forma formiato monodentado o bidentado, dependiendo del soporte, para luego transformarse en metanol [20, 24]. La ruta de formación de $\text{CO}_{(\text{g})}$ vendría de una ruta que se ramifica de un intermediario de reacción.

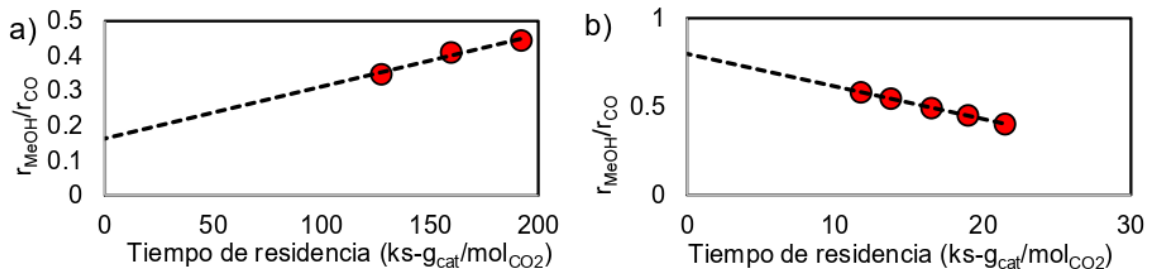


Figura 4.15. Razón de velocidad de formación de metano sobre CO con respecto al tiempo de residencia en el catalizador (a) $6 \text{ In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (b) $8 \text{ In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$.

Con relación al catalizador $6 \text{ In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, en varias fuentes de información dan a conocer que el óxido de indio (In_2O_3) tiene sitios activos que facilitan la activación del CO_2 mediante su adsorción y reducción con hidrógeno, formando especies intermedias como formiatos [20]. Cuando es soportado

en SiO_2 , se mejora la dispersión del In_2O_3 , maximizando los sitios activos [10], en comparación a un catalizador de In_2O_3 bulk. Wang et al. (2024) proponen que la ruta cinéticamente relevante es a través de formiatos monodentado para luego hidrogenarse exotérmicamente y formar HCO^* y OH^* , siendo este el paso cinéticamente relevante [18]. Luego, HCO^* se transforma en CH_2O^* , mientras que OH^* se recombina formando H_2O . Este mecanismo explica las diferencias en la influencia de las presiones parciales de los reactivos entre ambos catalizadores. En particular, la distinta estabilidad y reactividad de los formiatos en $6 \text{ In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ y en $8 \text{ In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ influye en la sensibilidad de la velocidad de reacción frente a variaciones en las presiones parciales de CO_2 y H_2 . Estos efectos se analizan con mayor profundidad en la sección 4.2.2.

Para el catalizador de $8 \text{ In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, la ruta de la formación está dominada por síntesis de metanol en el catalizador, en la que se produce mayoritariamente formiatos bidentados como se ha observado en la literatura [30]. Además, este catalizador presenta una tendencia diferente a las demás, incluyendo aquellas relacionadas con la formación de CH_4 en la sección 4.1, en donde la relación $r_{\text{CH}_3\text{OH}}/r_{\text{CO}}$ disminuye a medida el tiempo de residencia aumenta. Este comportamiento podría estar influenciado por el efecto inhibitorio de agua sobre la formación de metanol, destacando el papel del agua como un factor limitante en el proceso catalítico. Dong et al. (2024) proponen que la ruta cinéticamente relevante es a través de formiatos bidentado para luego hidrogenarse exotérmicamente y formar HCO^* y OH^* [31]. Sin embargo, no presenta un paso limitante exacto para la reacción, lo que requiere un análisis más profundo de otros aspectos que puedan influir en la cinética del proceso.

4.2.2 Efecto de las presiones parciales de los reactivos sobre la velocidad de formación de metanol

En las Figuras 4.17 y 4.18 se muestran las velocidades de metanol y $\text{CO}_{(\text{g})}$ en función de las presiones parciales de los reactivos. De aquí, se ajustan los datos experimentales a una curva de tendencia de tipo potencial y se obtienen los órdenes de reacción aparente de las velocidades de formación de metanol y $\text{CO}_{(\text{g})}$ a 280°C (Tabla 4.3).

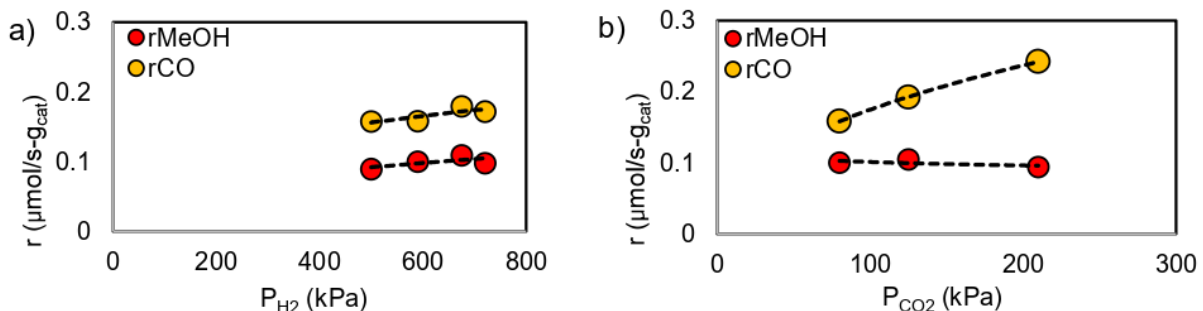


Figura 4.16. Velocidad de formación de metanol y $\text{CO}_{(\text{g})}$ con respecto a (a) P_{H_2} con P_{CO_2} constante a 80 kPa y (b) P_{CO_2} con P_{H_2} constante a 590 kPa, para el catalizador $6 \text{ In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ a 280°C y 800 kPa total (N_2 balanceado)

En el catalizador de 6 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, Figura 4.17, se observó una dependencia positiva de la presión parcial de H_2 para la formación de metanol (orden aparente 0.36). Es posible que el efecto observado esté relacionado con la formación y posterior transformación del formiato, dependiendo de la cobertura superficial de especies adsorbidas. Además, la velocidad de formación de metanol con respecto de la presión parcial de H_2 presenta un comportamiento asintótico a altas presiones. Este comportamiento es coherente con el hecho de que, en ciertos rangos de presión, los sitios activos catalíticos pueden alcanzar una saturación de especies adsorbidas, limitando el incremento de la velocidad de reacción a pesar de un aumento adicional en la presión parcial de H_2 , ya que existe una compensación del orden respecto a hidrógeno entre los términos asociados a la fuerza impulsora y a la cobertura de especies en superficie. Para el CO_2 , se observó una dependencia negativa y cercana a cero para la velocidad de formación de metanol (orden aparente -0.07). Esto podría indicar que algún intermediario derivado de CO_2 (ej. HCOO^*) participa como intermediario de reacción más abundante (MARI), y evidenciando que bajo las condiciones estudiadas la superficie ya alcanza los valores de saturación de los sitios activos, similar a lo experimentado por la P_{H_2} .

Para la velocidad de formación de $\text{CO}_{(\text{g})}$ se mostró una dependencia positiva para los dos reactivos, orden aparente 0.32 y 0.44 para H_2 y CO_2 , respectivamente. Por lo que estas dos especies podrían estar directamente involucradas en el paso cinéticamente relevante de su formación. Específicamente, el orden aparente positivo de r_{CO} respecto a P_{H_2} descarta que la ruta de formación de CO ocurra a través de la disociación directa del CO_2 .

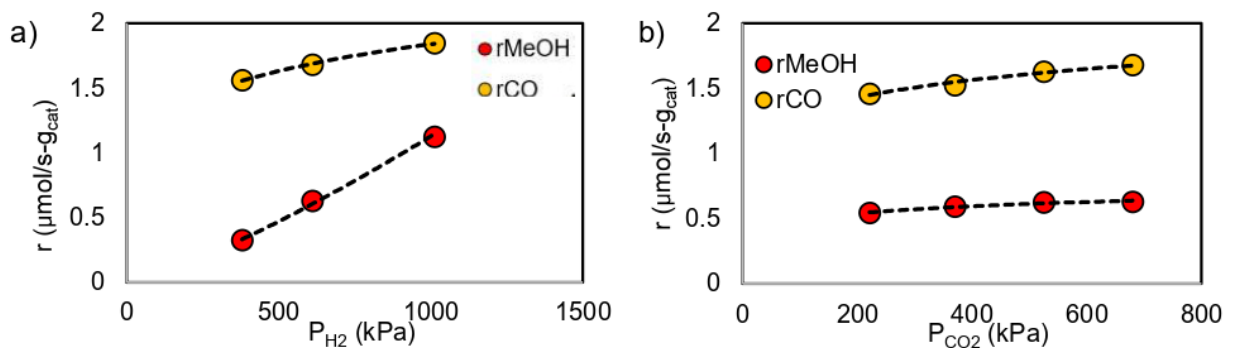


Figura 4.17. Velocidad de formación de metanol y $\text{CO}_{(\text{g})}$ con respecto a (a) P_{H_2} con P_{CO_2} constante a 680 kPa y (b) P_{CO_2} con P_{H_2} constante a 610 kPa, para el catalizador 8 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ a 280°C y 1600 kPa total (N_2 balanceado).

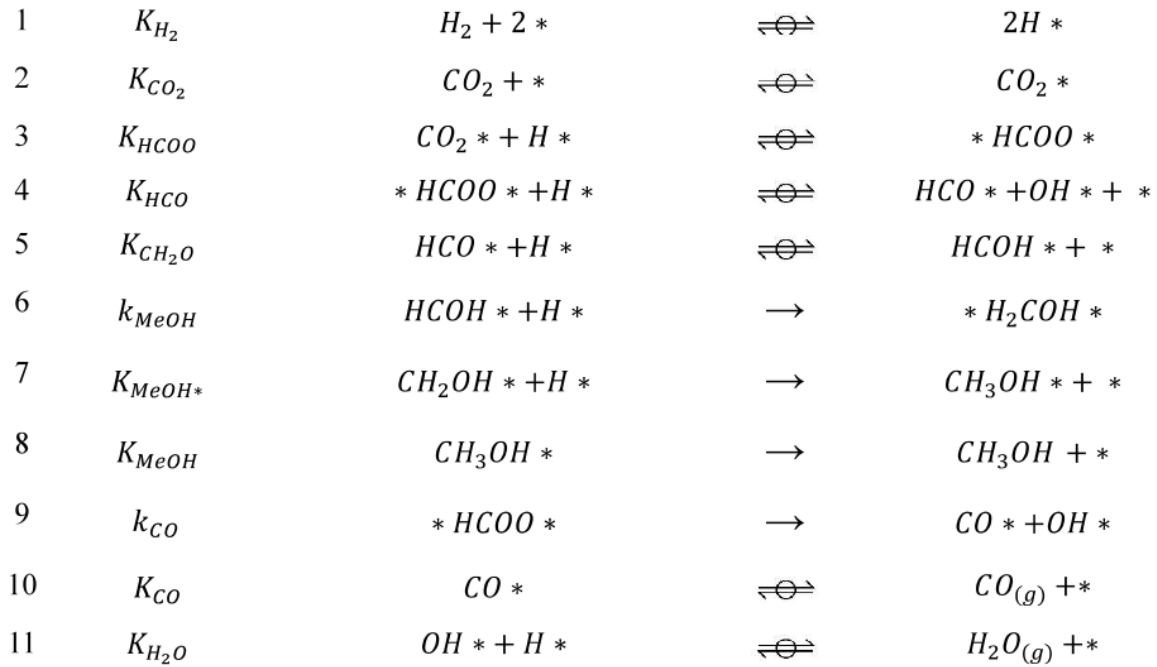
El catalizador de 8 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, Figura 4.18, mostró una dependencia positiva con la presión parcial de H_2 para la formación de metanol con un orden aparente de 1.3. Esto sugiere que 3 hidrógenos atómicos estarían involucrados en el paso determinante de la velocidad (RDS) para la formación de metanol. Sin embargo, hay que tener en cuenta que sobre este catalizador se observó un fuerte efecto negativo en la velocidad de formación de metanol con el aumento de la presión del agua, el cual

también involucra hidrógenos en su formación y puede generar confusión a la hora de realizar el análisis cinético. El efecto de la presión parcial de CO_2 evidenció que metanol mostró una ligera dependencia positiva (orden aparente 0.14) y de comportamiento asintótico a altas presiones, mostrando que los sitios activos catalíticos pueden alcanzar una saturación de especies adsorbidas, limitando el incremento de la velocidad de reacción a pesar de un aumento adicional en la presión parcial de CO_2 . Adicionalmente, el hecho de que la selectividad a metanol no varíe con la presión parcial de CO_2 sostiene la idea de que los sitios activos que forman $\text{CO}_{(g)}$ y metanol son los mismos (Anexo A.1.3)

Para la velocidad de formación de $\text{CO}_{(g)}$ se mostró una dependencia ligeramente positiva para los dos reactivos, orden aparente 0.17 y 0.13 para H_2 y CO_2 respectivamente. Por lo que, estas dos especies podrían estar directamente involucradas en el paso cinéticamente relevante de su formación. El hecho de que r_{CO} presente un orden aparente positivo con respecto a P_{H_2} indica que la formación de $\text{CO}_{(g)}$ no ocurre mediante la disociación directa del CO_2 . Además, la velocidad de formación de $\text{CO}_{(g)}$ con respecto de las presiones parciales de los reactivos presenta un comportamiento asintótico a altas presiones.

