



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



# PREPARACIÓN DE CATALIZADORES $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ PARA LA SÍNTESIS DE METANOL

POR

Francesca Marisa Cullacciati Seguel

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

Profesor Patrocinante

Alejandro Karelovic

Profesor Co-Patrocinante

Karla Herrera-Delgado, Karlsruher Intitut für Technologie, Alemania

Abril, 2023

Concepción (Chile)

©Francesca Marisa Cullacciati Seguel

©2023 Francesca Marisa Cullacciati Seguel

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

## Resumen

El incremento en la concentración de CO<sub>2</sub> atmosférico debido al uso de combustibles fósiles es hoy en día una de las principales causas del cambio climático. Para hacer frente a dicho inconveniente, se ha estudiado como alternativa el uso de e-fuels. Dichos combustibles pueden ser producidos a partir de metanol mediante un proceso libre de emisiones de carbono, tan sólo desde H<sub>2</sub> verde y captura de CO<sub>2</sub> atmosférico o generado por las industrias. Para ello, es fundamental el estudio de catalizadores eficientes para la síntesis de CH<sub>3</sub>OH.

En el presente trabajo se sintetizaron catalizadores de CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> mediante el método de precipitación-deposición. Se estudió el efecto de la composición de los metales en los catalizadores y de las condiciones de preparación. Las muestras se caracterizaron mediante análisis XRD, ICP-OES, FTIR y fisisorción de N<sub>2</sub>. Se observó que el pH, el tiempo de envejecimiento y el agente precipitante en las muestras son determinantes en la precipitación adecuada de los metales y por tanto en la preparación eficiente de catalizadores.

Se estudió la actividad de los catalizadores en un reactor para la síntesis de metanol a partir de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Se varió la temperatura, las presiones parciales de los reactivos, el tiempo de residencia y la presión total del sistema. Se evaluaron los catalizadores de acuerdo con la conversión, selectividad, velocidades de reacción, energías de activación y órdenes aparentes obtenidos. Se observó que el aumento en el contenido de cobre favorecería la adsorción de CO<sub>2</sub>, aumentando así la conversión, y a través de las selectividades se advirtió que el proceso se dirigiría principalmente hacia la síntesis de CO y no hacia la síntesis de CH<sub>3</sub>OH. Desde la comparación de las velocidades de ambas reacciones, se sugiere que el cobre metálico generaría sitios activos que favorecerían la r-WGSR. Por otro lado, se supone que la síntesis de CH<sub>3</sub>OH tendría lugar en la interfaz cobre-ceria. Los resultados obtenidos desde los órdenes de reacción exhibirían que la secuencia de pasos elementales sería la misma, mas las energías de activación sugerirían que la naturaleza de los sitios y la ruta energética para ambas reacciones sería distinta. Se concluyó que el método estudiado sería efectivo para la síntesis de catalizadores CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> a mayor escala, y que las condiciones de preparación serían determinantes en las propiedades fisicoquímicas de los mismos. Además, un aumento en el contenido de cobre significaría mejoras en la actividad catalítica de la reacción, y dirigiría el proceso hacia la r-WGSR.

## Abstract

One of the main causes of climate change is the increase in the atmospheric CO<sub>2</sub> concentration due to the use of fossil fuels. The use of e-fuels has been investigated to face this problem. E-fuels can be produced from methanol through a free carbon emission process, just from green H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> captured from the atmosphere or generated by the industries. In this scenery, the study of efficient catalysts for CH<sub>3</sub>OH synthesis is essential.

In this work, CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts were synthesized using a deposition-precipitation method. The effect of metal's composition on the catalysts and the preparation conditions were studied. The catalysts were characterized by XRD, ICP-OES, FTIR and N<sub>2</sub> physisorption. It was observed that pH, aging time, and precipitating agent are determining factors for an effective metal precipitation, and hence the preparation of efficient catalysts.

The activity of the catalysts was tested in a reactor for methanol synthesis from H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. Temperature, partial pressures of the reactants, time of residence and total pressure were varied. The catalysts were evaluated according to the conversion, selectivity, reaction rates, activation energies and apparent orders obtained. It was observed that an increase in the copper content favors the CO<sub>2</sub> adsorption by increasing the conversion of the reactant. The selectivity obtained showed that the process would be directed towards to CO synthesis rather than to CH<sub>3</sub>OH synthesis. Comparing both reaction rates, it was found that copper would generate active sites for r-WGSR, which are believed to be localized in the metallic copper. On the other hand, CH<sub>3</sub>OH synthesis occurred in the copper-ceria interface. The reaction orders showed that the sequence of elemental steps would be the same, while the activation energies exhibited that the nature of the sites and the energetic route for both reactions was different.

It was concluded that the method studied is effective for CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts synthesis in a larger scale, and preparation conditions are determining in the physicochemical properties of the catalysts. An increase on copper content would promote the catalytic activity, as the process would be directed mainly to the r-WGSR.

## Agradecimientos

Me gustaría agradecer a mis padres, quienes han estado presentes desde el principio hasta el fin de mi etapa universitaria. El apoyo del día a día y la oportunidad de estudiar en la Universidad de Concepción son motivos inmensurables por los que siempre voy a dar las gracias. También destacar a mis hermanos, quienes han sido ejemplos y una aspiración a seguir creciendo. A todos a quienes conocí en las aulas de la Universidad de Concepción, que hoy puedo llamar mis amigos. Gracias a ellos el camino fue agradable y lo recuerdo con risas.

Quiero dar las gracias al profesor Alejandro Karelovic y a Tomás Vergara, quienes siempre estuvieron disponibles con la mejor disposición para resolver mis dudas y posibilitaron el desarrollo de este trabajo. A Karla Herrera-Delgado y a todo el equipo del KIT, que me ayudaron generosamente durante toda mi estadía en el instituto. A la Universidad de Concepción y al gobierno regional de Baden-Württemberg, que posibilitaron mi estadía y estudios en Alemania y a la oportunidad de aspirar al título de Ingeniero Químico.

# Tabla de contenidos

1. Introducción.....	1
2. Objetivos .....	4
3. Antecedentes teóricos .....	5
3.1. Síntesis de metanol.....	5
3.2. Catálisis heterogénea .....	7
3.3. Catalizadores para la síntesis de CH <sub>3</sub> OH.....	8
3.4. Método de precipitación-deposición .....	10
3.5. Caracterización de catalizadores .....	12
3.5.1. Difracción de rayos X.....	13
3.5.2. Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	13
3.5.3. Espectroscopía de plasma .....	14
3.5.4. Espectroscopía IR .....	14
3.6. Medición de actividad en catalizadores heterogéneos.....	14
3.6.1. Reactor flujo pistón .....	15
3.6.2. Limitaciones de transporte .....	15
3.6.3. Limitaciones de transferencia de calor .....	16
3.6.4. Equilibrio termodinámico.....	16
4. Metodología.....	19
4.1. Preparación de catalizadores .....	19
4.2. Análisis de muestras .....	21
4.2.1. XRD .....	21
4.2.2. Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	22
4.2.3. ICP-OES .....	22

4.2.4.	Espectroscopía IR .....	22
4.3.	Mediciones experimentales .....	22
4.4.	Evaluación catalítica .....	24
4.4.1.	Reactor para la síntesis de CH <sub>3</sub> OH .....	24
4.4.2.	Montaje del reactor .....	25
4.5.	Tratamiento de datos .....	26
4.5.1.	Parámetros de rendimiento .....	26
4.5.2.	Validez del régimen diferencial .....	28
5.	Resultados y discusión .....	30
5.1.	Caracterización de los catalizadores .....	30
5.2.	Evaluación catalítica .....	36
5.2.1.	Conversión y selectividad .....	36
5.2.2.	Velocidad de reacción .....	40
5.2.3.	Órdenes aparentes .....	43
5.2.4.	Efecto de la velocidad espacial .....	45
5.2.5.	Efecto de la presión .....	48
5.2.6.	Estabilidad de los catalizadores .....	49
6.	Conclusiones .....	52
7.	Sugerencias .....	53
8.	Referencias.....	56
9.	Anexos.....	63
9.1.	Catalizadores preparados .....	63
9.2.	Criterios régimen cinético .....	63
9.2.1.	Número de Weisz-Prater.....	63

9.2.2.	Criterio de Mears.....	65
9.2.3.	Constante de equilibrio.....	66
9.3.	Propiedades de los metales.....	68
9.4.	Parámetros cinéticos y resultados experimentales .....	68

## Listado de tablas

Tabla 1. Catalizadores preparados.....	19
Tabla 2. Experimentos para cada catalizador. ....	23
Tabla 3. Composición molar de los catalizadores por ICP-OES.....	30
Tabla 4. Propiedades texturales de los catalizadores determinadas mediante fisisorción de N <sub>2</sub> . 33	
Tabla 5. Energías de activación aparente para síntesis de metanol y r-WGSR sobre catalizadores de Cu/CeO <sub>x</sub> /TiO <sub>x</sub> . ....	41
Tabla 6. Contenidos de los catalizadores preparados.....	63
Tabla 7. Parámetros de las ecuaciones (14) y (15) (Graaf&Winkelman, 2016). ....	66
Tabla 8. Propiedades de los metales.....	68
Tabla 9. Fracción molar de H <sub>2</sub> O y desviación estándar en función de la temperatura. ....	71

# Listado de figuras

Figura 1. Rutas PtL para transformar fuentes de energía en productos químicos de valor agregado (Fendt et al, 2020). .....	5
Figura 2. Metanol como intermediario para convertir fuentes de syngas en gasolinas y en otros productos químicos (Sauer et al., 2022). .....	7
Figura 3. Rendimiento (a) y TOF (b) para el metanol sobre catalizadores CuCeO <sub>x</sub> , CuTiO <sub>x</sub> y CuCeTiO <sub>x</sub> entre 190-230 °C. Imagen extraída de Chen et al., 2017. ....	9
Figura 4. Selectividad hacia CH <sub>3</sub> OH en función de conversión de CO <sub>2</sub> para catalizadores CuCeTiO <sub>x</sub> preparados por los métodos SG y CP. Imagen extraída de Chen et al., 2017. ....	9
Figura 5. Esquema de la configuración del reactor de tanque de envejecimiento (TIR: registro y display de temperatura, M: motor, QI: display de pH) y dimensiones de Y-mixer en mm. Imagen extraída de Pitter et al., 2020.....	20
Figura 6. Producción de CH <sub>3</sub> OH para el catalizador CuCeTi <sub>A</sub> en función del tiempo. T=220°C, P=30 bar, V=800 mL <sub>STP</sub> /min, 45% vol. H <sub>2</sub> , 15% vol. CO <sub>2</sub> , 40% vol. N <sub>2</sub> . m <sub>cat</sub> =1g. ....	23
Figura 7. Esquema del reactor en el IKFT, KIT. Imagen extraída de Herrera et al., 2021. ....	25
Figura 8. XRD para catalizadores CuCeTi <sub>A</sub> , CuCeTi <sub>B</sub> y CuCeTi <sub>C</sub> luego de calcinados.....	31
Figura 9. Análisis FTIR para catalizadores CuCeTi <sub>A</sub> , CuCeTi <sub>B</sub> y CuCeTi <sub>C</sub> luego del secado.....	35
Figura 10. Conversión de CO <sub>2</sub> en función de la temperatura. P=30 bar, V=800 mL <sub>STP</sub> /min, 45% vol. H <sub>2</sub> , 15% vol. CO <sub>2</sub> , 40% vol. N <sub>2</sub> , m <sub>cat</sub> =1g.....	36
Figura 11. Selectividad hacia CH <sub>3</sub> OH en función de la temperatura. P=30 bar, V=800 mL <sub>STP</sub> /min, 45% vol. H <sub>2</sub> , 15% vol. CO <sub>2</sub> , 40% vol. N <sub>2</sub> , m <sub>cat</sub> =1g. ....	38
Figura 12. Velocidades de reacción para síntesis de CH <sub>3</sub> OH y CO en función de la temperatura. P=30 bar, V=800 mL <sub>STP</sub> /min, 45% vol. H <sub>2</sub> , 15% vol. CO <sub>2</sub> , 40% vol. N <sub>2</sub> , m <sub>cat</sub> =1g. ....	40
Figura 13. Órdenes aparentes con respecto a la presión parcial de H <sub>2</sub> . P=30 bar, V=800 mL <sub>STP</sub> /min, m <sub>cat</sub> =1g.....	43
Figura 14. Órdenes aparentes con respecto a la presión parcial de CO <sub>2</sub> . P=30 bar, V=800 mL <sub>STP</sub> /min, m <sub>cat</sub> =1g. ....	44