En resumen, se evaluaron los catalizadores 6 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ y 8 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ para la reacción de formación de metanol y $\text{CO}_{(g)}$. Para 8 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, el orden aparente de H_2 en la formación de metanol fue significativamente mayor, lo que indica que múltiples átomos de hidrógeno están involucrados en el paso determinante de la velocidad (RDS). Sin embargo, la presión parcial de H_2O tuvo un efecto inhibitorio fuerte, lo que sugiere que un intermediario en la formación equilibrada de agua está involucrado en la etapa limitante de la reacción. La presión parcial de CO_2 mostró una leve dependencia positiva. En la formación de $\text{CO}_{(g)}$, se observaron órdenes bajos y positivos respecto a H_2 y CO_2 (0.17 y 0.13), lo que nos dice que la formación de $\text{CO}_{(g)}$ no ocurre por disociación directa de CO_2 . Por otro lado, en 6 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ no se presenta un efecto pronunciado de los productos, por lo tanto, para el orden con respecto a H_2 se indica una participación directa en la formación de metanol, mientras que la presión parcial de CO_2 tiene un efecto cercano a cero, lo que sugiere una saturación de los sitios activos. En el caso de $\text{CO}_{(g)}$, los órdenes aparentes respecto a H_2 y CO_2 fueron positivos, descartando la disociación directa de CO_2 como ruta de formación de $\text{CO}_{(g)}$.

4.2.3 Mecanismo de reacción de la hidrogenación de CO₂ en In₂O₃/ZrO₂



Esquema 4.2. Secuencia propuesta de pasos elementales para la hidrogenación de CO₂ sobre catalizadores de In₂O₃ sobre ZrO₂ para formar CO_(g) y metanol

El Esquema 4.2 muestra la secuencia de pasos elementales propuesta para la hidrogenación de CO₂ sobre catalizadores de In₂O₃ sobre ZrO₂, para la formación de metanol y CO_(g). Se propone que la adsorción disociativa de H₂ esté cuasi-equilibrada (paso 1), como se ha propuesto sobre catalizadores de In₂O₃. La adsorción de CO₂ y su asociación con un H* para formar formiatos bidentados (paso 2 y 3) también se consideran cuasi-equilibradas, lo que también se ha informado en catalizadores de Ni/ZrO₂ [24]. El RDS para la formación de CO_(g) es la disociación del formiato bidentado en CO* y OH* (paso 9), que también ha sido propuesta en estudios previos [14, 29, 30].

Un papel relevante que tiene el soporte de ZrO₂ en este mecanismo es la formación de formiatos bidentado producto de la interfase In₂O₃/ZrO₂, como ya se explicó en la sección 4.2.1. Considerando el Esquema 4.2 y condición de estado pseudo estacionario en la superficie del catalizador, asumiendo que los pasos 1 a 4 están en cuasi equilibrio y, *HCOO* y vacancias* como los intermediarios de reacción más abundantes. Se obtuvo la siguiente ecuación para la velocidad de formación de CO_(g), cuya derivación se encuentra en el Anexo A.3.2.

$$r_{CO} = \frac{\gamma P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}}{\left(1 + (1 + \delta P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5})^{0.5}\right)^2} \quad (4.4)$$

Para la velocidad de formación de metano se considera el paso 6 como limitante de la reacción (RDS), relacionado con lo observado en los órdenes aparentes de la velocidad de formación de metano con respecto al hidrógeno. Todas las especies involucradas en el mecanismo de reacción propuesto compiten por el mismo tipo de sitio activo.

$$r_{MeOH} = \frac{\beta P_{CO_2} P_{H_2}^{2.5}}{P_{H_2O} \left(1 + (1 + \delta P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5})^{0.5} \right)^2} \quad (4.5)$$

Los términos γ , β y δ combinan constantes cinéticas y de equilibrio de los pasos elementales.

$$\gamma = k_{CO} K_{HCOO} K_{CO_2} K_{H_2}^{0.5} \quad (4.6)$$

$$\beta = \frac{2k_{MeOH} K_{HCOH} K_{HCO} K_{HCOO} K_{CO_2} K_{H_2}^{2.5}}{K_{H_2O}} \quad (4.7)$$

$$\delta = 8K_{HCOO} K_{H_2}^{0.5} K_{CO_2} \quad (4.8)$$

Las ecuaciones 4.4 y 4.5 describe con precisión los efectos de los reactantes y productos en un amplio rango de condiciones de operación para la formación de $CO_{(g)}$ y metanol. El ajuste de los datos cinéticos condujo a los parámetros presentados en la Tabla 4.4 y la bondad del ajuste se refleja en la Figura 4.19, en donde los datos cinéticos se obtuvieron a conversiones menores al 6% y similares entre sí, como se muestran en la Figura A.4 (Anexo A.1), para evitar efectos causados por la conversión en los descriptores cinéticos, como se discutió anteriormente. En consecuencia, se asume un reactor diferencial para ajustar los datos cinéticos y obtener el modelo propuesto para la formación de $CO_{(g)}$ y metanol (Ecuaciones 4.4 y 4.5, respectivamente). No obstante, los parámetros cinéticos también se estimaron ajustando los datos a un modelo PFR (reactor integral, Sección 2.4.5) en una sección más adelante, para así poder ver con mayor precisión el efecto de los productos en la reacción de formación a lo largo del reactor.

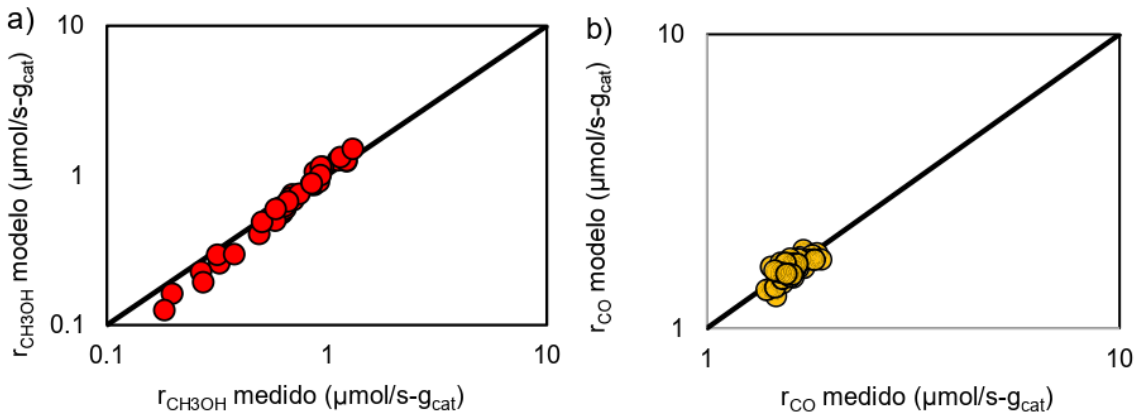
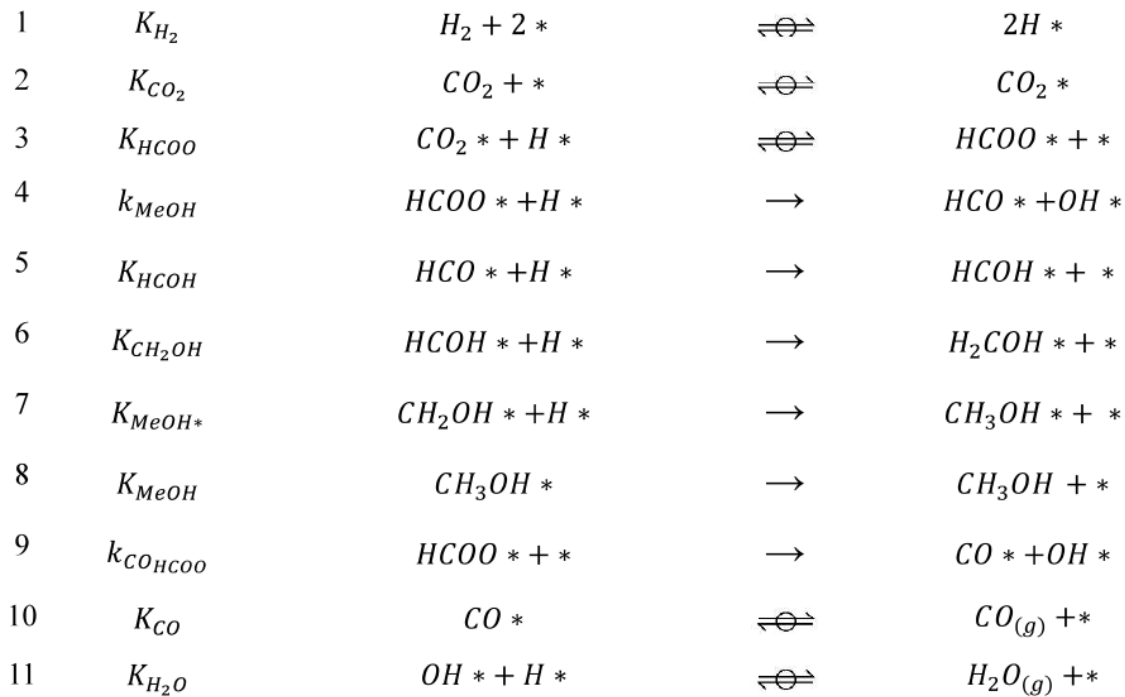


Figura 4.18. Parity Plots para la ecuación de velocidad de formación de (a) metanol y (b) $CO_{(g)}$ propuesta mediante hidrogenación de CO_2 para $8 In_2O_3/ZrO_2$ a $280\text{ }^\circ C$ y 1600 kPa , $180\text{-}980\text{ kPa } CO_2$, $260\text{-}1350\text{ kPa } H_2$, N_2 balanceado.

4.2.4 Mecanismo de reacción de la hidrogenación de CO₂ en In₂O₃/SiO₂



Esquema 4.3. Secuencia propuesta de pasos elementales para la hidrogenación de CO₂ sobre catalizadores de In₂O₃ sobre SiO₂ para formar CO_(g) y metanol.

El Esquema 4.3 muestra una secuencia de pasos elementales consistente con las observaciones cinéticas discutidas anteriormente para la formación de metanol y CO_(g) a partir de la hidrogenación de CO₂ sobre catalizadores de In₂O₃ sobre SiO₂. Se propone que la adsorción disociativa de H₂ este cuasi-equilibrada (paso 1), lo que ha sido respaldada en múltiples investigaciones que han utilizado estas condiciones de reacción [20]. La adsorción de CO₂ y su asociación con un H* (paso 2 y 3) también se consideran cuasi-equilibradas, lo que también se ha informado en catalizadores de In₂O₃ [32]. El RDS para la formación de CO_(g) es la disociación del formiato monodentado en CO* y OH* (paso 9), que también ha sido propuesta en diversos estudios a temperaturas moderadas y altas presiones[10].

Un papel relevante para el soporte de SiO₂ en este mecanismo ha sido descartado en consistencia con estudios previos, ya que en múltiples investigaciones se ha mostrado que no se observan especies de formiato en catalizadores con SiO₂ como soporte, probablemente como consecuencia de que este compuesto carece de sitios para unir, estabilizar y acumular dichas especies [33], esto contrasta con lo observado en catalizadores de In₂O₃, en donde las vacancias de oxígeno favorecen el proceso de adsorción de CO₂ y favorecen la ruta cinética del formiato monodentado [20].

Considerando el Esquema 4.3 y una condición de estado pseudo estacionario en la superficie del catalizador, asumiendo que los pasos 1 a 4 están en cuasi equilibrio y, HCOO^* y $*$ como los intermediarios de reacción más abundantes. La expresión de velocidad de formación de $\text{CO}_{(g)}$ se obtuvo la siguiente ecuación para la velocidad, cuya derivación se encuentra en el Anexo A.3.3.

$$r_{CO} = \frac{\gamma P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}}{(1 + \delta P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5})^2} \quad (4.9)$$

Para la velocidad de formación de metano se considera el paso 4 como el limitante de la reacción

$$r_{MeOH} = \frac{\beta P_{CO_2} P_{H_2}}{(1 + \delta P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5})^2} \quad (4.10)$$

Los términos γ , β y δ combinan constantes cinéticas y de equilibrio de los pasos elementales.

$$\gamma = k_{CO} K_{HCOO} K_{CO_2} K_{H_2}^{0.5} \quad (4.12)$$

$$\beta = k_{MeOH} K_{HCOO} K_{CO_2} K_{H_2} \quad (4.13)$$

$$\delta = K_{11} K_{H_2}^{0.5} K_{CO_2} \quad (4.14)$$

Las ecuaciones 4.9 y 4.10 describe con cierto grado de precisión los efectos de los reactantes y productos en un acotado rango de condiciones de operación para la formación de $\text{CO}_{(g)}$ y metanol. El ajuste de los datos se muestra en la Figura 4.20, en donde los datos cinéticos se obtuvieron en conversiones menores al 1% y similares entre sí, como se muestran en la Figura A.4 (Anexo A.1), para evitar efectos causados por la conversión en los descriptores cinéticos, como se discutió anteriormente. En consecuencia, se asume un reactor diferencial para ajustar los datos cinéticos y obtener el modelo propuesto para la formación de $\text{CO}_{(g)}$ y metanol (Ecuaciones 4.9 y 4.10). No obstante, los parámetros cinéticos también se estimaron ajustando los datos a un modelo PFR (reactor integral, Sección 4.2.5), para así poder ver con mayor precisión el efecto de los productos en la reacción de formación a lo largo del reactor. El pobre ajuste que se evidencia con este mecanismo se debería a que este mecanismo es incapaz de representar el efecto de los productos que se evidenciaron en la Figura 4.20. Además, es importante señalar que al incorporar la cobertura de CO y H_2O en el balance de sitio, por un posible efecto inhibitor, se observó un deterioro aun mayor en la precisión del modelo. Esto indica la necesidad de modificar el modelo considerando el efecto de las presiones de los productos a lo largo del lecho.