Figura 15. Conversión de CO <sub>2</sub> y selectividad hacia CH <sub>3</sub> OH en función del GHSV. P=30 bar, T=240°C, 45% vol. H <sub>2</sub> , 15% vol. CO <sub>2</sub> , 40% vol. N <sub>2</sub> . m <sub>cat</sub> =1 g. Catalizador CuCeTi <sub>C</sub> . Puntos en GHSV=150 mL/min extraídos de Vergara, 2021 para catalizador [Cu/Ce/Ti=5/8/87].	46
Figura 16. Velocidades de reacción para síntesis de CH <sub>3</sub> OH y CO en función del tiempo de residencia. Líneas de tendencia extrapoladas a t <sub>0</sub> = 0. P=30 bar, V=800 mL <sub>STP</sub> /min, 45% vol. H <sub>2</sub> , 15% vol. CO <sub>2</sub> , 40% vol. N <sub>2</sub> , m <sub>cat</sub> =1g. Catalizador CuCeTi <sub>C</sub> .	47
Figura 17. Selectividad hacia CH <sub>3</sub> OH y conversión de CO <sub>2</sub> en función de la temperatura. 45% vol. H <sub>2</sub> , 15% vol. CO <sub>2</sub> , 40% vol. N <sub>2</sub> . m <sub>cat</sub> =1g. Catalizador CuCeTi <sub>C</sub> .	48
Figura 18. Conversión de CO <sub>2</sub> y fracciones molares de CH <sub>3</sub> OH y CO en función del tiempo de actividad del catalizador CuCeTi <sub>C</sub> . Punto de referencia: P=30 bar, T=220°C, 45% vol. H <sub>2</sub> , 20% vol. CO <sub>2</sub> , 35% vol. N <sub>2</sub> .	50
Figura 19. Valor del número de Weisz-Prater a las distintas temperaturas.	65
Figura 20. Valor del parámetro de Mears a las distintas temperaturas.	66
Figura 21. Distribución del parámetro de cercanía al equilibrio $\eta$ .	66
Figura 22. Constantes de equilibrio $K_{eq}$ en función de la temperatura.	67
Figura 23. Conversión de equilibrio de CO <sub>2</sub> en función de la temperatura (H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =3:1), basado en simulaciones en Aspen Plus. Imagen extraída de Fendt et al., 2020.	67
Figura 24. Velocidad de formación de CH <sub>3</sub> OH y de CO para los catalizadores CuCeTi <sub>A</sub> , CuCeTi <sub>B</sub> y CuCeTi <sub>C</sub> en función de la temperatura. P=30 bar, V=800 mL <sub>STP</sub> /min, 45% vol. H <sub>2</sub> , 20% vol. CO <sub>2</sub> , 35% vol. N <sub>2</sub> . m <sub>cat</sub> =1g.	68
Figura 25. Linealización de las velocidades de formación de CH <sub>3</sub> OH y de CO en función de la presión parcial de H <sub>2</sub> . Catalizadores CuCeTi <sub>A</sub> , CuCeTi <sub>B</sub> y CuCeTi <sub>C</sub> . P=30 bar, m <sub>cat</sub> =1g.	69
Figura 26. Linealización de las velocidades de formación de CH <sub>3</sub> OH y de CO en función de la presión parcial de CO <sub>2</sub> . Catalizadores CuCeTi <sub>A</sub> , CuCeTi <sub>B</sub> y CuCeTi <sub>C</sub> . P=30 bar, m <sub>cat</sub> =1g.	69
Figura 27. Fracción molar de CH <sub>3</sub> OH para el catalizador CuCeTi <sub>C</sub> . P=46 bar, T=280 °C, 45% vol. H <sub>2</sub> , 15% vol. CO <sub>2</sub> , 40% vol. N <sub>2</sub> . m <sub>cat</sub> =1g.	70
Figura 28. Fracción molar de H <sub>2</sub> O en función del tiempo para el catalizador CuCeTi <sub>C</sub> a las distintas temperaturas. P=30 bar. m <sub>cat</sub> =1g.	70
Figura 29. Análisis TGA para catalizadores CuCeTi <sub>A</sub> , CuCeTi <sub>B</sub> y CuCeTi <sub>C</sub> luego de secados.	71

# 1. Introducción

En una situación de cambio climático ineludible y amenazante, se requiere de manera apremiante buscar alternativas responsables con el cuidado del planeta tierra. El daño generado al medio ambiente por los combustibles fósiles es primordial, por lo que se presenta como alternativa a ellos el uso de gasolinas sintéticas (e-fuels). Éstas son un reemplazo viable a las gasolinas tradicionales utilizadas por los vehículos y aviones, con la ventaja de no presentar huella de carbono. Los e-fuels pueden ser generados a partir de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), el cual puede ser producido a partir de energías renovables y de manera carbono neutral, capturando el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) presente en la atmósfera o generado por plantas industriales. Además, el metanol presenta un abanico de usos que generan interés, tal como su posible transformación a productos químicos de alto valor agregado, o por su rol como carrier de hidrógeno verde.

Hoy en día, el metanol es producido principalmente a partir de gas de síntesis ( $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ), gas fabricado a principalmente desde gas natural. Como alternativa, existe la posibilidad de generar el metanol tan sólo a partir de materias primas verdes, esto es,  $\text{CO}_2$  atmosférico y  $\text{H}_2$  verde. Al cambiar las condiciones de la reacción, cambian también aspectos del proceso que derivan en dificultades con los catalizadores industriales  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizados actualmente. El metanol es obtenido principalmente desde  $\text{CO}_2$  como se presenta en la ecuación (1), y también desde la hidrogenación de  $\text{CO}$  como se exhibe en la ecuación (2). Paralelamente, se lleva a cabo la reverse-Water Gas Shift Reaction (r-WGSR) (3), reacción competitiva del proceso:



Eliminar de la alimentación el monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) implica que la reacción de síntesis de  $\text{CH}_3\text{OH}$  compita con la reacción de síntesis de  $\text{CO}$  (r-WGSR). Dicha reacción puede derivar en la disminución de la selectividad hacia metanol y en la generación de agua, lo que conlleva a la posible sinterización o desactivación del catalizador, por lo que se requiere la elaboración de catalizadores que hagan frente a dichos inconvenientes (Neira, 2022).

Como reemplazo a los catalizadores de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizados en la industria, se han investigado nuevos catalizadores basados en cobre (Cu) soportados en titania (Ti) y promovidos por tierras raras como la ceria (Ce). Park et al., 2009, Graciani et al., 2014 y Rodríguez et al., 2015 reportaron una fase metal-óxido CeO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> que evidencia un buen comportamiento de los catalizadores en términos cinéticos, justificado por la creación de sitios activos donde se adsorbería el CO<sub>2</sub>. Chen et al., 2017, prepararon y evaluaron catalizadores de CuCeO<sub>x</sub>, CuTiO<sub>x</sub> y CuCeTiO<sub>x</sub> para la síntesis de metanol. En términos de actividad y caracterización, los resultados más prometedores fueron arrojados por el catalizador ternario CuCeTiO<sub>x</sub>, confirmando el efecto sinérgico del mismo.

Desarrollar catalizadores estables tanto térmica- como estructuralmente que puedan alcanzar mayores selectividades y conversiones de CO<sub>2</sub> es fundamental al momento de estudiar un proceso viable para su futuro escalamiento. Un estudio certero es necesario para desarrollar y activar catalizadores basados en CeO<sub>2</sub> mediante la regulación de la interacción del metal con el soporte y así lograr los efectos deseados. La literatura reporta que existen distintos parámetros que influyen la actividad catalítica de un catalizador (Ertl, 2008), como por ejemplo la elección de un método de preparación adecuado para así optimizar el tamaño del metal activo y el área superficial, entre otras características. Qiu et al., 2022, exponen distintos catalizadores que han sido investigados, sin embargo, aún no existen catalizadores a escala comercial para la reacción en cuestión, y más estudios son necesarios para progresar de un nivel de laboratorio a uno industrial y así expandir el desarrollo de catalizadores y su reproducibilidad a gran escala.

En este trabajo, se estudió la preparación de catalizadores CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> para la síntesis de metanol a través del método de precipitación-deposición a mayor escala. Se variaron las composiciones de metales en el catalizador, el agente precipitante y el tiempo de envejecimiento para observar la influencia de dichos parámetros en la síntesis de los catalizadores. Tres distintos catalizadores fueron analizados mediante difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de plasma de acoplamiento inductivo con espectrómetro de emisión óptico (ICP-OES), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y fisisorción de N<sub>2</sub> para examinar sus características. Luego, fueron evaluados en un reactor para síntesis de CH<sub>3</sub>OH a partir únicamente de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. Se variaron las condiciones de temperatura, de presión parcial de los reactivos, de presión total del sistema y de flujo volumétrico, y se estudió su efecto en los parámetros cinéticos para la

reacción de síntesis de metanol. Se observó la conversión, la selectividad, las velocidades de reacción, los órdenes aparentes y las energías de activación de la reacción. Se compararon los valores obtenidos con la literatura y se concluyó acerca de la actividad de los catalizadores sintetizados. Para finalizar, se discutió sobre la estabilidad de los catalizadores y se recomendaron posibles estudios que podrían ser de utilidad para futuras investigaciones.