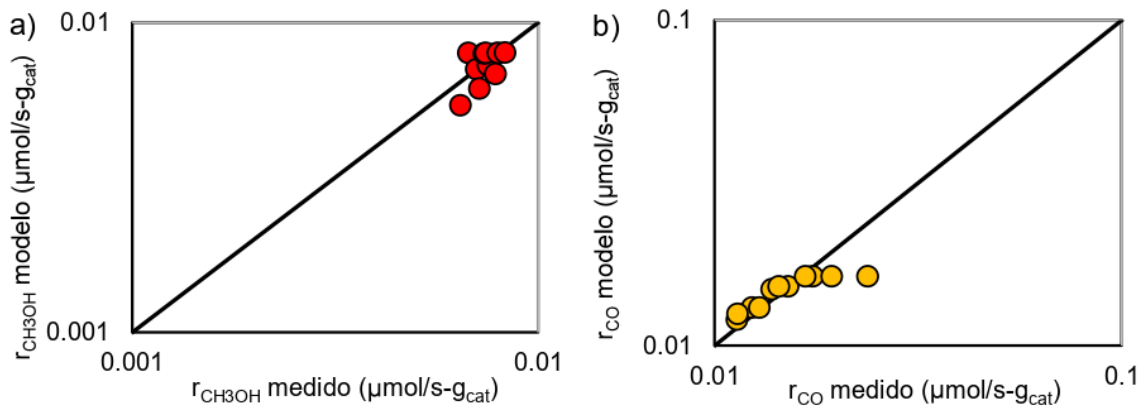


Figura 4.19. Parity Plots para la ecuación de velocidad de formación de (a) metanol y (b) $\text{CO}_{(g)}$ propuesta mediante hidrogenación de CO_2 para $6 \text{ In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ a $280 \text{ }^\circ\text{C}$ y 800 kPa , $80\text{-}210 \text{ kPa CO}_2$, $500\text{-}720 \text{ kPa H}_2$, N_2 balanceado.

4.2.5 Consideración Reactor Integral

En condiciones de reactor diferencial, el efecto que causan los productos a lo largo del reactor es limitado, sobre todo si las conversiones son mayores al 10%. Esto se debe a que, en estas condiciones, no debe existir un gradiente significativo de concentración ni temperatura a lo largo del lecho catalítico, permitiendo que la reacción ocurra en condiciones de estado estacionario y facilitando la obtención de datos cinéticos intrínsecos. Sin embargo, en reactores de lecho fijo los productos acumulados pueden inhibir o catalizar pasos cinéticos, lo que permite identificar efectos no observables en un reactor diferencial [21]. Esto es particularmente relevante en sistemas donde los productos (como H_2O o CO) tienen un impacto negativo en la reacción, como en la hidrogenación de CO_2 . Por esto, se estimaron los parámetros cinéticos, γ , β y δ , ajustando los datos a un modelo PFR, siguiendo las ecuaciones 4.9 y 4.10 para $6 \text{ In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ y las ecuaciones 4.4 y 4.5 para $8 \text{ In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$.

En las Figuras 4.21 y tabla 4.4 podemos observar el ajuste de los datos cinéticos para la velocidad de formación de metanol (CH_3OH) y el valor de sus parámetros cinéticos ajustados para un reactor diferencial e integral, respectivamente. En la Figura 4.21, se observa cómo al considerar un reactor integral el ajuste de los datos cinéticos modelados se ajusta con mayor precisión a los medidos. Para ello, se obtuvieron nuevos parámetros cinéticos tras realizar la integración de las ecuaciones diferenciales que modelan el sistema. Estos parámetros consideran el efecto de la formación de productos a lo largo del reactor, los cuales, como se discutió anteriormente, pueden influir en la reacción al inhibir ciertos pasos cinéticos involucrados en la formación de la especie deseada, lo que permite identificar efectos no observables en un reactor diferencial. Por lo tanto, se puede concluir que la reacción de síntesis de metanol en los catalizadores estudiados sí se ve afectada por los productos, evidenciando que considerar un reactor integral es fundamental para una representación más preciso del sistema. Además, se puede decir que las ecuaciones propuestas para describir las

velocidades de formación son válidas para este conjunto de datos. Sin embargo, queda por analizar estos catalizadores a otras temperaturas de reacción para que los resultados obtenidos tengan una mayor validez científica.

Tabla 4.4. Parámetros cinéticos considerando reactor diferencial e integral para formación de metanol.

Catalizador	Parámetro	R. Diferencial	R. Integral
6 In ₂ O ₃ /SiO ₂	γ ($\mu\text{mol kPa}^{-1.5} \text{ gcat}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$4.18 \cdot 10^{-4}$
	β ($\mu\text{mol kPa}^{-2} \text{ gcat}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$2.31 \cdot 10^{-7}$	$2.36 \cdot 10^{-6}$
	δ ($\text{kPa}^{-1.5}$)	0.175	0.231
8 In ₂ O ₃ /ZrO ₂	γ ($\mu\text{mol kPa}^{-1.5} \text{ gcat}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$2.16 \cdot 10^{-3}$	$2.58 \cdot 10^{-3}$
	β ($\mu\text{mol kPa}^{-3.5} \text{ gcat}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$2.23 \cdot 10^{-8}$	$7.82 \cdot 10^{-9}$
	δ ($\text{kPa}^{-1.5}$)	0.00526	0.263

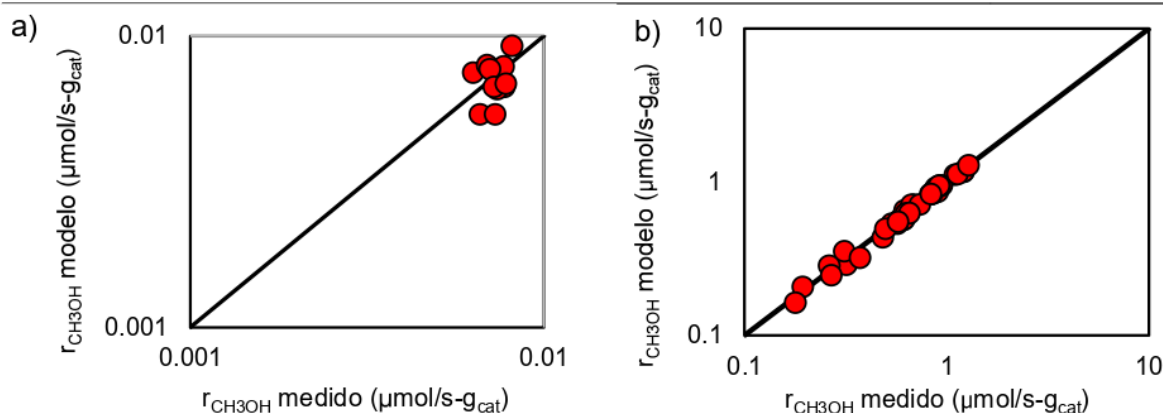


Figura 4.20. Parity Plots asumiendo reactor integral para las ecuaciones 4.5 y 4.10 de velocidad de formación de metanol mediante hidrogenación de CO₂ para (a) 6 In₂O₃/SiO₂ y (b) 8 In₂O₃/ZrO₂, respectivamente.

5. Conclusiones

Para la formación de metano, los catalizadores de Ni/ZrO₂ mostraron una mayor actividad y selectividad en comparación con los catalizadores de Ni/SiO₂, lo que se podría atribuir a la estabilización de intermedios en la interfase Ni-ZrO₂. El estudio cinético mostró similares órdenes aparentes respecto a H₂ y CO₂ con semejanzas en las dependencias, lo que sugiere el mismo mecanismo de reacción sobre ambos sistemas catalíticos. La dependencia de la velocidad de formación de metano con las presiones parciales es consistente con un mecanismo Langmuir-Hinshelwood, donde CO₂ se activa en la superficie del Ni, generando CO* como intermedio y posteriormente hidrogenándose hasta metano. La derivación de la ecuación de velocidad confirmó que la hidrogenación de CO* es el paso determinante de la velocidad (RDS). Además, se deben considerar las especies quimisorbidas H₂O*, CO* y *HCOO* como las más abundantes en la superficie del catalizador, lo que permite explicar el efecto asintótico del metano con las presiones parciales de H₂ y CO₂.

En la síntesis de metanol, los catalizadores de In₂O₃ soportados en SiO₂ y ZrO₂ presentaron diferencias significativas en la interacción con los productos de reacción. Se observó que H₂O inhibe la formación de metanol, con un efecto más pronunciado en In₂O₃/ZrO₂, donde el orden aparente respecto a H₂O fue cercano a -1. Estos catalizadores no solo mostraron una alta actividad y selectividad hacia metanol, sino que también permitieron modelar adecuadamente los procesos cinéticos mediante mecanismos del tipo Langmuir-Hinshelwood. El mecanismo de reacción mostró que en SiO₂ predominan formiatos monodentados, mientras que en ZrO₂ los formiatos bidentados juegan un papel central.

El estudio de la hidrogenación de CO₂ a metano y metanol reveló que el soporte catalítico tiene un impacto clave en la actividad y selectividad de los catalizadores. Los resultados destacan la importancia de considerar efectos de inhibición por producto para el diseño y modelación precisa del proceso de hidrogenación de CO₂ para producir metano o metanol.

Referencias

- Otto, A., et al., *Closing the loop: captured CO₂ as a feedstock in the chemical industry*. Energy & Environmental Science, 2015. **8**(11): p. 3283-3297.
- Bui, M., et al., *Carbon capture and storage (CCS): the way forward*. Energy & Environmental Science, 2018. **11**(5): p. 1062-1176.
- Banerjee, A., et al., *Carbon dioxide utilization via carbonate-promoted C–H carboxylation*. Nature, 2016. **531**(7593): p. 215-219.
- Yang, H., et al., *Mechanisms of CO₂ hydrogenative conversion on supported Ni/ZrO₂ catalyst*. Applied Surface Science, 2022. **600**: p. 154151.
- Gómez, L., et al., *Sorption-enhanced CO and CO₂ methanation (SEM) for the production of high purity methane*. Chemical Engineering Journal, 2022. **440**: p. 135842.
- López-Rodríguez, S., et al., *Elucidating the Role of the Metal Catalyst and Oxide Support in the Ru/CeO₂-Catalyzed CO₂ Methanation Mechanism*. The Journal of Physical Chemistry C, 2021. **125**(46): p. 25533-25544.
- Guo, X., et al., *The influence of La doping on the catalytic behavior of Cu/ZrO₂ for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011. **345**(1): p. 60-68.
- Panagiotopoulou, P., *Hydrogenation of CO₂ over supported noble metal catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2017. **542**: p. 63-70.
- Zhen, W., et al., *Enhancing activity for carbon dioxide methanation by encapsulating (111) facet Ni particle in metal–organic frameworks at low temperature*. Journal of Catalysis, 2017. **348**: p. 200-211.
- Wang, K., et al., *Decoupling the size and support/metal loadings effect of Ni/SiO₂ catalysts for CO₂ methanation*. Fuel, 2021. **304**: p. 121388.
- Takenaka, S., T. Shimizu, and K. Otsuka, *Complete removal of carbon monoxide in hydrogen-rich gas stream through methanation over supported metal catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2004. **29**(10): p. 1065-1073.
- Li, M., H. Amari, and A.C. van Veen, *Metal-oxide interaction enhanced CO₂ activation in methanation over ceria supported nickel nanocrystallites*. Applied Catalysis B: Environmental, 2018. **239**: p. 27-35.
- Solis-Garcia, A., T.A. Zepeda, and J.C. Fierro-Gonzalez, *Spectroscopic evidence of the simultaneous participation of rhodium carbonyls and surface formate species during the CO₂ methanation catalyzed by ZrO₂-supported Rh*. Applied Catalysis B: Environmental, 2022. **304**: p. 120955.
- Jia, X., et al., *Structural effect of Ni/ZrO₂ catalyst on CO₂ methanation with enhanced activity*. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. **244**: p. 159-169.
- Pan, Q., et al., *In situ FTIR spectroscopic study of the CO₂ methanation mechanism on Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂*. Catalysis Science & Technology, 2014. **4**(2): p. 502-509.
- Velu, S., et al., *Selective production of hydrogen for fuel cells via oxidative steam reforming of methanol over CuZnAl(Zr)-oxide catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2001. **213**(1): p. 47-63.
- Zhang, Y., et al., *In₂O₃-modified Cu/SiO₂ as an active and stable catalyst for the hydrogenation of methyl acetate to ethanol*. Chinese Journal of Catalysis, 2018. **39**(1): p. 99-108.
- Wang, Y. and S. Li, *Computational screening of single-atom doped In₂O₃ catalysts for the reverse water gas shift reaction*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2024. **26**(1): p. 381-389.