## 2. Objetivos

El objetivo general de esta memoria de título es estudiar un método de preparación de catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$  a mayor escala y su efecto sobre la cinética de la síntesis de metanol a partir de  $\text{CO}_2$ . Con los experimentos realizados se buscó dar respuesta a los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar el método de preparación de precipitación-deposición para catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ .
- Relacionar las propiedades fisicoquímicas con la actividad de los catalizadores.
- Determinar el efecto del contenido de cobre sobre los parámetros cinéticos de la reacción de síntesis de metanol en los catalizadores preparados.

### 3. Antecedentes teóricos

#### 3.1. Síntesis de metanol

Los procesos power-to-liquid (PtL) son una ruta para producir hidrocarburos líquidos basado en fuentes de energía eléctrica, agua (H<sub>2</sub>O) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), siendo una ruta prometedora para el almacenamiento de energía química de una manera sustentable (Pitter, 2020). El producto obtenido es una mezcla de gasolina, kerosene, diesel y otros productos combustibles, que podrían reemplazar al menos el 50% del combustible tradicional que utilizan los aviones (Schmidt&Weindorf, 2016) y cumplirían con todas las características requeridas por los combustibles para vehículos de alto octanaje, según reportan proyectos de las empresas Chemieanlagenbau Chemnitz GmbH (CAC, 2022) y Siemens Energy (Siemens Energy AG, 2023). Además, por la densidad energética que presentan los combustibles vía PtL, el producto se posiciona como agente para la descarbonización de sectores contaminantes. Actualmente, el proceso es llevado a cabo mediante la utilización directa de CO<sub>2</sub> por rutas de Fischer-Tropsch o de dimetiléter (DME) a través de metanol (Fendt, 2020). Un esquema representativo se muestra en la figura 1.

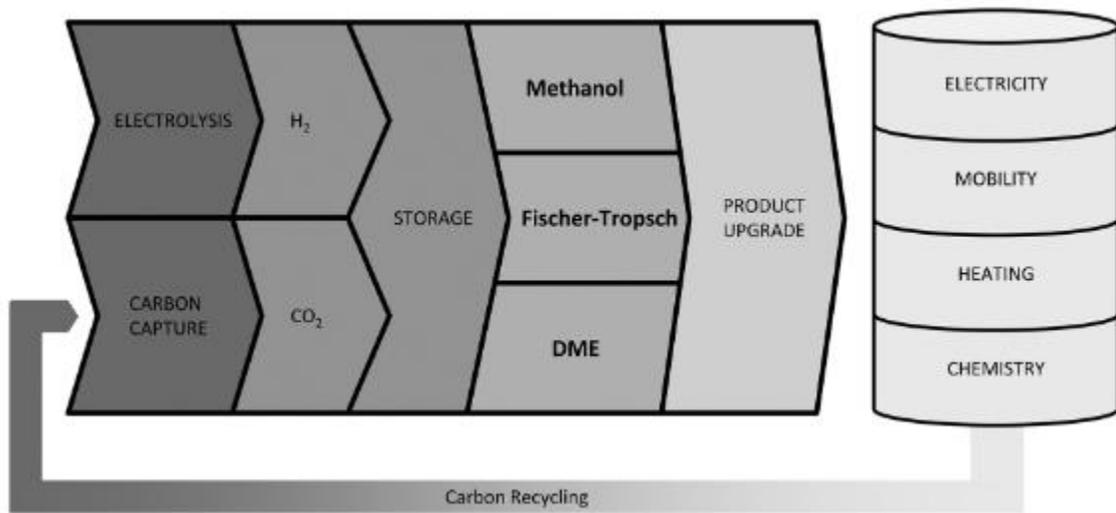


Figura 1. Rutas PtL para transformar fuentes de energía en productos químicos de valor agregado (Fendt et al, 2020).

La ruta de producción través de metanol ha generado gran interés en las últimas décadas debido a que el CH<sub>3</sub>OH exhibe un amplio abanico de beneficios, tales como ser uno de los 10 petroquímicos principales en el mundo, y por ser un componente clave para la producción de otros productos químicos como olefinas, aromáticos y bencinas (Chen, 2017). Cabe destacar también el rol que el metanol podría jugar como carrier de H<sub>2</sub> verde, cuya demanda en Chile al año 2050 se estimaría en 25 Mt/año, significando un 5% de la demanda global de hidrógeno, y generaría ingresos de 2,5 billones de USD/año (Hydrogen Council, 2017).

En cuanto las reacciones involucradas en el proceso de síntesis de metanol a partir de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, se tienen las siguientes ecuaciones:



La naturaleza exotérmica de las hidrogenaciones de CO<sub>2</sub> (1) y CO (2) y la contracción volumétrica que presentan, implican que éstas se ven favorecidas a bajas temperaturas y altas presiones. Sin embargo, con el fin de alcanzar velocidades de formación adecuadas, se requieren temperaturas de al menos 200 °C, limitándose la conversión de metanol por el equilibrio termodinámico.

Alternativo a la síntesis de metanol a partir de gas de síntesis, con el fin de llevar a cabo un proceso libre de emisiones de carbono, se ha estudiado la posibilidad de sintetizar CH<sub>3</sub>OH tan sólo a partir de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, eliminando el CO en la alimentación. Dicha ausencia de CO genera inconvenientes en la producción de metanol, disminuyéndose tanto las velocidades de reacción como las conversiones de equilibrio. Además, al eliminar el CO de la alimentación, aumenta la formación de agua, producida tanto por la reacción (1) como por la reacción (3). Mayores cantidades de agua pueden significar la desactivación de los catalizadores de Cu/ZnO o la generación de limitaciones de transporte. Frente a dichos inconvenientes, nace el interés de investigar catalizadores que entreguen los rendimientos esperados para la síntesis de metanol a partir de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. En la figura 2, se presenta un esquema representativo del metanol como intermediario en la conversión tanto desde combustibles fósiles como desde gas sintético, y algunos posibles usos del mismo (Sauer, 2022).

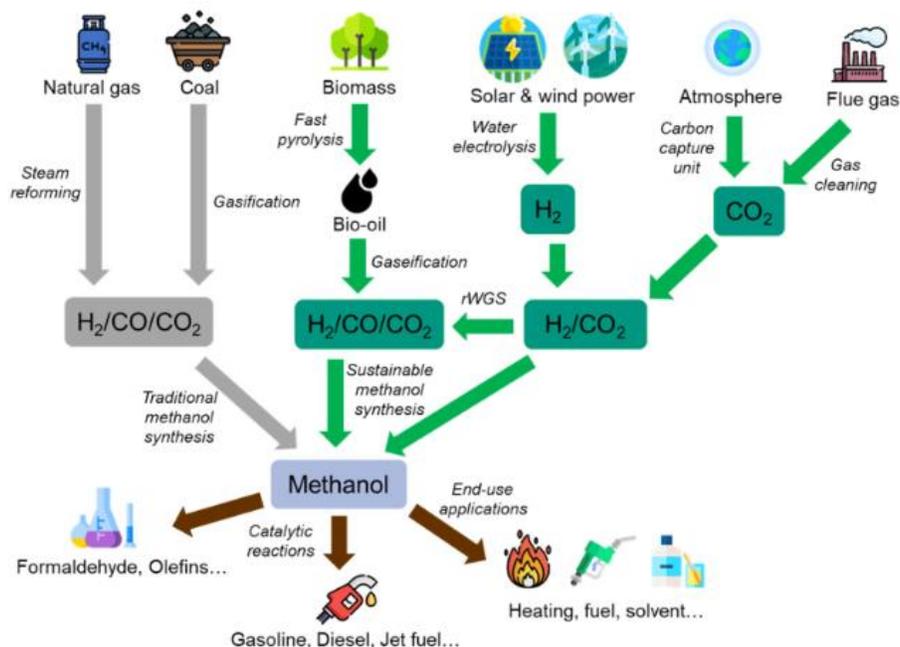


Figura 2. Metanol como intermediario para convertir fuentes de syngas en gasolinas y en otros productos químicos (Sauer et al., 2022).

### 3.2. Catálisis heterogénea

La naturaleza de la reacción de síntesis de metanol es de carácter exotérmico, por lo que se ve favorecida a bajas temperaturas. Frente a este escenario, el uso de catalizadores resulta indispensable. Los catalizadores tienen la capacidad de disminuir la energía de activación de la reacción, promoviendo un mecanismo molecular diferente y acelerando la velocidad de la misma. La catálisis heterogénea implica que la fase del catalizador es distinta a la de los reactivos, generalmente sólida y gaseosa, respectivamente (Gonzo, 2011). El uso de catalizadores es atractivo desde un punto de vista económico, sin embargo, existen algunos inconvenientes operacionales a los que hay que hacer frente. La posible desactivación o la sinterización de los catalizadores son dificultades que se busca evitar mediante el estudio de ellos.

Debido a que el transcurso de las reacciones en catálisis heterogénea ocurre en una interfase sólido-fluido, es esencial disponer de un área interfacial grande para así conseguir altas velocidades de reacción. Esto puede lograrse mediante la preparación de catalizadores que presenten una mayor área superficial, y dispersiones y tamaños de partículas adecuados según el

caso (Vannice, 2005). Dentro de los atributos claves que evalúan el desempeño de un catalizador, se encuentran los siguientes (Ertl, 2008):

- Exhibir una buena selectividad hacia los productos deseados y selectividad mínima hacia los indeseados.
- Alcanzar velocidades de reacción adecuadas para las condiciones de reacción estipuladas.
- Estabilidad durante largos periodos de tiempo, o en su defecto, en caso de desactivación, que su regeneración sea posible.
- Sitios activos para así poder alcanzar altas velocidades por volumen de reactor.

Considerando los puntos mencionados anteriormente, es de interés evaluar parámetros de rendimiento como la conversión de los reactivos, la selectividad hacia la reacción deseada, y la velocidad de las reacciones competitivas. Para el presente estudio se determinaron dichos parámetros como se detalla más adelante en la sección de Metodología en el apartado 4.5.1.

### 3.3. Catalizadores para la síntesis de CH<sub>3</sub>OH

Dentro de los catalizadores más utilizados en la industria de producción de metanol se encuentran los catalizadores basados en cobre. Su viabilidad económica y su producción factible han generado gran interés. En la actualidad, se usan principalmente catalizadores Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que han demostrado ser altamente beneficiosos para la producción de CH<sub>3</sub>OH a partir de gas de síntesis (CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>). Sin embargo, al eliminar el CO de la alimentación, la reacción sigue una ruta diferente, por lo que el estudio de nuevos catalizadores es fundamental. En los últimos años, catalizadores que combinan la fase metal-óxido han entregado interesantes resultados en términos de actividad y selectividad hacia metanol a partir de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Wang et al., 2002, compararon catalizadores CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con catalizadores dopados con ceria (CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> y CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y-CeO<sub>2</sub>) para la síntesis de CH<sub>3</sub>OH y observaron una mejora significativa en términos de actividad y selectividad al momento de agregar ceria. Por otro lado, Qi et al., 2001, y Xiao et al., 2015, demostraron el efecto sinérgico de los óxidos de titanio (TiO<sub>2</sub>) sobre catalizadores de Cu, que demostró disminuir el tamaño de cristales de CuO y aumentar el área superficial de la fase metálica. Bajo este escenario, Chen et al., 2017, prepararon y evaluaron catalizadores tanto con ceria como con titanía (CuCeO<sub>x</sub>, CuTiO<sub>x</sub> y CuCeTiO<sub>x</sub>) para síntesis de metanol mediante

hidrogenación de  $\text{CO}_2$ . Se estudiaron catalizadores con distintas composiciones de  $\text{CuO}$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ , como también distintos métodos de preparación (co-precipitación y sol-gel, particularmente). Se observó un efecto sinérgico significativo entre el  $\text{CeO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ , en términos de frecuencia de conversión (TOF), de rendimiento, y de las propiedades físicas de los catalizadores. El efecto sinérgico de ambos metales demostró promover la generación de vacancias de oxígeno, incrementando el rendimiento tanto hacia  $\text{CH}_3\text{OH}$  como hacia  $\text{CO}$ . Estos parámetros se vieron afectados tanto por la composición de los metales en los catalizadores como por el método de preparación. En las figuras 3 y 4 se observan resultados de la actividad catalítica de los catalizadores que estudiaron los autores.

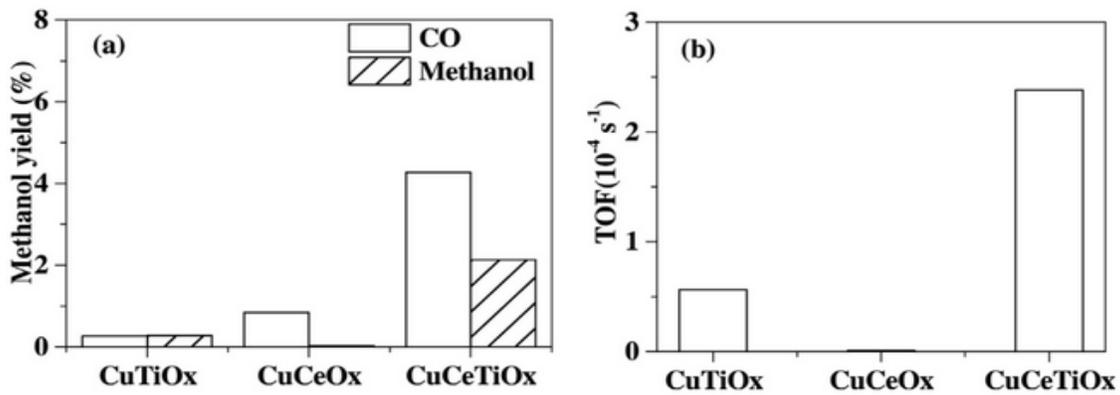


Figura 3. Rendimiento (a) y TOF (b) para el metanol sobre catalizadores  $\text{CuCeO}_x$ ,  $\text{CuTiO}_x$  y  $\text{CuCeTiO}_x$  entre 190-230 °C. Imagen extraída de Chen et al., 2017.

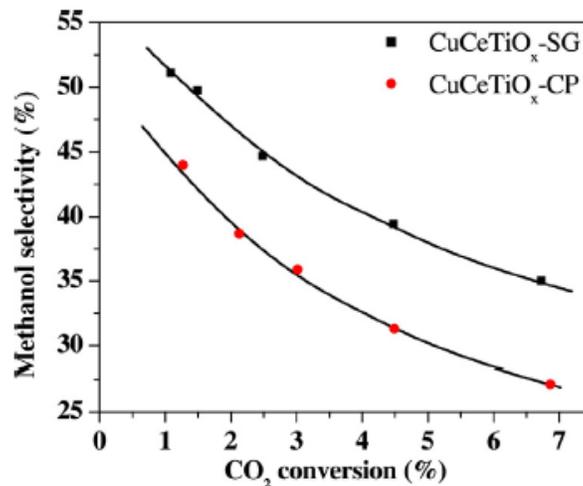


Figura 4. Selectividad hacia  $\text{CH}_3\text{OH}$  en función de conversión de  $\text{CO}_2$  para catalizadores  $\text{CuCeTiO}_x$  preparados por los métodos SG y CP. Imagen extraída de Chen et al., 2017.

Smirniotis et al., 2016, afirman que la adición de  $\text{TiO}_2$  en soportes de  $\text{CeO}_2$  forman una fase óxida sólida, creando defectos en los cristales y resultando en un aumento en la movilidad del oxígeno, favoreciendo así parámetros catalíticos en la reacción. Dicho comportamiento podría verse justificado con estudios realizados por Song et al., 2009 y Zhang et al., 2012, quienes reportan que el menor tamaño de iones de  $\text{Ti}^{4+}$  que los de  $\text{Ce}^{4+}$  (0,61 Å y 0,99 Å, respectivamente) supondría el colapso de las estructuras cúbicas de  $\text{CeO}_2$  por parte de la titania y por tanto la formación de una solución sólida. Este comportamiento es análogo al reportado por Zhu, 2021, para catalizadores  $\text{Cu/ZnO/CeO}_2$ , en que las partículas de  $\text{Ce}^{4+}$  serían reemplazadas por partículas de  $\text{Zn}^{2+}$ , provocando una expansión en la estructura de la ceria.

En línea con los estudios anteriores, el efecto sinérgico entre los metales  $\text{Cu/Ce/Ti}$  fue estudiado por Gao et al., 2010. Se prepararon catalizadores  $\text{Cu-Ti}$ ,  $\text{Ce-Ti}$  y  $\text{Cu-Ce-Ti}$  por el método de co-precipitación para la reducción selectiva de  $\text{NO}$  con  $\text{NH}_3$ . Los autores reportan que, de acuerdo con análisis BET, el catalizador ternario presentó la mayor área específica y el mayor volumen de poros. La caracterización de los catalizadores por XRD y  $\text{H}_2$ -TPR reveló que la interacción entre los tres metales resulta en la generación de una nueva especie activa de oxígeno altamente reducible a bajas temperaturas. Los resultados demuestran, además, que aun en presencia de agua el catalizador  $\text{Cu-Ce-Ti}$  mantiene un alto rendimiento.

Así, es atractivo continuar con el estudio de catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$  para ser empleados en la síntesis de metanol a partir de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$ . Nace el interés de estudiar catalizadores cuyo escalamiento sea posible, de un nivel de laboratorio a un nivel industrial, considerando parámetros como el método de preparación y las composiciones de los metales.

### **3.4. Método de precipitación-deposición**

Tras largos años de estudio experimental en el área catalítica, se ha exhibido que existen diversos métodos de preparación de catalizadores. Generalmente, los catalizadores soportados por metales y óxidos son preparados por una secuencia de pasos que incluyen la preparación del sólido, secado, calcinado y activación del catalizador (Ertl, 2008).

Cada uno de los pasos mencionados anteriormente es determinante en el desempeño del catalizador, por lo que deben ser seleccionados según los requerimientos del estudio en cuestión.

La elección de las condiciones de reacción, como la temperatura y el tiempo de maduración del catalizador, son fundamentales, ya que pueden suponer modificaciones químicas en los mismos. Esto depende del tamaño de cristales con los que se trabaje, de la interacción del metal con el soporte, entre otros parámetros. También mantener un pH constante durante la precipitación de metal-óxidos juega un rol importante en el efecto sinérgico entre los metales. Según demostraron Gireor-Fendler et al., 2021, para catalizadores  $\text{CuO-CoO}_x\text{-CeO}_2$ , el valor del pH modifica la oxidación eficiente del CuO. La temperatura de calcinación también es de importancia, y fluctúa entre 300-500°C. Según estudios realizados por Chen et al., 2017, la temperatura óptima para lograr la mejor actividad catalítica en catalizadores  $\text{CuCeTiO}_x$  sería de 350 °C. Los catalizadores preparados fueron sometidos a análisis termogravimétrico (TGA), técnica en que la masa de una sustancia es monitoreada en función de la temperatura (PerkinElmer, 2010). Del TGA se obtuvo, al igual que los resultados reportados por los autores, una temperatura óptima de calcinación de 350 °C) (ver figura 29 en Anexo 9.4.).

Un ejemplo de método de preparación es el método de precipitación-deposición (DP, por sus siglas en inglés), que consta de la precipitación de una solución metálica sobre un soporte suspendido. La adición de una solución acuosa con un agente precipitante permite ajustar el pH, esto con el fin de lograr la precipitación completa de las sales. En cuanto a la preparación de catalizadores, la técnica permite lograr tamaños de partícula pequeños y buena distribución de los metales. Debido a que las sales son depositadas sobre el soporte, se asegura una alta interacción metal-soporte, evitándose así la sinterización del catalizador.

Un aspecto a considerar en el método DP es que es un método altamente reproducible, factor relevante si se desea llevar a cabo producciones a mayor escala (Burattin, 1999). Rodella et al., 2019, estudiaron la preparación de catalizadores a distintas composiciones y morfologías por el método DP. La caracterización física y química de los catalizadores reveló que un método de deposición eficiente es clave para la producción de catalizadores estables, capaces de mantener altas concentraciones de sitios. Burattin et al., 1999, investigaron la influencia del método de DP en la preparación de catalizadores  $\text{Ni/SiO}_2$ . Tras análisis TPR, TEM y TG, el método de preparación utilizado por los autores reveló ser ventajoso sobre el método de impregnación, debido a la reducción del tamaño de partículas. La técnica DP permitió cargas mayores de Ni, parámetro que

también significó la reducción del tamaño de los cristales. En el marco de la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  hacia  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Sripada et al., 2020, investigaron el efecto del método de preparación en cuanto a la estructura, función y actividad de catalizadores  $\text{Cu/CeO}_2$ . Se compararon los métodos de precipitación-deposición y de co-precipitación, y los resultados indicaron que el primero de ellos presentaría mayor productividad hacia metanol. A través de análisis DRIFTS, XPS, HR-TEM, XRD *in situ* y descomposición de  $\text{N}_2\text{O}$ , se observó que los catalizadores preparados por el método DP presentaron una mayor área específica de cobre y mejor dispersión. Además, se observaron diferencias en la estructura del  $\text{CeO}_2$ , atribuidas a la diferencia del tamaño de nanopartículas que presentaría el soporte.

A pesar de largos años de investigación en el campo, la interacción entre el metal y el soporte es una materia que aún no se encuentra resuelta a condiciones industriales (Zhu, 2020). Tanto la promoción electrónica como el rol de la estructura del catalizador son aspectos que deben ser estudiados de manera más profunda para maximizar la producción de metanol a escalas mayores. El objetivo es mantener una dinámica similar entre el sistema de laboratorio y comercial, alcanzando los resultados de transferencia de calor y de masa esperados (Cheng, 2018). La elección adecuada del método de preparación es fundamental, ya que influye en la formación correcta del catalizador y puede evitar problemas como la formación de impurezas o precipitados gelatinosos. Bajo el escenario expuesto en los párrafos anteriores sobre las ventajas del método DP (Burattin, 1999; Rodella 2019; Sripada, 2020), éste genera interés y se posiciona como un método viable para la producción de catalizadores a mayor escala. La simplicidad en la ejecución del método y la interacción entre el metal y el soporte evita la sinterización del catalizador, posibilitando su reproducibilidad.