19. Ren, J., et al., *Insights into the mechanisms of CO₂ methanation on Ni(111) surfaces by density functional theory*. Applied Surface Science, 2015. **351**: p. 504-516.
20. Wang, Y., et al., *Mechanism of methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over Rh16/In₂O₃ catalysts: A combined study on density functional theory and microkinetic modeling*. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2024. **52**(10): p. 1462-1473.
21. Vannice, M.A., *Kinetics of Catalytic Reactions*. 2005.
22. Gutiérrez, A.M., *Efectos de la dispersión de Ni soportado y de la naturaleza del soporte sobre la reacción de hidrogenación de CO₂*, in *Facultad de Ingeniería*. 2023, Universidad de Concepción. p. 63.
23. Villagra-Soza, F., et al., *Scrutinizing the mechanism of CO₂ hydrogenation over Ni, CO and bimetallic NiCo surfaces: Isotopic measurements, operando-FTIR experiments and kinetics modelling*. Journal of Catalysis, 2022. **414**: p. 1-15.
24. Xu, X., et al., *Insights into CO₂ methanation mechanism on cubic ZrO₂ supported Ni catalyst via a combination of experiments and DFT calculations*. Fuel, 2021. **283**: p. 118867.
25. Weatherbee, G.D. and C.H. Bartholomew, *Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: II. Kinetics and mechanism of CO₂ hydrogenation on nickel*. Journal of Catalysis, 1982. **77**(2): p. 460-472.
26. Hibbitts, D. and E. Iglesia, *Prevalence of Bimolecular Routes in the Activation of Diatomic Molecules with Strong Chemical Bonds (O₂, NO, CO, N₂) on Catalytic Surfaces*. Accounts of Chemical Research, 2015. **48**(5): p. 1254-1262.
27. Ojeda, M., et al., *CO activation pathways and the mechanism of Fischer–Tropsch synthesis*. Journal of Catalysis, 2010. **272**(2): p. 287-297.
28. Mansour, H. and E. Iglesia, *Mechanistic Connections between CO₂ and CO Hydrogenation on Dispersed Ruthenium Nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society, 2021. **143**(30): p. 11582-11594.
29. Lin, T.C., et al., *Mechanistic and kinetic relevance of hydrogen and water in CO₂ hydrogenation on Cu-based catalysts*. Journal of Catalysis, 2025. **443**: p. 115936.
30. Yang, C., et al., *Strong Electronic Oxide–Support Interaction over In₂O₃/ZrO₂ for Highly Selective CO₂ Hydrogenation to Methanol*. Journal of the American Chemical Society, 2020. **142**(46): p. 19523-19531.
31. Dong, J., et al., *Synergistic effect between In₂O₃ and ZrO₂ in the reverse water gas shift reaction††Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d4ra01372g>*. RSC Advances, 2024. **14**(21): p. 14868-14874.
32. Frei, M.S., et al., *Mechanism and microkinetics of methanol synthesis via CO₂ hydrogenation on indium oxide*. Journal of Catalysis, 2018. **361**: p. 313-321.
33. Solymosi, F., A. Erdöhelyi, and T. Bánsági, *Infrared study of the surface interaction between H₂ and CO₂ over rhodium on various supports*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1981. **77**(11): p. 2645-2657.

Anexos

A.1 Gráficos y tablas

A.1.1 IF

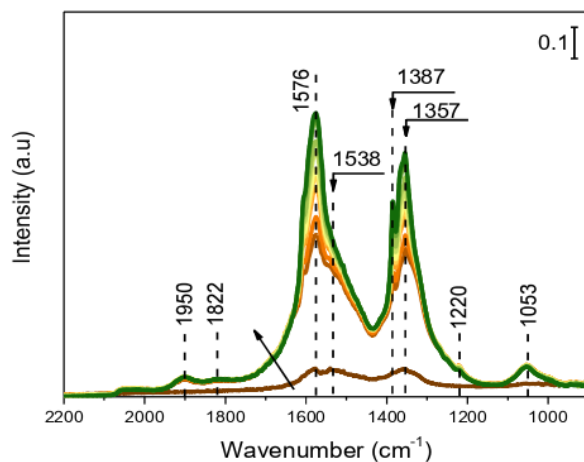


Figura A.1. Mediciones Operando de transmisión en Infrarrojo para la reacción de metanación de CO_2 a 195°C .

A.1.2 Energía de activación aparente

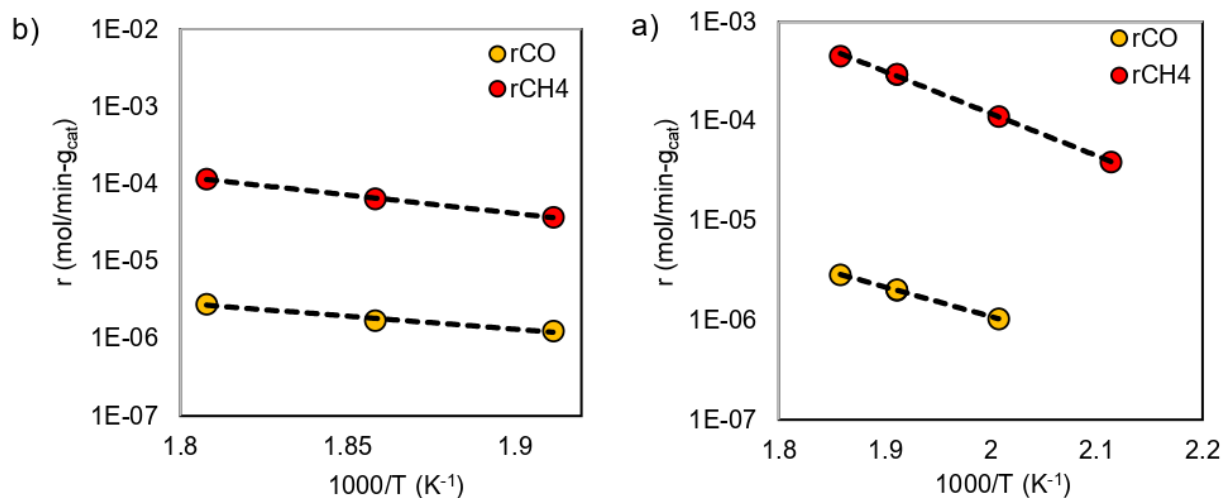


Figura A.2. Gráficos para obtener la energía de activación aparente para la hidrogenación de CO_2 para los catalizadores (a) $0.5\%\text{Ni}/\text{ZrO}_2$ (b) $10\%\text{Ni}/\text{ZrO}_2$ entre $200\text{--}280^\circ\text{C}$, 1 kPa CO_2 , 25 kPa H_2 , N_2 balanceado.

Tabla A.1. Energía de activación aparente para la formación de metano.

	Especie	$0.5\%\text{Ni}/\text{ZrO}_2$	$10\%\text{Ni}/\text{ZrO}_2$
$E_a \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$	CH_4	91.1	81.4
	CO	64.3	57.1

A.1.3 Conversión y selectividad

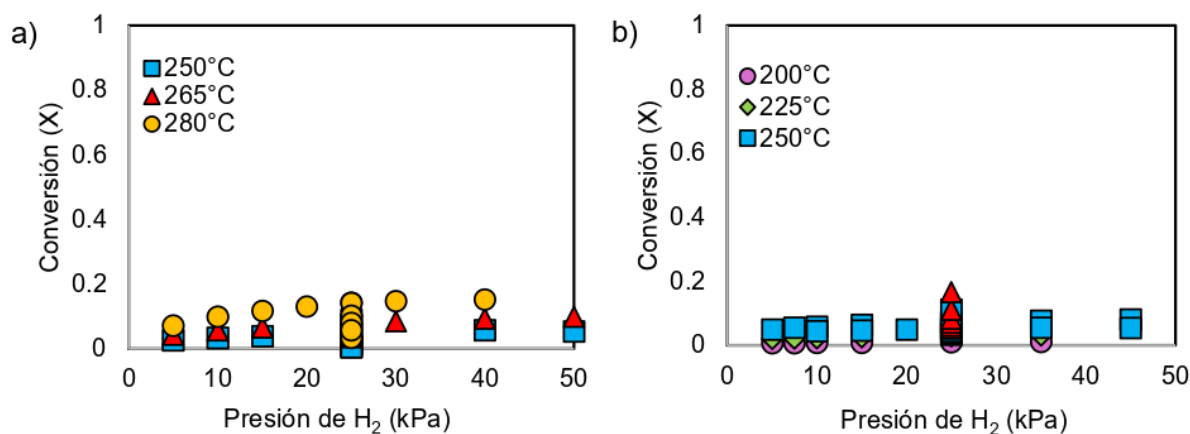


Figura A.3. Conversiones obtenidas para la metanación de CO₂ para los catalizadores a) 0.5%Ni/ZrO₂ b) 10%Ni/ZrO₂ entre 200-280 °C, 0.25-12 kPa CO₂, 5-50 H₂, N₂ balanceado.

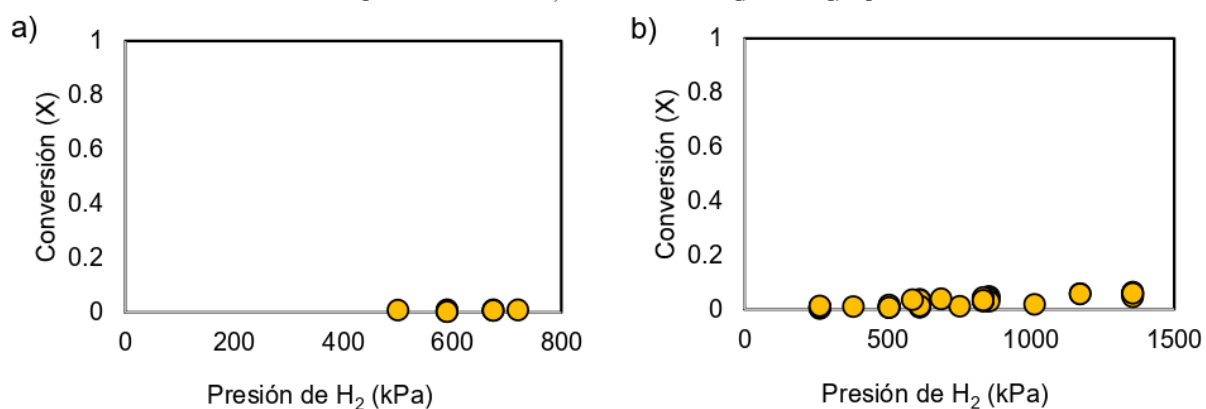


Figura A.4. Conversión en a) 6 In₂O₃/SiO₂ b) 8 In₂O₃/ZrO₂ a diferentes condiciones de operación a 280°C.

Las conversiones de CO₂ a las que se hizo el estudio de formación de metanol fueron menores a 10%, siendo el máximo de 1% para el catalizador soportado en SiO₂ y 6% para el soportado en ZrO₂. Con relación a la selectividad, para el catalizador soportado en SiO₂ se llegó a alcanzar un 37% de selectividad, mientras que para el catalizador soportado en ZrO₂ se llegó a un 47%.

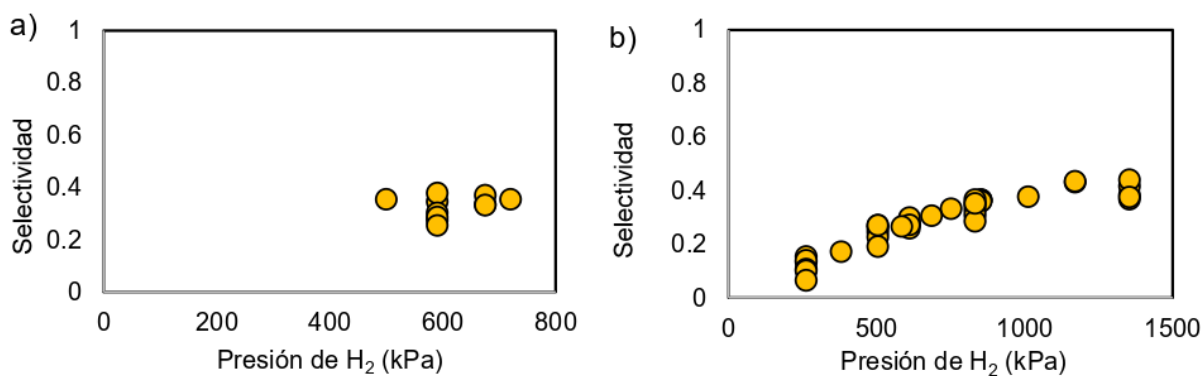


Figura A.5. Selectividad en a) 6 In₂O₃/SiO₂ b) 8 In₂O₃/ZrO₂ a diferentes condiciones de operación a 280°C.

A.1.4 Parity Plot

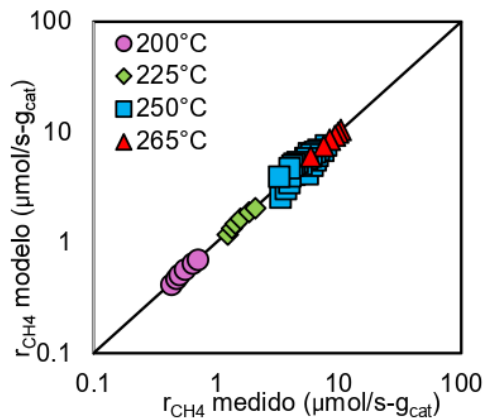


Figura A. 6. Parity Plot para la ecuación 4.1 en función de CO_2 para el catalizador 10% Ni/ZrO₂ a diferentes condiciones de operación.