### 3.5. Caracterización de catalizadores

La caracterización de los catalizadores es fundamental al momento de evaluarlos, ya que provee información relevante como el área total de un catalizador, el área específica o el número y tipo de sitios activos. Se utilizan distintos procedimientos, dependiendo de la naturaleza de la fase activa y del soporte a caracterizar. El uso de más de una técnica proporciona información adicional de la naturaleza y de las propiedades de los catalizadores, exhibiendo las especies en superficie, los enlaces intermoleculares y la estructura cristalina del catalizador. Todas estas características

influyen en la actividad de la reacción, por lo que es fundamental estudiarlas (Ertl, 2008). A continuación, se describen distintos análisis llevados a cabo en el presente estudio para la caracterización de los catalizadores preparados.

### 3.5.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica no destructiva que provee información detallada sobre la estructura cristalina, composición química y propiedades físicas de una muestra. Se basa en interferencia entre rayos X monocromáticos y la muestra cristalina. Los rayos X son dirigidos a la muestra, donde la interacción entre ambas produce un rayo difractado, el cual es detectado y procesado. La intensidad de dicho rayo disemina distintos ángulos, los cuales son graficados para mostrar un patrón de difracción (Raja, 2022).

### 3.5.2. Fisorción de N<sub>2</sub>

La fisorción de N<sub>2</sub> se utiliza para estudiar la estructura porosa de un material, proporcionando información sobre el área superficial y el volumen de los poros. El material poroso es expuesto a altas presiones de N<sub>2</sub>, tal que  $\frac{P}{P_0} \rightarrow 1$ , llenando los vacíos con N<sub>2</sub> condensado, para luego disminuir la presión paulatinamente (Vannice, 2005). Mediante este proceso es posible obtener las isothermas de adsorción y desorción, que entregan información sobre el área específica y la porosidad de las muestras. Para evaluar las isothermas se utiliza el modelo BET (Brunauer-Emmett-Teller, 1938), que, a partir de las isothermas de adsorción, permite calcular la cantidad de gas adsorbido. Este gas forma una monocapa y permite determinar el espacio que requiere, con lo que se puede estimar el área específica BET mediante la ecuación (4):

$$\frac{P}{V_a (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (4)$$

Donde  $V_a$  es la cantidad de gas adsorbido a la presión  $P$ ,  $V_m$  es la cantidad de gas adsorbido cuando toda la superficie está cubierta por la monocapa,  $P_0$  es la presión de saturación del gas y  $C$  es una constante característica del material.

Para calcular el tamaño y volumen de poros se utiliza el método BJH (Barret-Joyner-Halenda, 1951), que aplica el modelo de Kelvin de llenado de poros a isothermas experimentales para materiales mesoporosos y macroporosos. (Fu et al., 2020).

### 3.5.3. Espectroscopía de plasma

La espectroscopía de plasma (ICP-OES) es una técnica que permite determinar la presencia y cantidad de más de 70 elementos en una muestra. Las muestras en estado líquido, previamente diluidas en un ácido, son inyectadas, transformadas mediante un nebulizador en aerosol y excitadas mediante un plasma de argón. Las emisiones de los átomos excitados se recogen mediante un sistema óptico basado en un policromador combinado con detectores, obteniéndose espectros de emisión para las líneas en cada elemento. Las emisiones son observadas mediante una configuración radial o axial, recolectadas en un lente, y visualizadas en un equipo medidor de longitudes de onda (Hou, 2016).

### 3.5.4. Espectroscopía IR

La espectroscopía IR (FTIR) es un método de absorción para análisis tanto cualitativo como cuantitativo de muestras. La región infrarroja del espectro incluye radiación electromagnética, capaz de alterar los estados vibracionales y rotacionales de los enlaces covalentes en moléculas orgánicas. El espectro IR es único para cada componente y se utiliza para identificar especies desconocidas, interpretando las absorbancias y comparando con valores reportados en la literatura (Chair&Secretary, 2016).

## 3.6. Medición de actividad en catalizadores heterogéneos

Con el fin de asegurar que las conversiones alcanzadas son bajas y que la reacción se encuentra lejos del equilibrio termodinámico, se debe asegurar que el reactor opere en régimen diferencial. Por otro lado, es necesario comprobar que fenómenos como la transferencia de calor o la dispersión axial no afecten a la reacción, para así asegurar que la cinética intrínseca sea el parámetro predominante en las mediciones (Haber, 2008). De esta forma, mediante el estudio de los gradientes interfaciales de concentración y temperatura, y la minimización de los mismos, se puede verificar que el reactor opera en ausencia de fuertes limitaciones de transporte. Además, para asegurar que la velocidad de reacción directa y neta sean predominantes con

respecto a la velocidad de reacción inversa, se debe comprobar la lejanía al equilibrio. Para asegurar dichas condiciones y que la velocidad de reacción medida no se vea afectada por las limitaciones mencionadas, se utilizan los parámetros descritos en las siguientes subsecciones.

### 3.6.1. Reactor flujo pistón

Para comprobar que el flujo es lo suficientemente turbulento y que la aproximación al flujo pistón es cierta, entonces debe comprobarse que la dispersión axial sea despreciable. Para eso se utiliza el número de Bodenstein ( $Bo$ ), que corresponde a la razón entre los flujo difusivo y convectivo. Si  $Bo > 100$ , entonces la dispersión axial es despreciable. Para estimar dicho valor se utiliza la ecuación (5), que depende de los números de Peclet, Reynolds y Schmidt, descritos en las ecuaciones (6), (7) y (8), respectivamente (Fogler, 2008):

$$Bo = Pe \frac{L}{d_p} > 100 \quad (5)$$

$$\frac{1}{Pe} = \frac{0,3}{Re_p Sc} + \frac{0,5}{1 + \frac{3,8}{Re_p Sc}} \quad (6)$$

$$Re_p = \frac{u d_p}{\nu} \quad (7)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (8)$$

Donde  $L$  corresponde al largo del lecho,  $d_p$  al diámetro de partícula,  $u$  a la velocidad del fluido,  $\nu$  a la viscosidad cinemática del fluido y  $D$  al coeficiente de difusión.

### 3.6.2. Limitaciones de transporte

Para evaluar la resistencia a la transferencia de materia intrapartícula en las mediciones de velocidad intrínseca de reacción, es conveniente evaluar la influencia de la difusión en los poros del catalizador. Para evaluar dicha condición se utiliza el número de Weisz-Prater ( $N_{W-P}$ ). Este corresponde a un valor adimensional que compara la velocidad de reacción con la velocidad de transferencia de masa en los poros del catalizador, y se estima como se presenta en la ecuación

(9). Si el valor de  $N_{W-P} < 0.3$ , entonces las limitaciones de transferencia de masa son despreciables (Vannice, 2005).

$$N_{W-P} = \frac{r_{obs} R_p^2}{C_s D_{eff}} \quad (9)$$

Donde  $r_{obs}$  corresponde a la velocidad medida,  $R_p$  al radio de partícula,  $C_s$  a la concentración en la superficie y  $D_{eff}$  a la difusividad efectiva en los poros del catalizador.

### 3.6.3. Limitaciones de transferencia de calor

Los fenómenos de transferencia de calor son un parámetro a considerar, debido a que pueden suponer una distribución poco homogénea de la temperatura en el lecho (esto es, la formación de puntos calientes), lo que conlleva a muestras no representativas del comportamiento real del catalizador. Para estimar que no existen limitaciones de transferencia de calor externas al pellet catalítico, se utiliza el criterio de Mears para transferencia de calor (Mears, 1971) expuesto en la inequación (10), con el uso del coeficiente de transferencia de calor y el número de Prandtl presentados en las ecuaciones (11) y (12), respectivamente (Fogler, 2004):

$$\frac{(-\Delta H_{rx})r_{obs}\rho_b d_p E_a}{2h_f RT^2} < 0.15 \quad (10)$$

$$h_f = \frac{k}{d_p} (2 + 0.6Re^{0.5}Pr^{0.5}) \quad (11)$$

$$Pr = \frac{C_p \mu}{k} \quad (12)$$

Donde  $\rho_b$  corresponde a la densidad del lecho,  $k$  a la conductividad térmica,  $C_p$  a la capacidad calorífica y  $\mu$  a la viscosidad. La energía de activación  $E_a$  se estima a partir de las mediciones experimentales, al igual que la velocidad de reacción observada  $r_{obs}$ . Este último parámetro y la entalpía  $\Delta H_{rx}$  se relacionan con la reacción de síntesis de metanol.

### 3.6.4. Equilibrio termodinámico

En términos generales, el avance de una reacción queda limitado por el equilibrio termodinámico, dependiente de la constante de equilibrio. Para sistemas en fase gas, la constante de equilibrio depende de la fugacidad  $\hat{f}$  y se calcula como:

$$K_{eq} = \prod_i \hat{f}_i^v \quad (13)$$

La constante de equilibrio es única para cada reacción y depende de las condiciones de la misma. Graaf&Winkleman, 2016, estudiaron experimentalmente las constantes de equilibrio para la reacción de síntesis de metanol y de r-WGSR y obtuvieron expresiones y parámetros que permiten calcular dichas constantes. Las constantes de equilibrio para las reacciones de síntesis de CH<sub>3</sub>OH y r-WGSR en función de la temperatura, según los autores, quedan descritas por las ecuaciones (14) y (15), respectivamente:

$$\ln(K_{CH_3OH}) = \frac{1}{RT} [a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 + a_6T^5 + a_7T \ln(T)] \quad (14)$$

$$\ln(K_{CO}) = \frac{1}{RT} [b_1 + b_2T + b_3T^2 + b_4T^3 + b_5T^4 + b_6T^5 + b_7T \ln(T)] \quad (15)$$

Donde los valores de  $a_i$  y  $b_i$  se encuentran en la literatura (Graaf&Winkelman, 2016) y se presentan en el Anexo 9.2.3. Las constantes de equilibrio permiten calcular el parámetro de cercanía al equilibrio  $\eta$ , cuyo valor varía entre 0 y 1. En estudios de cinética se busca que dicho parámetro sea mínimo, ya que esto significa que la velocidad directa de la reacción predomina sobre la inversa. La cercanía al equilibrio se calcula como se presenta en la ecuación (16):

$$\eta = \frac{1}{K_{eq}} \prod_i \hat{f}_i^v \quad (16)$$

Para el caso de la síntesis de metanol es posible considerar que el sistema se comporta como gas ideal, con lo que las fugacidades son iguales a las presiones parciales y  $\eta$  puede estimarse como:

$$\eta = \frac{Q}{K_{eq}} \quad (17)$$

Donde  $Q$  corresponde al cociente de reacción que evalúa la relación entre reactantes y productos en cualquier estado diferente al equilibrio. Para sistemas en fase gaseosa, como el estudiado en el presente trabajo,  $Q$  depende de la presión total del sistema y de las fracciones molares tanto de los reactivos como de los productos. Así, los cocientes de reacción quedan descritos como sigue, tanto para la reacción de síntesis de CH<sub>3</sub>OH como de r-WGSR, respectivamente:

$$Q_{CH_3OH} = \frac{1}{P^2} \left( \frac{y_{CH_3OH} \cdot y_{H_2O}}{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}^3} \right) \quad (18)$$

$$Q_{CO} = \left( \frac{y_{CO} \cdot y_{H_2O}}{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}} \right) \quad (19)$$

Con dichos valores es posible calcular la cercanía al equilibrio  $\eta$ , lo que permite determinar si las mediciones catalíticas se realizaron bajo un régimen cinético o termodinámico. Dicho parámetro también permite realizar una corrección a las velocidades de reacción con la ecuación (20) (Wei&Iglesia, 2004), donde  $r_d$  y  $r_n$  corresponden a las velocidades directa y neta, respectivamente:

$$r_d = \frac{r_n}{1 - \eta} \quad (20)$$

## 4. Metodología

### 4.1. Preparación de catalizadores

En la presente investigación se sintetizaron catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$  para síntesis de metanol a través del método de precipitación-deposición, debido a la viabilidad del método y a las ventajas mencionadas en la sección 3.4. En el presente estudio, se utilizó un soporte de  $\text{TiO}_2$  sobre el cual se mezcló con la solución salina  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ . El pH fue incrementado hasta el valor deseado mediante la adición del agente precipitante ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Los catalizadores fueron preparados en las dependencias del Institut für Thermische Verfahrenstechnik (TVT) del Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Se prepararon los catalizadores  $\text{CuCeTi}_A$ ,  $\text{CuCeTi}_B$  y  $\text{CuCeTi}_C$  variando los contenidos de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{TiO}_2$ , como también el agente precipitante, el pH y los tiempos de envejecimiento de las muestras.

Para la preparación de los catalizadores se emplearon las siguientes soluciones de metales:

- Precursor de cobre: nitrato de cobre trihidratado [ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ] (Merck, CAS no. 10031-43-3, 99.5%)
- Precursor de cerio: nitrato de cerio hexahidratado [ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] (Merck, CAS no. 10294-41-4, 99.5%)
- Soporte: óxido de titanio [ $\text{TiO}_2$ ] (Merck, CAS no. 13463-67-7, 99.5%)
- Agentes precipitantes:
  - carbonato de sodio [ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ] (Merck, CAS no. 497-19-8, 99.5%)
  - bicarbonato de amonio [ $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ] (Merck, CAS no. 1066-33-7, 99.5%)

En la tabla 1 se especifican las características de cada una de las muestras.

Tabla 1. Catalizadores preparados y condiciones de preparación

	<b>CuCeTi<sub>A</sub></b>	<b>CuCeTi<sub>B</sub></b>	<b>CuCeTi<sub>C</sub></b>
<b>Razón molar [Cu/Ce/Ti]</b>	5/8/87	5/8/87	60/30/10
<b>Agente precipitante</b>	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	$\text{NH}_4\text{HCO}_3$
<b>Tiempo de envejecimiento [min]</b>	50	25	45
<b>pH</b>	10.5	6.8	6.8

Los tres catalizadores fueron preparados por el método DP en un equipo que consiste en un reactor de tanque de envejecimiento, que cuenta con una configuración tipo “Y” con un mezclador *micro jet* de impacto confinado (*Y-mixer*). Éste permite mayores volúmenes de flujo y altas velocidades de disipación de energía, como también la formación inicial del sólido a una velocidad de precipitación alta. Además, el reactor tiene una capacidad de 3000 mL, lo que permite sintetizar catalizadores a una mayor escala. Un esquema del equipo se muestra en la figura (5):

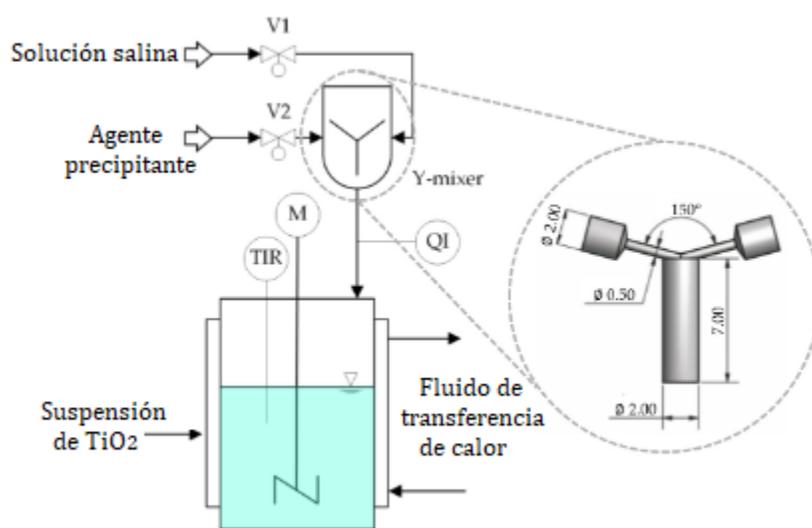


Figura 5. Esquema de la configuración del reactor de tanque de envejecimiento (TIR: registro y display de temperatura, M: motor, QI: display de pH) y dimensiones de *Y-mixer* en mm. Imagen extraída de Pitter et al., 2020.

La solución de precursores fue preparada disolviendo las masas de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ver tabla 6 en Anexo 9.1.) en 1500 ml de agua destilada, y se calentó a 70 °C mediante una chaqueta calefactora de agua. La suspensión de  $\text{TiO}_2$  fue preparada suspendiendo la respectiva masa del soporte en 250 ml, 250 ml y 100 ml de agua destilada para los catalizadores  $\text{CuCeTi}_A$ ,  $\text{CuCeTi}_B$  y  $\text{CuCeTi}_C$ , respectivamente, y se calentó a 70 °C mediante una chaqueta calefactora de agua. La suspensión fue introducida al reactor de envejecimiento y se le añadió la solución de sales a una velocidad de 300 mL/min, y la mezcla reposó 20 minutos hasta que se estabilizó el pH. El pH inicial para los catalizadores  $\text{CuCeTi}_A$ ,  $\text{CuCeTi}_B$  y  $\text{CuCeTi}_C$  con la adición de las sales fue 2.9, 2.3 y 3.1, respectivamente. Para ejecutar la precipitación, se disolvió la correspondiente masa de

agente precipitante en 1500 ml de agua destilada, la cual se calentó a 70 °C y fue incorporada a la mezcla. Para las muestras CuCeTi<sub>A</sub>, CuCeTi<sub>B</sub> y CuCeTi<sub>C</sub> el pH alcanzó un valor de 10.5, 6.8 y 6.8, y el volumen obtenido fue de 2000 ml, 2300 ml y 2800 ml, respectivamente. Se extrajeron muestras cada 20 minutos y las mezclas se mantuvieron a 70 °C con una chaqueta calefactora de agua, bajo agitación de 1000 rpm, usando un agitador magnético. Cada catalizador fue filtrado con 8 litros de agua destilada caliente a aproximadamente 50 °C, utilizando filtros Whatman 5 de 2.5 µm. Se verificó que las muestras estuviesen libres de nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) utilizando strips tests de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> MQuant™, Merck, Germany, y que estuviesen libres de iones utilizando un conductímetro WTW LF 197-S, tal que dicho parámetro fuese menor a 50 µS/cm. Esto con el fin de asegurar la ausencia de residuos del agente precipitante. Los sólidos fueron secados en un horno durante la noche a 55 °C y posteriormente fueron molidos. Las muestras fueron introducidas en un horno de vacío a una presión de 10 mbar a 70 °C durante la noche. Posteriormente, se calcinaron en aire a 350 °C por 4 horas, manteniendo una rampa de calentamiento de 150 °C/h. Se utilizó una prensa mecánica Datona para comprimir las muestras bajo 7 ton métricas de fuerza, las cuales luego fueron tamizadas mediante un agitador mecánico AS 200 digit Restch con una amplitud de vibración de 2.2 mm. Esto con el fin de obtener partículas del tamaño requerido por el reactor, esto es un diámetro entre 250 y 500 µm. El rendimiento total de cada una de las muestras calcinadas fue de 18g, 25g y 22g para los catalizadores CuCeTi<sub>A</sub>, CuCeTi<sub>B</sub> y CuCeTi<sub>C</sub>, respectivamente.

## 4.2. Análisis de muestras

### 4.2.1. XRD

Para el análisis XRD se utilizó un difractómetro de rayos X Panalytical X'Pert Pro (Malvern Panalytical GmbH, Kassel, Alemania) con geometría Bragg-Brentano y radiación de CuK $\alpha$  con un filtro de Ni. Los difractogramas fueron registrados en un rango de 2 $\theta$  entre 5-80° durante un periodo de 120 min. Las reflexiones fueron evaluadas usando el software HighScore Plus (versión 2.2.e (2.2.5)) y comparadas con referencias de la base de datos del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS).

#### 4.2.2. Fisisorción de N<sub>2</sub>

Las mediciones de fisisorción de N<sub>2</sub> fueron llevadas a cabo en los equipos Quantachrome NOVA 2000e y NOVA 3200e (Anton Paar GmbH, Graz, Austria) a 77 K. Las muestras (250 mg, tamaño de partícula 250–500 μm) fueron desgasificadas por 12 horas a 230°C. Las isothermas de adsorción y desorción fueron utilizadas para emplear el modelo BET en un rango de 0.05–0.1  $\frac{P}{P_0}$ . Las distribuciones del tamaño de partícula fueron calculadas mediante el método BJH usando las isothermas de desorción.

#### 4.2.3. ICP-OES

Para el análisis ICP-OES de los catalizadores, se preparó una digestión de 20 mg de muestra con una mezcla de ácidos, lo que permitió determinar el contenido de Cu, Ce, Ti y Na presente en las muestras. La digestión se preparó utilizando la mezcla de ácidos, en recipientes de teflón a 240 °C por 2 horas en un horno microondas Anton Paar Multiwave 3000. Para el análisis, se utilizó un espectrómetro Agilent 725 ICP-OES con gas de plasma de argón a 15 L/min y estimulación de plasma a 40 MHz, 2 kW.

#### 4.2.4. Espectroscopía IR

El análisis IR se llevó a cabo en un espectrómetro FTIR Varian. Para esto, las muestras fueron pulverizadas con bromuro de potasio (KBr) seco (1–2 mg con 400 mg KBr) y prensadas por 15 min bajo 50 kN.

### 4.3. Mediciones experimentales

Tras el análisis de los catalizadores preparados, se estudió su desempeño en un reactor para la síntesis de metanol. Para estimar los parámetros de rendimiento de los catalizadores, cada uno fue montado en el reactor (cuyas características se detallan en la sección 4.4.1), y el sistema fue puesto en funcionamiento bajo diferentes condiciones de temperatura y flujos molares.

Se trabajó bajo una presión total de 30 bar, mientras que las temperaturas estudiadas fueron 220 °C, 240 °C, 260 °C y 280 °C. También se estudiaron siete flujos molares distintos de los reactivos H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. El flujo volumétrico total para cada experimento fue de 800 mL<sub>STP</sub>/min. Los experimentos realizados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Fracciones molares de gas alimentado.