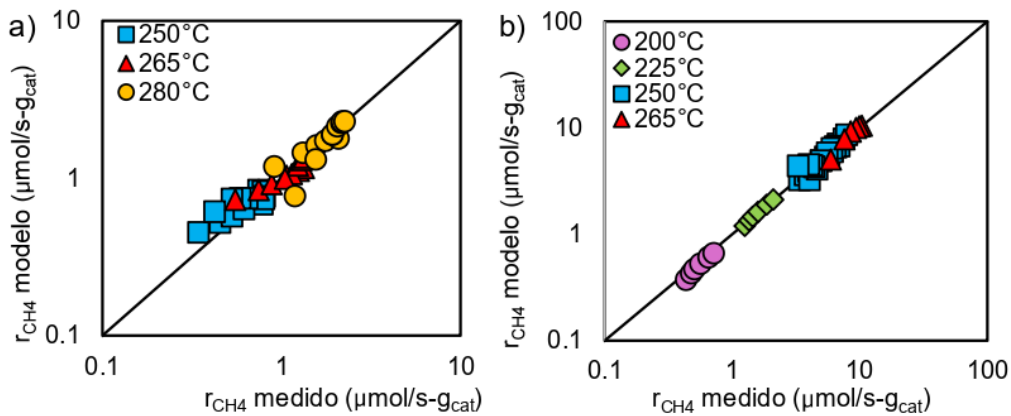


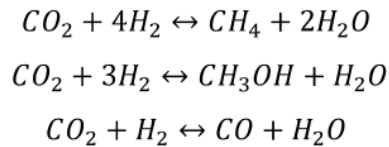
Figura A. 7. Parity Plot para la ecuación 4.1 considerando OH^* para el balance de sitios para los catalizadores a) 0.5%Ni/ZrO₂ b) 10%Ni/ZrO₂ entre 200-280 °C, 0.25-12 kPa CO_2 , 5-50 H_2 , N_2 balanceado.

A.2 Cálculos de limitaciones

Como se mencionó en la sección 3, todas las mediciones se llevaron a cabo bajo un régimen estrictamente cinético y hasta asegurar la condición de operación en estado estacionario, se descartaron las limitaciones de transferencia de calor y masa a través de los criterios de Mears y Weisz-Prater. El cálculo para todos los criterios de este inciso se realiza con los catalizadores más activos de cada caso de estudio, siendo estos el de 10% Ni/ZrO₂ para producir metano y 8 InO₂/ZrO₂ para producir metanol. Se muestra el cálculo del primero mencionado a modo de ejemplo.

A.2.1 Cálculo de fracciones molares

Para el cálculo de las fracciones molares se debe considerar la estequiometría de la reacción. Se tiene las siguientes reacciones



Así las expresiones para determinar cada flujo molar se tienen en la Tabla A.2

Tabla A. 2. Tabla Estequiométrica para la producción de metano y metanol.

Especie	Formación de Metano		Formación de Metanol	
	Entrada	Salida	Entrada	Salida
CO_2	$n_{CO_2,in}$	$n_{CO_2,in} - \xi_1 - \xi_3$	$n_{CO_2,in}$	$n_{CO_2,in} - \xi_1 - \xi_2 - \xi_3$
H_2	$n_{H_2,in}$	$n_{H_2,in} - 4\xi_1 - \xi_3$	$n_{H_2,in}$	$n_{H_2,in} - 4\xi_1 - 3\xi_2 - \xi_3$
CH_4	-	ξ_1	-	ξ_1
CH_3OH	-	-	-	ξ_2
CO	-	ξ_3	-	ξ_3
H_2O	-	$2\xi_1 + \xi_3$	-	$2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3$

* ξ_1 : Grado de avance reacción de hidrogenación de CO_2 a metano, ξ_2 : Grado de avance reacción de hidrogenación de CO_2 a metanol, ξ_3 : Grado de avance reacción RWGS.

A.2.2 Limitaciones de transporte interno

El criterio de Weisz-Prater compara la velocidad de reacción con la transferencia de masa en los poros de los sitios activos, para determinar si la difusión interna es una limitante para la reacción. Si el criterio de Weisz-Prater es menor o igual a 0,3, todas las reacciones con un orden de 2 o menor tienen limitaciones despreciables de transferencia de masa, en cambio, si el valor es superior a 6, existen limitaciones de difusión en los poros (Vannice, 2005).

$$N_{w-p} = \frac{r R_p^2}{C_s D_{eff}} \leq 0.3 \quad (A.1)$$

Con

r : velocidad de reacción, $\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$.

R_p : radio de la partícula, cm.

C_s : concentración de reactivo en la superficie, mol cm^{-3} .

D_{eff} : difusión efectiva en los poros del catalizador, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.

La concentración en la superficie se puede aproximar a la concentración de CO_2 en el seno del lecho catalítico:

$$C_s \approx C_o = \frac{P_{CO_2}}{R T} \quad (A.2)$$

Considerando una presión parcial de CO₂ de 3 kPa. Para la temperatura se elige la condición más desfavorable, es decir, la temperatura máxima de operación, 265°C (538.15 K). Reemplazando se obtiene

$$C_s = \frac{3 \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101.325 \text{ kPa}}}{82.06 \frac{\text{atm cm}^3}{\text{mol K}} \cdot 538.15 \text{ K}} = 6.70 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

Dado que el catalizador fue tamizado con diámetros entre 106 μm y 380 μm, se elige la condición más desfavorable con un $R_p = 0.019 \text{ cm}$. Para el cálculo de la difusividad se considera que se está trabajando con poros muy pequeños, por lo tanto, la difusividad del poro es dominada por la difusividad de Knudsen.

$$D_{\text{eff}} \approx D_{\text{Kn}} = \frac{\bar{v} D_p}{3} \quad (A.3)$$

Con

\bar{v} : la velocidad media del gas, cm s⁻¹.

D_p : diámetro de poro, cm.

La velocidad media se calcula con la siguiente ecuación.

$$\bar{v} = \left(\frac{8 k_b T}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (A.4)$$

Con

k_b : constante de Boltzman, 1.3806 · 10⁻¹⁶ erg K⁻¹.

m : masa molar de la especie molecular, g amu⁻¹.

Reemplazando, se obtiene una velocidad media del gas de

$$\bar{v} = \left(\frac{8 \cdot 1.3806 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{K}} \cdot 538.15 \text{ K}}{\pi \cdot 44.01 \text{ amu} \cdot 1.66 \cdot 10^{-24} \frac{\text{g}}{\text{amu}}} \right)^{1/2} = 50\,889 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

Considerando un diámetro de poro de 16.1 nm se obtiene,

$$D_{\text{Kn}} = \frac{50\,889 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \cdot 16.1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}}{3} = 0.027 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

Por lo tanto, para la velocidad de reacción más alta ($2.08 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{gcat s}}$), y considerando que la densidad aproximada del catalizador 10% Ni/ZrO₂ es 5.7 g/cm³, se obtiene

$$N_{W-P} = \frac{5.92 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{s}} \cdot (1.9 \cdot 10^{-2} \text{cm})^2}{6.70 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \cdot 0.0273 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}} = 0.1$$

De manera análoga se obtiene el N_{W-P} para el catalizador de 8 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ obteniendo un valor de menor a 0.3 y cumpliendo con el criterio. Con esto, quedan descartadas las limitaciones de transferencia de masa interna para todos los catalizadores preparados.

A.2.3 Limitaciones de transporte externo

Para comprobar que no existen limitaciones difusionales externas (entre el seno de la fase gaseosa y la superficie del catalizador) se utilizará el criterio de Mears [21].

$$\frac{r\rho_b R_p n}{k_c C_{Ab}} < 0.15 \quad (\text{A.5})$$

Con

r : velocidad de reacción, $\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$.

ρ_b : densidad del catalizador, g cm^{-3} .

R_p : radio de la partícula, cm .

n : orden de la reacción.

k_c : coeficiente de transferencia de masa, m s^{-1} .

C_{Ab} : concentración volumétrica del reactivo, mol m^{-3} .

En primer lugar, se calculó la velocidad de flujo en el tubo considerando el diámetro de 6.3 mm.

$$u = \frac{F_T}{A_T} \quad (\text{A.6})$$

Con

F_T : flujo total, $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$.

A_T : área transversal del reactor, cm^2 .

$$u = \frac{100 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ seg}}}{0.312 \text{ cm}^2} = 5.34 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

Además, se obtuvo la densidad del lecho de manera experimental siendo de 2840 kg m^{-3} . Con este valor y el de la zirconia que es de 5680 kg/m^3 , se obtiene la porosidad:

$$\phi = 1 - \frac{\rho_{\text{lecho}}}{\rho_{\text{sólido}}} = 0.5 \quad (\text{A.7})$$

La densidad del fluido se calcula con la expresión para mezcla de gases ideales.

$$\rho_f = \frac{P \cdot PM_{mezcla}}{RT_b} \quad (\text{A.8})$$

Con

P_{total} : presión total, atm.

PM_{mezcla} : masa molecular de la mezcla, g mol⁻¹.

T_b : temperatura bulk del fluido, K.

La masa molecular de la mezcla fue obtenida a partir de una ponderación con las fracciones molares de cada componente.

$$\rho_f = \frac{1 \text{ atm} \cdot 21.9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{82.05 \frac{\text{atm cm}^3}{\text{mol K}} \cdot 538.15 \text{ K}} = 0.00049 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

La viscosidad se obtiene a partir de una ponderación con las fracciones molares de cada componente obteniendo 15.2 μPa s. De esta forma quedan definidos todos los parámetros para obtener el número de Reynolds.

$$Re' = \frac{u d_p \rho_f}{\mu(1 - \phi)} = 1.33 \quad (\text{A.9})$$

Es necesario también calcular el número de Schmidt.

$$Sc = \frac{\mu}{\rho_f D_{CO_2-N_2}} \quad (\text{A.10})$$

Donde $D_{CO_2-N_2}$ corresponde a la difusividad de CO_2 en N_2 . Este valor a la temperatura de estudio corresponde a $4.58 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. De esta forma, es posible calcular este número.

$$Sc = \frac{1.5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{m s}}}{0.49 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 4.58 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}} = 0.669$$

Conocidos los números de Reynolds y Schmidt es posible obtener el número de Sherwood, que a su vez permite obtener la constante de transferencia de masa k_c con lo que finalmente podemos calcular el número de Mears.

$$Sh' = Re'^{0.5} Sc^{\frac{1}{3}} = 1.01 \quad (\text{A.11})$$

$$Sh = \frac{Sh'(1 - \phi)\gamma}{\phi} = 1.00 \quad (\text{A.12})$$

$$Sh = \frac{k_c d_p}{D_{CO_2-N_2}} \quad (\text{A.13})$$

Despejando k_c de la expresión se obtiene 12.1 cm s^{-1} .

Finalmente, solo queda por obtener la concentración de CO₂ en el seno del fluido.

$$C_{CO_2,b} = C_{CO_2,i} \left(1 - \frac{x}{2}\right) \quad (\text{A.14})$$

Siendo $C_{CO_2,i}$ la concentración de entrada. Considerando una conversión extrema del 50%, se obtiene $C_{CO_2,b} = 9.21 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$. Con esto definido ya se puede obtener el número de Mears tomando un orden de reacción de 1.

$$MR = \frac{5.92 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{ s}} \cdot 0.019 \text{ cm} \cdot 1}{12.1 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \cdot 9.75 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}} = 0.01$$

De manera análoga se obtiene el MR para el catalizador de 8 In₂O₃/ZrO₂, menor a 0.15 y cumpliendo con el criterio. Con esto, quedan descartadas las limitaciones de transferencia de masa externa para todos los catalizadores preparados.

A.2.4 Limitaciones de transferencia de calor

Para descartar limitaciones por transferencia de calor se utiliza el criterio de Mears expuesto en la ecuación A.15.

$$\left| \frac{-\Delta H_r r \rho_b R_p E_{ap}}{h T_b^2 R} \right| < 0.15 \quad (\text{A.15})$$

Con

r : velocidad de reacción, mol cm⁻³ s⁻¹.

ρ_b : densidad del catalizador, g cm⁻³.

R_p : radio de la partícula, cm.

ΔH_r : entalpía de reacción, kJ mol⁻¹.

E_{ap} : energía de activación aparente, kJ mol⁻¹.

h : coeficiente de transferencia de calor entre el gas y la partícula, kJ m⁻² s⁻¹ K⁻¹.

T_b : temperatura del seno del fluido, K.

Teniendo la correlación para el número de Nusselt.

$$Nu = 2 + 0.6 Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (\text{A.16})$$

Siendo Pr el número de Prandtl y Re el Reynolds. Estos números adimensionales pueden ser obtenidos mediante las ecuaciones enunciadas a continuación.

$$Nu = \frac{h d_p}{k_f} \quad (\text{A.17})$$

$$Re = \frac{u d_p \rho_f}{\mu} \quad (\text{A.18})$$

$$Pr = \frac{\mu C_p}{k_f} \quad (\text{A.19})$$

Con

h : coeficiente de transferencia de calor, $\text{kJ m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$.

d_p : diámetro de partículas de catalizador, m.

k_f : conductividad térmica del gas, $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$.

C_p : capacidad calorífica, $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Dado que la mezcla contiene un 73% de nitrógeno, siendo la especie más abundante, se consideran sus propiedades de capacidad calorífica y conductividad térmica para el cálculo del Nu y el Pr. Donde

se tiene $k_f = 4.2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kJ}}{\text{m s K}}$ y $C_p = 1.04 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$.