$Y_i$		
$H_2$	$CO_2$	$N_2$
0.45	0.20	0.35
0.45	0.15	0.40
0.45	0.10	0.65
0.45	0.05	0.50
0.60	0.15	0.25
0.50	0.15	0.35
0.30	0.15	0.65

Para cada experimento, el tiempo de reacción fue de 60 min, lo que permitió asegurar el estado estacionario de la reacción. Los puntos considerados para la obtención de los resultados corresponden a los últimos 5 minutos de reacción. De esta manera, es posible asegurar el estado estacionario, como se muestra en la figura 6.

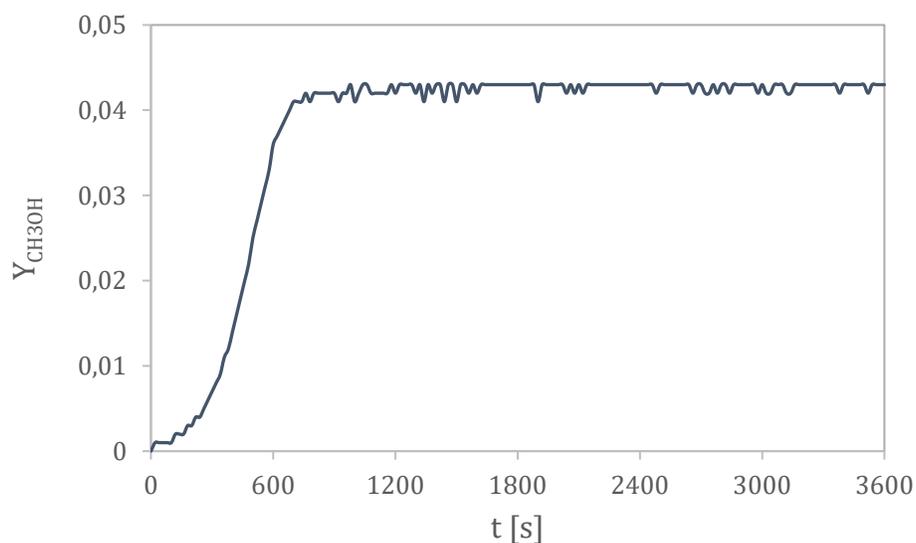


Figura 6. Producción de  $CH_3OH$  para el catalizador  $CuCeTi_A$  en función del tiempo.  $T=220^\circ C$ ,  $P=30$  bar,  $V=800$  mL<sub>STP</sub>/min, 45% vol.  $H_2$ , 15% vol.  $CO_2$ , 40% vol.  $N_2$ .  $m_{cat}=1g$ .

Además, para medir la desactivación del catalizador, se fijó un punto de referencia. Éste corresponde al punto inicial, esto es,  $220^\circ C$  y una composición de 45% vol.  $H_2$ , 20% vol.  $CO_2$  y

35% vol. N<sub>2</sub>. Con el fin de estudiar el efecto de otros parámetros de interés, se variaron algunas condiciones adicionales para el catalizador CuCeTi<sub>C</sub>. En términos de evaluación y comparación de catalizadores, es de utilidad observar el efecto del tiempo de residencia. Para ello, se estudió la variación del flujo volumétrico total de entrada, cambiando así la velocidad espacial (GHSV, por sus siglas en inglés) y se observó el comportamiento. Además, se decidió aumentar la presión total del sistema para observar su efecto en la cinética de la reacción.

#### 4.4. Evaluación catalítica

##### 4.4.1. Reactor para la síntesis de CH<sub>3</sub>OH

Para evaluar los catalizadores se utilizó un reactor de lecho empacado facilitado por el Institut für Katalyse- und Technologieforschung (IKFT) del Karlsruher Institut für Technologie (KIT). El reactor consta de un cilindro de acero inoxidable 1.4571 (X6CrNiMoTi17-12-2) de 0,46 m de altura, 12 mm de diámetro interno y un tubo concéntrico interno de 2 mm para mediciones de temperatura en la dirección axial. La presión máxima de operación del equipo es de 100 bar, mientras que la temperatura máxima de operación es de 370 °C. El reactor es calefaccionado mediante 4 resistencias eléctricas de Horst GmbH. El equipo cuenta con cinco corrientes de alimentación: CO, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (50:50), H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y Ar. Éstas son reguladas mediante controladores de flujo másico (MFC) de Bronkhorst High-Tech b.V., utilizando modos de control PID. Los MFC se encuentran conectados con el software FlowDDE (Bronkhorst High-Tech B.V.), que a su vez está conectado a un computador y trabaja con el programa Lab-Vision (HiTec Zang GmbH). Esto permite programar el cambio de los flujos de alimentación y la temperatura del reactor de manera automática. Para regular la presión, el equipo cuenta con una válvula de presión manual Emerson Electric Co., que se encuentra a la salida del sistema. Para evitar condensación de agua y por lo tanto errores en las mediciones, las líneas de descarga se mantienen a una temperatura superior a 200 °C. Para el análisis de los gases de salida se utilizó un equipo FTIR CX400 de Gasmeter Technologies. El equipo cuenta con un detector de telururo de mercurio y cadmio para análisis de gases que permite detectar el H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO y CH<sub>3</sub>OH (dentro de otros gases) a la salida del reactor. Éste es capaz de registrar mediciones cada 20 segundos, lo que permite seguir el curso de la reacción detalladamente.

#### 4.4.2. Montaje del reactor

Para montar el reactor, la cama catalítica fue cargada con 1 gramo de catalizador diluido en 2 gramos de carburo de silicio (SiC) de un diámetro entre 250 y 315  $\mu\text{m}$ , y tanto en el tope como en el fondo de la cama catalítica se montaron 20g y 40g de SiC puro, respectivamente. El uso del SiC asegura una operación isotérmica en el reactor y evita puntos calientes que podrían ocasionarse por la naturaleza exotérmica de la reacción de síntesis de metanol.

Para descartar fugas en el reactor, se realizaron tests de presión cada vez que se montó la cama catalítica. Éstos fueron ejecutados con una alimentación de 300 mL/min  $\text{N}_2$  hasta alcanzar una presión de 30 bar. La alimentación fue detenida y se verificó que la presión se mantuviese constante por un periodo de 2 horas.

Además, con el fin de verificar que la alimentación de gases y el FTIR estuviesen operando de manera correcta, se hicieron pruebas mediante el by-pass del reactor. Se variaron los flujos de alimentación a las siete concentraciones molares distintas a una temperatura constante, y se aseguró que los resultados entregados por el FTIR correspondiesen con los especificados en la alimentación del reactor. Un esquema del reactor se muestra en la figura 7.

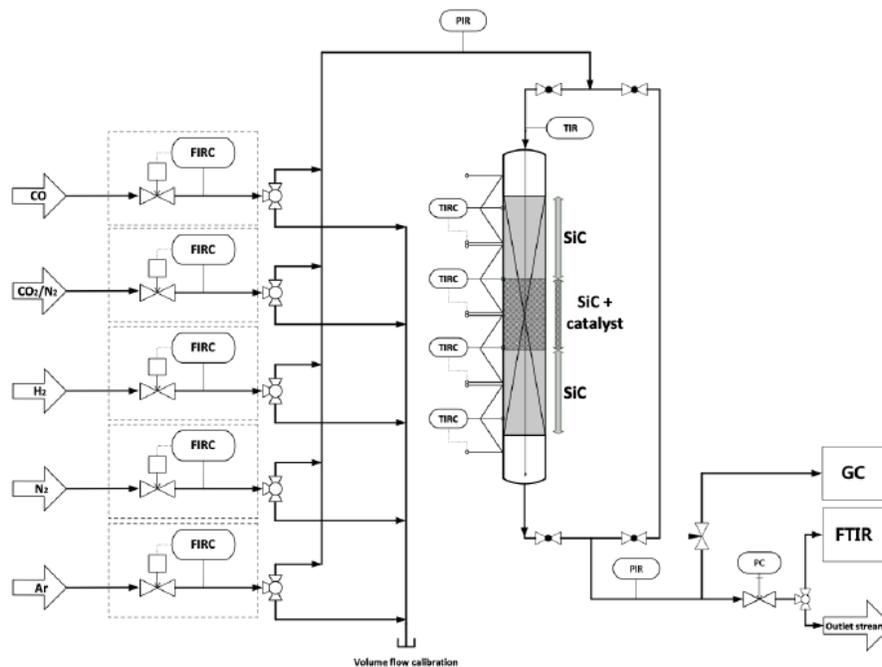


Figura 7. Esquema del reactor en el IKFT, KIT. Imagen extraída de Herrera et al., 2021.

Para activar los catalizadores, éstos fueron reducidos como sigue. Tras montar cada uno de ellos en el lecho, se aplicó una corriente de 300 mL/min de una mezcla de 5% de H<sub>2</sub> y 95% de N<sub>2</sub> v/v a presión atmosférica, y el sistema fue calentado de 100°C a 200 °C a una rampa de temperatura de 20 °C/h. La temperatura se mantuvo constante por 1 hora, y luego fue elevada a 240 °C a una rampa de 12 °C/h. Finalmente, la concentración del flujo de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> fue elevada al 50% v/v y se mantuvo el mismo flujo total durante 1 hora más. Tras dicho procedimiento, se llevaron a cabo los experimentos a los flujos y temperaturas correspondientes.

## 4.5. Tratamiento de datos

### 4.5.1. Parámetros de rendimiento

Para la evaluación de los catalizadores, se estudió la cinética de síntesis de CH<sub>3</sub>OH a partir de parámetros de rendimiento que caracterizan la actividad de los mismos. A continuación, se describen cada uno de ellos.