Realizando los cálculos se obtiene:

$$Pr = \frac{1.5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{m s}} \cdot 1.04 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}}{4.2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kJ}}{\text{m s K}}} = 0.37$$

$$Re = \frac{0.054 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 0.49 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 3.8 \cdot 10^{-4} \text{m}}{1.5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{m s}}} = 0.66$$

Reemplazando en estos valores en la ecuación 7.13.

$$Nu = 2 + 0.6Re^{1/2}Pr^{1/3} = 2.35$$

Con este valor se despeja el coeficiente de transferencia de calor h de la ecuación 7.14

$$h = \frac{Nu k_f}{d_p} = \frac{2.35 \cdot 4.2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kJ}}{\text{m s K}}}{3.8 \cdot 10^{-4} \text{m}} = 0.26 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^2 \text{s K}}$$

Reemplazando en la ecuación 3.9

$$MR = \frac{165 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot 5.92 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{s}} \cdot 0.00019 \text{m} \cdot 81 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{0.26 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^2 \text{s K}} \cdot (538.15 \text{K})^2 \cdot 8.314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} = 0.024$$

De manera análoga se obtiene el MR para el catalizador de 8 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, menor a 0.15 y cumpliendo con el criterio. Con esto, quedan descartadas las limitaciones de transferencia de calor para todos los catalizadores preparados.

A.2.5 Cercanía al equilibrio

Dado el avance de la reacción de hidrogenación de CO₂ hacia CH₄, CH₃OH y CO, se obtuvo la aproximación al equilibrio para determinar si la reacción fue llevada a cabo en régimen cinético. Se considera la expresión para el cálculo de la constante de equilibrio

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta G}{R T} \quad (\text{A.20})$$

Con

K_{eq} : constante de equilibrio.

ΔG : energía de Gibbs a la temperatura T, $kJ mol^{-1}$.

T: temperatura, K⁻¹.

R: constante de los gases ideales, $8.314 J mol^{-1}$.

Considerando los efectos de la temperatura, el termino derecho de la ecuación se puede obtener mediante la siguiente expresión.

$$\frac{\Delta G}{R T} = \frac{\Delta G_o - \Delta H_o}{R T_o} + \frac{\Delta H_o}{R T} + \frac{1}{T} \int_{T_o}^T \frac{\Delta C_p}{R} dT - \int_{T_o}^T \frac{\Delta C_p}{R T} dT \quad (\text{A.21})$$

Con

ΔG_o : energía libre de Gibbs, $kJ mol^{-1}$.

ΔH_o : entalpía de formación a una temperatura To, $kJ mol^{-1}$.

Estos valores se enuncian en la Tabla A.3 a una temperatura de 298.15 K

Tabla A.3. Entalpías estándar y energía de Gibbs de formación a 298.15 K.

Compuesto	$\Delta H_{298.15} (J/mol)$	$\Delta G_{298.15} (J/mol)$
H ₂ O	-241 818	-228 572
CH ₄	-74 520	-50 460
CH ₃ OH	-200 660	-161 960
CO	-110 525	-137 168
CO ₂	-393 509	-394 359

La capacidad calorífica de cada especie está dada por la ecuación A.4.3.

$$\frac{C_p}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad (\text{A.22})$$

Las constantes de la ecuación para cada especie están tabuladas en la Tabla A.4.

Tabla A. 4. Constantes para la obtención de la capacidad calorífica.

Compuesto	A	10 ³ B	10 ⁶ C	10 ⁻⁵ D
-----------	---	-------------------	-------------------	--------------------

H ₂ O	3.470	1.450	0	0.121
CH ₄	1.702	9.081	-2.164	0
CH ₃ OH	2.21	12.216	-3.45	0
CO	3.376	0.557	0	-0.031
CO ₂	5.457	1.045	0	-1.157
H ₂	3.249	0.422	0	0.083

Con esto ya se obtienen todos los parámetros para calcular las constantes de equilibrio a todas las temperaturas y reacciones de estudio, resumiéndolas en la Tabla A.5.

Tabla A. 5. Constantes de equilibrio para la formación de CO, CH₃OH y CH₄ a las temperaturas de estudio

Temperaturas	K_{eq,CH_4}	$K_{eq,CO}$	K_{eq,CH_3OH}
200°C	858 997 555	0.004227	$8.97 \cdot 10^{-5}$
225°C	93 728 226	0.007027	$4.36 \cdot 10^{-5}$
250°C	12 478 677	0.011099	$2.24 \cdot 10^{-5}$
265°C	4 049 315	0.014289	$1.55 \cdot 10^{-5}$
280°C	1 391 335	0.018130	$1.08 \cdot 10^{-5}$

Obtenidas las constantes de equilibrio, las aproximaciones al equilibrio para la formación de CH₄ y CO se calculan mediante las ecuaciones, respectivamente.

$$\eta_{CH_4} = \frac{1}{K_{eq,CH_4} P^2} \left(\frac{y_{CH_4} y_{H_2O}^2}{y_{CO_2} y_{H_2}^4} \right) \quad (A.23)$$

$$\eta_{CH_3OH} = \frac{1}{K_{eq,CH_3OH} P^2} \left(\frac{y_{CH_3OH} y_{H_2O}}{y_{CO_2} y_{H_2}^3} \right) \quad (A.24)$$

$$\eta_{CH_4} = \frac{1}{K_{eq,CO}} \left(\frac{y_{CO} y_{H_2O}}{y_{CO_2} y_{H_2}} \right) \quad (A.25)$$

Siendo y_i las fracciones molares del compuesto i.

En la Tabla A.6 se muestran la aproximación al equilibrio de cada catalizador, siendo en todos los casos muy inferior a 1.

Tabla A.6. Resultados cercanía al equilibrio.

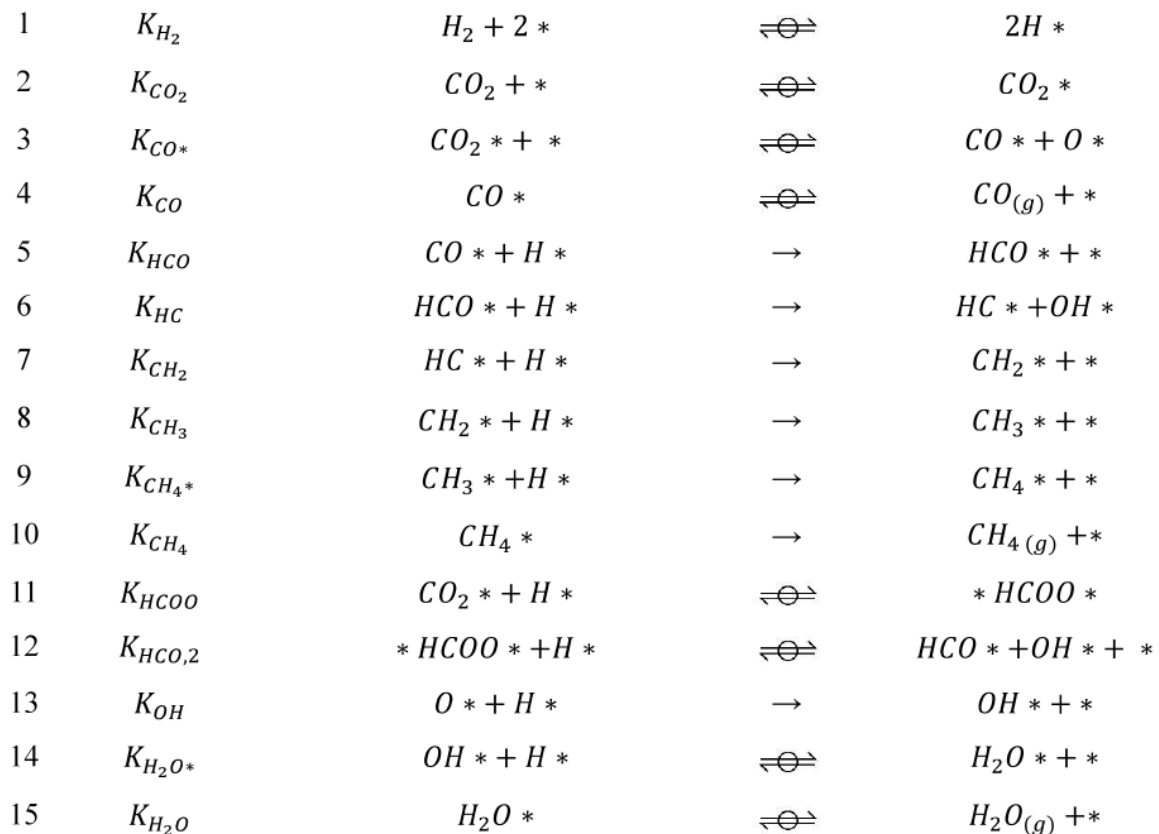
Catalizador	Aproximación al equilibrio	200°C	225°C	250°C	265°C	280°C
0.5%Ni/ZrO ₂	η_{CH_4}	-		$8.3 \cdot 10^{-17}$	$5.0 \cdot 10^{-15}$	$2.7 \cdot 10^{-14}$
	η_{CO}	-		$5.3 \cdot 10^{-4}$	$9.7 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$

10%Ni/ZrO ₂	η_{CH_4}	$1.4 \cdot 10^{-20}$	$3.2 \cdot 10^{-18}$	$4.7 \cdot 10^{-16}$	$2.2 \cdot 10^{-14}$	-
	η_{CO}	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$9.3 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$5.7 \cdot 10^{-4}$	-
6In ₂ O ₃ /SiO ₂	η_{CH_3OH}	-	-	-	$1.8 \cdot 10^{-2}$	-
	η_{CO}	-	-	-	$4.7 \cdot 10^{-4}$	-
8In ₂ O ₃ /ZrO ₂	η_{CH_3OH}	-	-	-	$4.6 \cdot 10^{-5}$	-
	η_{CO}	-	-	-	$4.3 \cdot 10^{-2}$	-

A.3 Mecanismos de reacción y modelos cinéticos

A.3.1 Mecanismo de reacción y modelo cinético para la hidrogenación de CO₂ a metano en Ni/ZrO₂.

Se considera la siguiente secuencia de pasos elementales para la reacción de hidrogenación de CO₂ para formar metano en catalizador de Ni soportado en ZrO₂.



Considerando el paso 5 como el paso determinante de la velocidad de formación de CH₄:

$$r_{CH_4} = k_5 \theta_{CO*} \theta_{H*}$$

Del paso 1 y 4

$$\theta_{H^*} = \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} \theta_*$$

$$\theta_{CO^*} = K_{CO} P_{CO} \theta_*$$

Entonces

$$r_{CH_4} = k_5 K_{CO} P_{CO} \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} \theta_*^2$$

Considerando el balance de sitios:

$$L = [*] + [H_2O^*] + [CO^*] + 2[*HCOO^*]$$

Del paso 11

$$\theta_{*HCOO^*} = K_{11} \theta_{CO_2^*} \theta_{H_2^*}$$

Consideramos el paso 2

$$\theta_{CO_2^*} = K_{CO_2} P_{CO_2} \theta_*$$

Se tiene

$$\theta_{*HCOO^*} = K_{11} K_{CO_2} \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} P_{CO_2} \theta_*^2$$

Del paso 15

$$\theta_{H_2O^*} = K_{H_2O} P_{H_2O} \theta_*$$

Reemplazando en la ecuación del balance

$$L = [*] + K_{H_2O} P_{H_2O} [*] + K_{CO} P_{CO} [*] + 2 \frac{K_{11} K_{CO_2} \sqrt{K_{H_2} P_{CO_2}} P_{H_2}^{0.5} [*]^2}{L}$$

$$\left(\frac{L}{[*]}\right)^2 - (1 + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO} P_{CO}) \frac{L}{[*]} - 2K_{11} K_{CO_2} \sqrt{K_{H_2} P_{CO_2}} P_{H_2}^{0.5} = 0$$

Usando la ecuación cuadrática

$$\frac{[*]}{L} = \theta_* = \frac{2}{(1 + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO} P_{CO}) + \sqrt{(1 + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO} P_{CO})^2 + 4K_{11} K_{CO_2} \sqrt{K_{H_2} P_{CO_2}} P_{H_2}^{0.5}}}$$

Finalmente

$$r_{CH_4} = \frac{4k_5 K_{CO} K_{H_2}^{0.5} P_{CO} P_{H_2}^{0.5}}{\left[1 + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{(1 + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO} P_{CO})^2 + 8K_{11} K_{CO_2} \sqrt{K_{H_2} P_{CO_2}} P_{H_2}^{0.5}}\right]^2}$$

Para que la ecuación quede en términos de P_{CO_2} , se tiene del paso 3

$$K_3 \theta_{CO_2^*} \theta_* = \theta_{CO^*} \theta_{O^*}$$

Considerando un estado pseudo estacionario para O^* y CO^* :

$$\frac{d\theta_{O^*}}{dt} = K_3\theta_{CO_2^*}\theta_* - K_{-3}\theta_{CO^*}\theta_{O^*} - K_{13}\theta_{O^*}\theta_{H^*} = 0$$

$$\frac{d\theta_{CO^*}}{dt} = K_3\theta_{CO_2^*}\theta_* - K_{-3}\theta_{CO^*}\theta_{O^*} - k_5\theta_{CO^*}\theta_{H^*} = 0$$

Restando las dos ecuaciones

$$-k_{13}\theta_{O^*}\theta_{H^*} + k_5\theta_{CO^*}\theta_{H^*} = 0$$

Entonces, la cobertura de O^* es

$$\theta_{O^*} = \frac{k_5\theta_{CO^*}}{K_{13}}$$

Remplazando

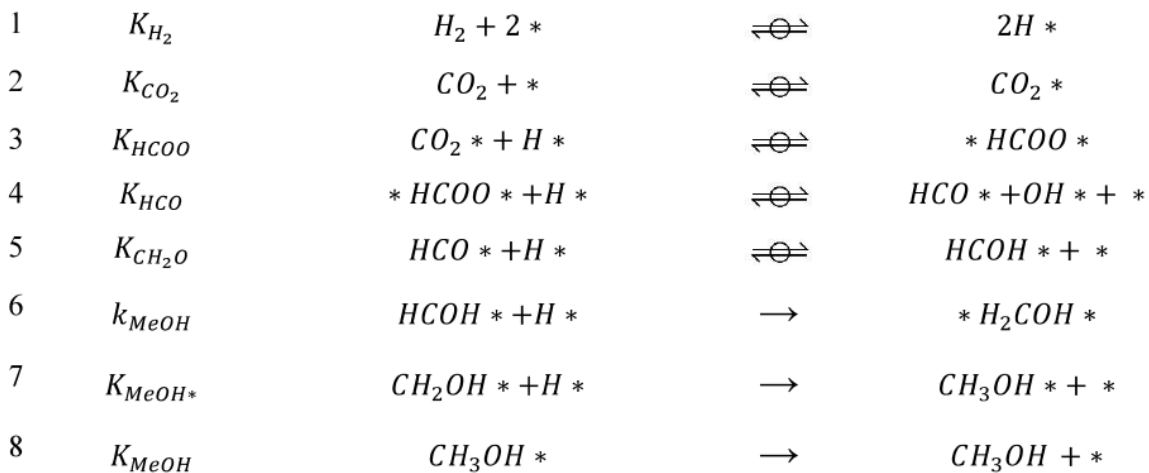
$$K_{CO}P_{CO} = \sqrt{\frac{K_3K_{13}K_{CO_2}}{k_5} P_{CO_2}}$$

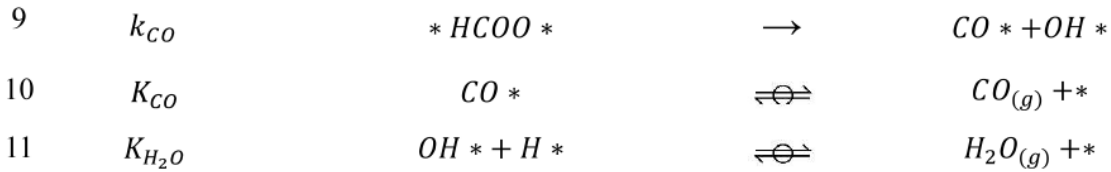
Finalmente,

$$r_{CH_4} = \frac{2k_5 \sqrt{\frac{K_3k_{12}K_{CO_2}K_{H_2}}{k_5} P_{CO_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5}}}{\left[1 + K_{H_2O}P_{H_2O} + \left(\frac{K_3K_{13}K_{CO_2}P_{CO_2}}{k_5} \right)^{0.5} + \sqrt{\left(1 + K_{H_2O}P_{H_2O} + \left(\frac{K_3K_{13}K_{CO_2}P_{CO_2}}{k_5} \right)^{0.5} \right)^2 + 4K_{11}K_{CO_2}K_{H_2}^{0.5}P_{CO_2}P_{H_2}^{0.5}} \right]^2}$$

A.3.2 Mecanismo de reacción y modelo cinético para la hidrogenación de CO_2 a metanol en InO_2/ZrO_2 .

Se considera la siguiente secuencia de pasos elementales para la reacción de hidrogenación de CO_2 para formar metanol en catalizador de InO_2 soportado en ZrO_2 .





Si consideramos el paso 6 como el paso determinante de la velocidad de formación de CH_3OH :

$$r_{MeOH} = k_{MeOH} \theta_{HCOH} \theta_H$$

Considerando los pasos cuasi-equilibrados:

$$\theta_{HCOH} = \frac{K_{HCOH} \theta_{HCO} \theta_H}{\theta_*}$$

$$\theta_{HCO} = \frac{K_{HCO} \theta_* \theta_{HCOO} \theta_H}{\theta_{OH} \theta_*}$$

$$\theta_{HCOO} = K_{HCOO} \theta_{CO_2} \theta_H$$

$$\theta_{OH} = \frac{K_{H_2O} P_{H_2O} \theta_*^2}{\theta_H}$$

$$\theta_{CO_2} = K_{CO_2} P_{CO_2} \theta_*$$

$$\theta_{H_2} = (K_{H_2} P_{H_2})^{0.5} \theta_*$$

Se reemplaza θ_{HCOH}

$$r_{MeOH} = k_{MeOH} \frac{K_{HCOH} \theta_{HCO} \theta_H^2}{\theta_*}$$

Se reemplaza θ_{HCO}

$$r_{MeOH} = k_{MeOH} \frac{K_{HCOH} K_{HCO} \theta_* \theta_{HCOO} \theta_H^3}{\theta_{OH} \theta_*^2}$$

Se reemplaza θ_{HCOO}

$$r_{MeOH} = k_{MeOH} \frac{K_{HCOH} K_{HCO} K_{HCOO} \theta_{CO_2} \theta_H^4}{\theta_{OH} \theta_*^2}$$

Se reemplaza θ_{OH}

$$r_{MeOH} = k_{MeOH} \frac{K_{HCOH} K_{HCO} K_{HCOO} \theta_{CO_2} \theta_H^5}{K_{H_2O} P_{H_2O} \theta_*^4}$$

Se reemplaza θ_{CO_2} y θ_{H_2}

$$r_{MeOH} = k_{MeOH} \frac{K_{HCOH} K_{HCO} K_{HCOO} K_{CO_2} P_{CO_2} K_{H_2}^{2.5} P_{H_2}^{2.5}}{K_{H_2O} P_{H_2O}} \theta_*^2$$

Considerando el balance de sitios:

$$L = [*] + 2[* HCOO *]$$

Con

$$*HCOO* = \frac{K_{HCOO} K_{H_2}^{0.5} K_{CO_2} P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5} [*]^2}{L}$$

Reemplazando

$$L = \frac{\theta_*}{L} + \frac{K_{HCOO} K_{CO_2} \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} P_{CO_2} \theta_*^2}{L}$$

$$\left(\frac{L}{[*]}\right)^2 - \frac{L}{[*]} - K_{HCOO} K_{H_2}^{0.5} K_{CO_2} P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5} = 0$$

Usando la ecuación cuadrática

$$\frac{[*]}{L} = \theta_* = \frac{1}{1 + \sqrt{1 + K_{11} K_{H_2}^{0.5} K_{CO_2} P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}}}$$

Finalmente

$$r_{MeOH} = \frac{2k_{MeOH} K_{HCOH} K_{HCO} K_{HCOO} K_{CO_2} P_{CO_2} K_{H_2}^{2.5} P_{H_2}^{2.5}}{K_{H_2O} P_{H_2O} \left[1 + \sqrt{1 + 8K_{HCOO} K_{H_2}^{0.5} K_{CO_2} P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}}\right]^2}$$

Para el $CO_{(g)}$, se considera el paso 9 como el paso determinante de la velocidad de formación

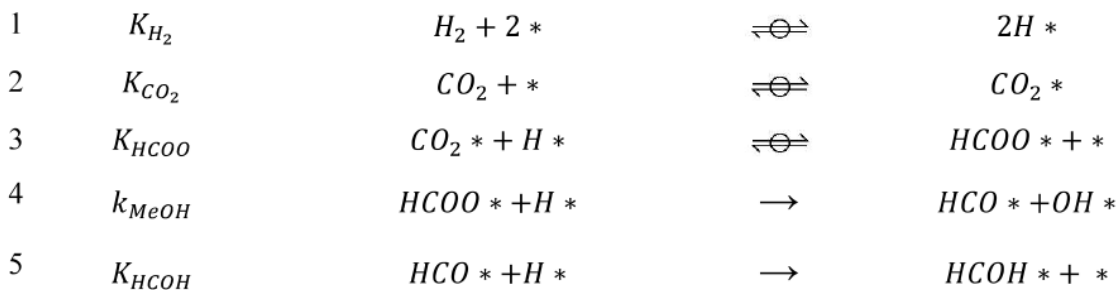
$$r_{CO} = k_{CO} \theta_{HCOO}$$

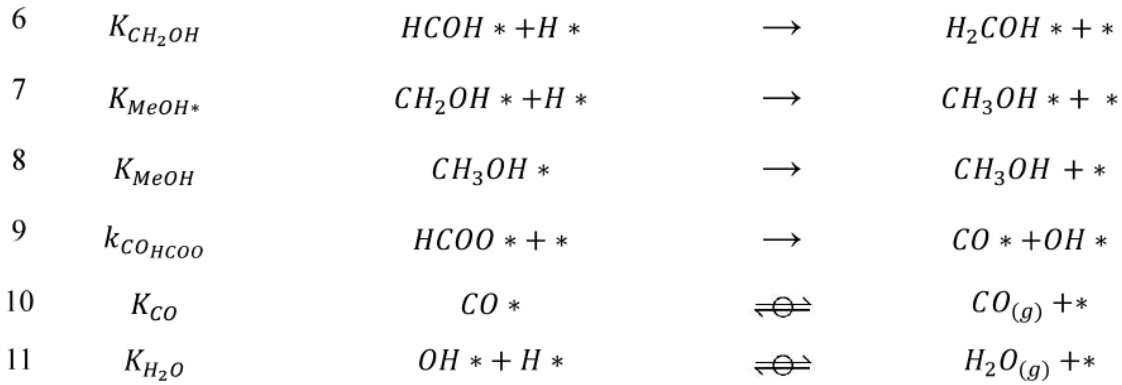
Reemplazando

$$r_{CO} = \frac{k_{CO} K_{HCOO} K_{CO_2} K_{H_2}^{0.5} P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}}{\left[1 + \sqrt{1 + 8K_{HCOO} K_{H_2}^{0.5} K_{CO_2} P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}}\right]^2}$$

A.3.3 Mecanismo de reacción y modelo cinético para la hidrogenación de CO_2 a metanol en InO_2/SiO_2 .

Se considera la siguiente secuencia de pasos elementales para la reacción de hidrogenación de CO_2 para formar metanol en catalizador de InO_2 soportado en SiO_2 .





Si consideramos el paso 4 como el paso determinante de la velocidad de formación de CH_3OH :

$$r_{MeOH} = k_{MeOH} \theta_{HCOO*} \theta_H$$

Considerando los pasos cuasi-equilibrados:

$$\theta_{HCOO*} = \frac{K_{HCOO} \theta_{CO_2} \theta_H}{\theta_*}$$

$$\theta_{CO_2} = K_{CO_2} P_{CO_2} \theta_*$$

$$\theta_{H_2} = (K_{H_2} P_{H_2})^{0.5} \theta_*$$

Se reemplaza θ_{HCOO*}

$$r_{MeOH} = k_{MeOH} \frac{K_{HCOO} \theta_{CO_2} \theta_H^2}{\theta_*}$$

Se reemplaza θ_{CO_2}

$$r_{MeOH} = k_{MeOH} K_{HCOO} K_{CO_2} P_{CO_2} \theta_H^2$$

Se reemplaza θ_{H_2}

$$r_{MeOH} = k_{MeOH} K_{HCOO} K_{CO_2} P_{CO_2} K_{H_2} P_{H_2} \theta_*^2$$

Considerando el balance de sitios:

$$L = [*] + [HCOO*]$$

Reemplazando

$$L = \frac{\theta_*}{L} + \frac{K_{HCOO} K_{CO_2} \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} P_{CO_2} \theta_*}{L}$$

$$\frac{[*]}{L} = \theta_* = \frac{1}{1 + K_{11} K_{H_2}^{0.5} K_{CO_2} P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}}$$

Finalmente

$$r_{MeOH} = \frac{k_{MeOH} K_{HCOO} K_{CO_2} K_{H_2} P_{CO_2} P_{H_2}}{[1 + K_{11} K_{H_2}^{0.5} K_{CO_2} P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}]^2}$$

Para el $\text{CO}_{(g)}$, se considera el paso 9 como el paso determinante de la velocidad de formación

$$r_{\text{CO}} = k_{\text{CO}} \theta_{\text{HCOO}} \theta_*$$

Reemplazando

$$r_{\text{CO}} = \frac{k_{\text{CO}} K_{\text{HCOO}} K_{\text{CO}_2} K_{\text{H}_2}^{0.5} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^{0.5}}{[1 + K_{11} K_{\text{H}_2}^{0.5} K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^{0.5}]^2}$$

A.4 Códigos MATLAB

A.4.1 Código principal

Hidrogenación de CO_2 a metano

modificar las expresiones ODESTST_CH4 y nlm_CH4 para variar la expresión de velocidad

```
close all; clc; clear
load('dd_10NiZrO2_523K.mat')
% Col. 1: total pressure of the reactor / kPa
% Col. 2: T / K
% Col. 3: v_{total,0}/ sccm
% Col. 4 to 9: [pHe, pAr, pCO2_0, pH2_0, pCO_0, pCH4_0] / kPa
% Col. 10 to 13: [pCO2, pH2, pCO, pCH4] / kPa
% Col. 14: eta RWGS approach to equilibrium (using mean pressure)
% Col. 15: eta MeOH approach to equilibrium (using mean pressure)
% Col. 16: Cat. mass loaded
% Col. 17: Dispersion by either H2 chemi or TEM
% Col. 18: Mass fraction of Ru or Co
```

Collating imported data and calculating flow rates, residence time, etc.

```
close all; clc; clear a Disper m_cat MW W R T v* f* th* yCO2_0 tau X_meas*
% Catalyst and fixed-bed properties
a = dd(:,18); % mass fraction Cu on Catalyst / dimensionless
Disper = dd(:,17); % Cu dispersion / dimensionless
m_cat = dd(:,16); % catalyst mass / g
MW = 1; % calculated umol per g
W = a.*m_cat.*Disper/MW; % / g total surface CZA mass
% Reaction conditions
R = 8314; % / [(cm^3 kPa) / (mol K)]
T = 298; % / K temperature of the MFC
Ptot = dd(:,1); % /kPa total pressure of the reactor
Temp = dd(:,2); % /K temperature of the reactor
v0 = dd(:, 3)/60; % cm_{STP}^3 / s
fHe = dd(:, 4).*v0./(R*T); % / (mol / s)
fAr = dd(:, 5).*v0./(R*T); % / (mol / s)
fCO2_0 = dd(:, 6).*v0./(R*T); % / (mol / s)
thH2 = dd(:, 7)./dd(:, 6); % normalized to fCO2_0
thCO = dd(:, 8)./dd(:, 6);
thCH4 = dd(:, 9)./dd(:, 6);
```

```

yCO2_0 = dd(:, 6)./Ptot; % inlet CO2 fraction
tau = W./fCO2_0/101.325.*Ptot; % residence time g*s/mol
eta_RWGS = dd(:,14); % RWGS approach to equilibrium
eta_Met = dd(:,15); % MeOH approach to equilibrium
% Measured conversion
% X_meas_CO2 = (dd(:,6)-dd(:,10))./dd(:,6)./(1-eta_RWGS); % CO2 conversion after
approach to equilibrium correction
% X_meas_CH3OH = (dd(:,13)-dd(:,9))./dd(:,6)./(1-eta_MeOH); % CH3OH formation
X_meas_RWGS = (dd(:,12)-dd(:,8))./dd(:,6);
X_meas_CH4 = (dd(:,13)-dd(:,9))./dd(:,6);

```

Parameter estimation

```

close all; clc; clear ss k0 optionC kkk
tic
ssr = @(k) odeSTST_CH4(k, ...
    T, fCO2_0, thH2, thCO, thCH4, v0, yCO2_0, tau, Temp, ...
    X_meas_RWGS, X_meas_CH4); %
%
%k0= [6E-12; 6E-6];
k0= [1e-16; 1e-5; 0.0001; 0.0001]; % initial values for k
%
optionsC = optimset('Algorithm', 'interior-point', ...
    'FinDiffType', 'central', 'UseParallel', 0, ...
    'Display', 'iter', 'PlotFcn', 'optimplotfval', ...
    'TolX', 1e-12, 'TolFun', 1e-12, 'TolCon', eps^9, ...
    'MaxIter', 1e6, 'MaxFunEvals', 1e6, 'FunValCheck', 'off');
kkk = fmincon(ssr, k0, [], [], [], [], [realmin realmin realmin realmin] ...
    , [Inf Inf Inf Inf], [], optionsC);
toc
kkk

```

PatternSearch

```

tic
lb = [realmin realmin realmin realmin];
ub = [Inf Inf Inf Inf];
% x0 = lb + rand(size(lb)).*(ub - lb);
%k0 = [0.005157569; 0.005157569; 0.009236563; 1.051165072392415; 0.01]
%k0=Coeffi(:,1)
fun_ps = @(k) odeSTST_CH4(k, ...
    T, fCO2_0, thH2, thCO, thCH4, v0, yCO2_0, tau, Temp, ...
    X_meas_RWGS, X_meas_CH4);
% parpool
options_ps = optimoptions('patternsearch', 'Display','iter',
'MaxIterations',1e6,...
    'UseParallel', true, 'UseCompletePoll', true, ...
    'UseVectorized', false, 'FunctionTolerance',1e-12, 'MeshTolerance',1e-12,
'PlotFcn', @psplotbestf);
[kps,psval] = patternsearch(fun_ps, kkk, [], [], [], [], lb, ub, [], options_ps);
toc

```

```
kps
```

Parity plot based on average rates

```
close all; clc; clear X_pred parity_lim out *_avg
%k0= [8.200142312239006e-11; 6.169882724965220e-
05;0.966474060144654;1.108593096090567];
%k0 = Coeffi(:,1);
%%
% Coeffi(:,1)
[ssr_avg, X_pred_CH4_avg, X_pred_RWGS_avg] = odeSTST_CH4(kps, ...
    T, fCO2_0, thH2, thCO, thCH4, v0, yCO2_0, tau, Temp, ...
    X_meas_RWGS, X_meas_CH4); % recalculate predicted conversions using best
fitted kkk
%%
r_avg_CH4 = X_pred_CH4_avg./tau*10^6; % umol/(g*s)
r_avg_RWGS = X_pred_RWGS_avg./tau*10^6; % umol/(g*s)
r_meas_CH4 = X_meas_CH4./tau*10^6;
r_meas_RWGS = X_meas_RWGS./tau*10^6;
```

A.4.2 Código función objetivo para la reacción de metano

RWGS and CH4 ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$)

```
function [ssr, X_pred_CH4, X_pred_RWGS] = odeSTST_CH4(...
    k, ...
    T, fCO2_0, thH2, thCO, thCH4, v0, yCO2_0, tau, Temp, ...
    X_meas_RWGS, X_meas_CH4)
R = 8314; % / [(cm^3 kPa) / (mol K)]
X_pred_RWGS = zeros(size(X_meas_RWGS)); % X is conversion
X_pred_CH4 = zeros(size(X_meas_CH4));
for i = 1:length(X_meas_RWGS)
    Temp_r = Temp(i);
    if Temp_r == 473
        K_CH4 = 8.589976E8;
        K_RWGS = 0.00422661;
    elseif Temp_r == 498
        K_CH4 = 9.372823E7;
        K_RWGS = 0.00702712;
    elseif Temp_r == 523
        K_CH4 = 1.247868E7;
        K_RWGS = 0.01109922;
    elseif Temp_r == 538
        K_CH4 = 4.049315e6;
        K_RWGS = 0.01428939;
    elseif Temp_r == 553
        K_CH4 = 1.391335e6;
        K_RWGS = 0.01813013;
    end
    fCO2_r = fCO2_0(i);
    thH2_r = thH2(i);
```

```

thCH4_r = thCH4(i);
thCO_r = thCO(i);
yCO2_r = yCO2_0(i);
v_r = v0(i);
%thH2_avg_r = thH2_avg(i); % assuming PH2 = constant = average(in out)
tau_r = tau(i);
options = odeset('RelTol', 1e-8, 'AbsTol', 1e-8, 'NonNegative', 1);
tspan = linspace(0, tau_r, 100);
y0 = [1e-30 1e-30];
%tic
[t, y] = ode15s(@(t,y) rate(t,y,k,fcO2_r,yCO2_r,v_r,thH2_r,K_CH4,K_RWGS),
tspan, y0, options);
%toc
X_pred_CH4(i) = y(end,1);
X_pred_RWGS(i) = y(end,2);
clear fcO2_r thH2_r thCH4_r thCO_r yCO2_r v_r tau_r y rate t
end
    ssr = sum((((X_pred_CH4./tau) - (X_meas_CH4./tau))./(X_meas_CH4./tau)).^2);
end

```

```

function dydt = rate(t,y,k,fcO2_r,yCO2_r,v_r,thH2_r,K_CH4,K_RWGS) % y is the
conversion, y(1) is X_CH4, y(2) is X_RWGS
%global fcO2_r yCO2_r v_r thH2_r
dydt = zeros(2,1);
R = 8314.5;
T = 298;
v = v_r * (1 - 2*yCO2_r*y(1)); % / (cm_{STP}^3 / s) % RWGS does not
change flow rate but methanation decreases
PCO2 = (1-y(1))*fcO2_r*R*T/v;
PH2 = (thH2_r-4*y(1))*fcO2_r*R*T/v;
PH2O = (2*y(1))*fcO2_r*R*T/v;
PCH4 = y(1)*fcO2_r*R*T/v;
theta_star = 1/(1 + 1.5*PH2O+k(2)*PCO2^0.5+sqrt((1 +
1.5*PH2O+k(2)*PCO2^0.5)^2+ k(3)*PCO2*sqrt(PH2)));

dydt(1) = (k(1)*PCO2^0.5*PH2^0.5)*theta_star^2 ... % CH4
... % below is etaCH4
*(1-(PH2O/100)^2*(PCH4/100)/(PCO2/100)/(PH2/100)^4/K_CH4);
end

```

A.4.3 Código función objetivo para la reacción de metanol

CZA, RWGS and CH₃OH (CO₂ + 3H₂ --> CH₃OH + H₂O)

direct CO₂ dissociation + HCOO decomp, fromate coverage, gaseous H₂O inhibition, H' for convenience (negligible [H'])

```
function ssr_lq = nlm(k, X)
R = 8314; % / [(cm^3 kPa) / (mol K)]
sz = size(X);
X_pred_nlm = zeros(sz(1),1);
ssr_lq = zeros(sz(1),1);
for i = 1:1:sz(1)
    Temp_r = X(i,10);
    if Temp_r == 533
        K_MeOH = 1.75357e-5;
        K_RWGS = 0.013124541;
    elseif Temp_r == 553
        K_MeOH = 9.06e-6;
        K_RWGS = 0.018604;
    elseif Temp_r == 503
        K_MeOH = 3.23041e-5;
        K_RWGS = 0.007902898;
    elseif Temp_r == 523
        K_MeOH = 1.89604e-5;
        K_RWGS = 0.011364925;
    elseif Temp_r == 573
        K_MeOH = 5.7458e-6;
        K_RWGS = 0.025065;
    end
    fCO2_r = X(i,1);
    thH2_r = X(i,2);
    thCH3OH_r = X(i,4);
    thCO_r = X(i,3);
    yCO2_r = X(i,6);
    v_r = X(i,5);
    %thH2_avg_r = thH2_avg(i); % assuming PH2 = constant = average(in out)
    tau_r_nlm = X(i,7);
    X_meas_CH3OH_r = X(i,8);
    X_meas_RWGS_r = X(i,9);
    options_nlm = odeset('RelTol', 1e-8, 'AbsTol', 1e-8, 'NonNegative', 1);
    tspan = linspace(0, tau_r_nlm, 200);
    y0 = [1e-30 1e-30];
    %tic
    [t, y] = ode15s(@(t,y) rate(t,y,k,fCO2_r,yCO2_r,v_r,thH2_r,K_MeOH,K_RWGS),
tspan, y0, options_nlm);
    %toc
    X_pred_nlm(i,1) = y(end,1);
    X_pred_nlm(i,2) = y(end,2);
    ssr_lq(i) = (((X_pred_nlm(i,1)./tau_r_nlm) -
(X_meas_CH3OH_r./tau_r_nlm))./(X_meas_CH3OH_r./tau_r_nlm)).^2 + ...
    (((X_pred_nlm(i,2)./tau_r_nlm) -
(X_meas_RWGS_r./tau_r_nlm))./(X_meas_RWGS_r./tau_r_nlm)).^2;
```

```

    %ssr_lq(i) = (((X_pred_nlm(i,2)./tau_r_nlm) -
(X_meas_RWGS_r./tau_r_nlm))./(X_meas_RWGS_r./tau_r_nlm)).^2;
    clear fCO2_r thH2_r thCH3OH_r thCO_r yCO2_r v_r tau_r y rate t
end
end

```

```

function dydt = rate(t,y,k,fCO2_r,yCO2_r,v_r,thH2_r,K_MeOH,K_RWGS)    % y is the
conversion, y(1) is X_CH3OH, y(2) is X_RWGS
    % k(1) is alfa; k(2) is KCO; k(3) is (k*KCO2); k(4) is KH2;
    dydt = zeros(2,1);
    R = 8314.5;
    T = 298;
    v = v_r * (1 - 2*yCO2_r*y(1));    % / (cm_{STP}^3 / s)    % RWGS does not
change flow rate but CH3OH decreases
    PCO2 = (1-y(2)-y(1))*fCO2_r*R*T/v;
    PH2 = (thH2_r-y(2)-3*y(1))*fCO2_r*R*T/v;
    PH2O = (y(2)+y(1))*fCO2_r*R*T/v;
    PCO = y(2)*fCO2_r*R*T/v;
    PMeOH = y(1)*fCO2_r*R*T/v;
    %theta_star = 1/(1 + k(2)*PCO + 0*sqrt(PH2) + k(4)*PCO2*sqrt(PH2));
    theta_star = 1/(1+0*PCO + 0*sqrt(PH2) +
sqrt((1+0*PCO+0*sqrt(PH2))^2+k(3)*PCO2*sqrt(PH2)));
    %theta_star = 1/(1+sqrt(1+k(3)*PCO2/PH2^0.5));

    dydt(1) = (k(1)*PH2^2.5*PCO2)*theta_star^2 ...    % MeOH
/(1*PH2O) ... % below is eta
*(1-(PH2O/100)*(PMeOH/100)/(PCO2/100)/(PH2/100)^3/K_MeOH); % rCH3OH (addition
of 2 H)

    dydt(2) = (k(2)*(PCO2*PH2^0.5))*theta_star^2* ...    % RWGS
... % below is eta
(1-(PH2O/100)*(PCO/100)/(PCO2/100)/(PH2/100)/K_RWGS); % rCO2 = rRWGS
end

```