La conversión cuantifica qué parte de la corriente alimentada efectivamente se transforma en productos y se determina mediante la ecuación (21) (Fogler, 2004). Para el presente estudio, se utilizó como base de cálculo el reactivo CO<sub>2</sub>. La reducción del número de moles que presenta la reacción de hidrogenación del CO<sub>2</sub> supone un cambio en la velocidad de flujo molar a medida que la reacción avanza. Así, el flujo molar es menor a la salida del reactor, y la conversión de CO<sub>2</sub> se calcula como se muestra en la ecuación (22):

$$X_A = \frac{n_{A,i} - n_{A,o}}{n_{A,i}} \quad (21)$$

$$X_{CO_2} = \frac{1}{1 + 2 Y_{CH_3OH}} \frac{(Y_{CO,o} + Y_{CH_3OH,o})}{Y_{CO_2,i}} \quad (22)$$

Por otro lado, la selectividad representa las velocidades relativas de dos o más reacciones competitivas en un catalizador, reflejando qué tan favorecida se ve la formación de un producto (Vannice, 2005). Se define como la razón entre la velocidad de la reacción deseada y la suma de las velocidades de todas las reacciones involucradas en el proceso. Para el presente trabajo, se estudió la selectividad hacia metanol entre las reacciones competitivas de síntesis de CH<sub>3</sub>OH y de r-WGSR a partir del reactivo CO<sub>2</sub>, como se muestra en la siguiente expresión:

$$S_i = \frac{r_i}{\sum_i r_i} \quad (23)$$

Para el cálculo de las velocidades de formación de productos se utilizó la expresión (24), tanto para la síntesis de CH<sub>3</sub>OH como de CO, considerando justificadamente que el reactor opera en régimen diferencial con los parámetros descritos en la sección 3.6, como se detalla en la siguiente subsección. A dicha velocidad se le aplicó la corrección por el equilibrio termodinámico expuesta previamente en la ecuación (20):

$$r_i = \frac{\dot{n}_i}{1 + 2Y_{CH_3OH}} Y_{j,o} \quad (24)$$

Por otra parte, la energía de activación representa la barrera mínima de energía que requieren los átomos para llevar a cabo la reacción química (Fogler, 2004). Sin embargo, como la reacción no puede ser descrita por tan sólo un paso elemental, se emplea el término de energía de activación aparente, expuesto en la ecuación (25) (Chorkendorff&Niemantsverdriet, 2003). El valor de la energía de activación aparente se estima gráficamente, mediante la linealización de la ecuación de Arrhenius (26), graficando la velocidad de reacción en escala logarítmica contra el inverso de la temperatura:

$$E_{app} = RT^2 \frac{\partial \ln r}{\partial T} \quad (25)$$

$$\ln r = \ln A - \frac{E_{app}}{RT} \quad (26)$$

Otro parámetro de interés es el orden de reacción, que hace referencia a la influencia que tiene la concentración de cierto reactivo en la velocidad de una reacción (Fogler, 2004). Éste se determina, en la mayoría de los casos, de manera experimental. Con el fin de estimar los órdenes aparentes de los reactivos CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> para las reacciones de síntesis de CH<sub>3</sub>OH y r-WGSR, se linealizó la ecuación (27) de velocidad de reacción dependiente de las presiones parciales de cada reactivo, con lo que se obtuvo la expresión (28). Con dicha ecuación, y mediante la variación de las presiones parciales de los reactivos, se pudieron obtener los órdenes aparentes para el H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> ( $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente) a cada temperatura, tanto para la reacción de síntesis de metanol como para la de r-WGSR:

$$r_i = k \cdot P_{H_2}^\alpha \cdot P_{CO_2}^\beta \quad (27)$$

$$\ln(r_i) = \ln(k) + \alpha \ln(P_{H_2}) + \beta \ln(P_{CO_2}) \quad (28)$$

En las gráficas de orden aparente se incluyeron los errores típicos de los datos, donde el error estándar se determinó con la ecuación (29):

$$S.E. = \sqrt{\frac{\sum_{s=1}^s \sum_{i=1}^n y_{is}^2}{n(n-1)}} \quad (29)$$

Donde  $s$  es el número de serie,  $i$  el número de punto en la serie,  $y_{is}$  el valor de datos de la serie  $s$  y del punto  $i$ -ésimo, y  $n$  el número total de valores.

#### 4.5.2. Validez del régimen diferencial

Se corroboró el comportamiento de reactor flujo pistón, la ausencia de limitaciones de transporte y la lejanía al equilibrio termodinámico mediante los parámetros descritos en la sección 3.6. El cálculo de cada uno de ellos se aclara a continuación.

Para comenzar, con el fin de asegurar que la dispersión axial en el reactor es despreciable, se debe estimar que el número de Bodenstein  $Bo > 100$ , como se presentó en la ecuación (5). Tomás Vergara, 2021, calculó los números de  $Re$ ,  $Sc$  y  $Pe$  a través del software AspenPlus para el mismo sistema, a una velocidad de flujo de 150 mL/min. Con ello, estimó que, para el reactor utilizado, el número de  $Bo$  no descendió de 2000 en ninguna circunstancia. Con esto, se aseguró el comportamiento del reactor como flujo pistón, siendo los flujos utilizados en el presente estudio son aún superiores.

Para asegurar la ausencia de limitaciones de transporte, se evaluó el número de Weisz-Prater como se expuso en la ecuación (9) para cada catalizador a cada temperatura. El valor de  $N_{W-P}$  fue menor a 0.3 para todos los casos, cuyos resultados se exponen en el Anexo 9.2.1. Con esto, se asegura que no existen limitaciones de transporte intrapartícula.

Con respecto a las limitaciones de transferencia de calor, se aseguró que la diferencia de temperatura del seno del fluido y de la superficie del catalizador fuesen las mismas mediante el criterio de Mears descrito en la ecuación (10). Para todos los casos, se cumplió que el valor del

parámetro de Mears fuese menor a 0.15, como se presenta en el Anexo 9.2.2. Con esto, se asegura que no existen limitaciones de transferencia de calor externas al pellet catalítico.

Por último, la lejanía al equilibrio fue calculada para cada una de las mediciones mediante el parámetro  $\eta$  presentado en la ecuación (17). Además, se calcularon las constantes de equilibrio  $Keq$  para ambas reacciones con las ecuaciones (14) y (15), cuyos parámetros  $a_i$  y  $b_i$  se encuentran especificados en el Anexo 9.2.3. Para todos los casos, la cercanía al equilibrio  $\eta$  fue menor al 1% y la constante de equilibrio  $Keq$  menor a 0.02, tanto para la reacción de síntesis de  $\text{CH}_3\text{OH}$  como para la de síntesis de  $\text{CO}$ . Con esto, se aseguró que las mediciones fueron realizadas lejos del equilibrio termodinámico. Además, según reportan Fendt et al., 2020, la conversión de equilibrio para el  $\text{CO}_2$  a una presión de 30 bar y temperaturas de 200-300 °C varía entre un 20-80% aproximadamente. Las conversiones de  $\text{CO}_2$  obtenidas en los experimentos no superaron el 15%, con lo que se asegura que la reacción medida no se encuentra en estado de equilibrio.

## 5. Resultados y discusión

En las siguientes subsecciones se exponen los resultados obtenidos en el presente estudio. Primero, se exhibe la caracterización de los catalizadores mediante los distintos análisis realizados y se discuten sus posibles implicancias. Luego, se presentan los resultados obtenidos a partir de las mediciones experimentales y se interpretan mediante los parámetros de rendimiento. Con ello, se estudia en profundidad la cinética de la reacción para la síntesis de CH<sub>3</sub>OH sobre catalizadores de CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>.

### 5.1. Caracterización de los catalizadores

Con el fin de detectar la presencia de los metales en los catalizadores, se realizó análisis ICP-OES a cada una de las muestras ya calcinadas. Los componentes detectados y sus respectivos porcentajes se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Composición molar de los catalizadores por ICP-OES.

	<b>Cu [%]</b>	<b>Ce [%]</b>	<b>Ti [%]</b>
<b>CuCeTi<sub>A</sub></b>	19.9	80.1	0.00
<b>CuCeTi<sub>B</sub></b>	5.00	7.10	87.9
<b>CuCeTi<sub>C</sub></b>	59.7	28.7	11.6

Tanto para las muestras CuCeTi<sub>B</sub> como CuCeTi<sub>C</sub>, las cifras entregadas por el ICP-OES fueron acorde a los resultados objetivo, concordando dichos porcentajes con las fracciones molares de precursores utilizadas en la preparación los catalizadores (CuCeTi<sub>B</sub>: [Cu/Ce/Ti=5/8/87] y CuCeTi<sub>C</sub>: [Cu/Ce/Ti=60/30/10]). Por el contrario, los resultados para el catalizador CuCeTi<sub>A</sub> no fueron los esperados, debido a que no se detectó titanio (CuCeTi<sub>A</sub>: [Cu/Ce/Ti=5/8/87]). Dicho resultado carece de validez debido a que, por el método de preparación de los catalizadores, en el que los metales se depositan sobre el soporte de TiO<sub>2</sub>, es incoherente que no exista titanio en las muestras. El error se atribuye a una disolución incorrecta de la titanio al momento de realizar el análisis ICP-OES, debido a la elección inadecuada del ácido y al alto contenido de titanio de la muestra, metal poco soluble por naturaleza. Para la muestra CuCeTi<sub>A</sub>, el ácido utilizado fue una solución compuesta por HNO<sub>3</sub>, HCl y HF, mientras que para las muestras CuCeTi<sub>B</sub> y CuCeTi<sub>C</sub> se

utilizó una solución compuesta por  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$  y  $H_2O$ . La segunda de ellas fue efectiva para la disolución de los tres metales.

Las fases cristalinas de los catalizadores fueron identificadas por análisis XRD mostrados en la figura 8. Los difractogramas corresponden al análisis de cada una de las muestras calcinadas.

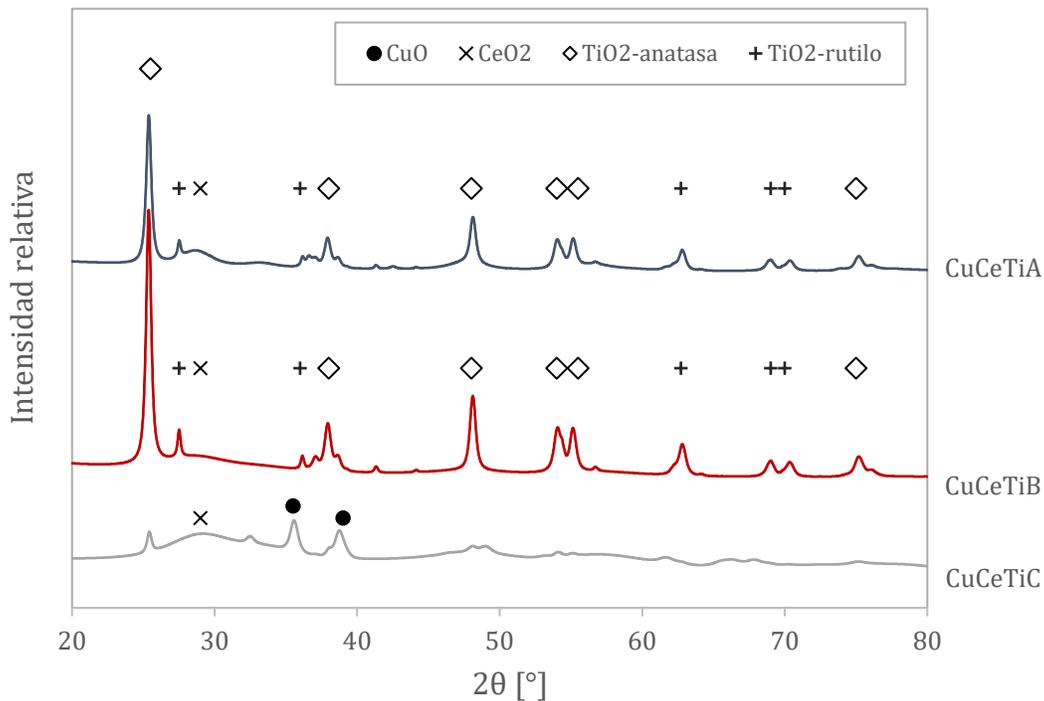


Figura 8. XRD para catalizadores CuCeTi<sub>A</sub>, CuCeTi<sub>B</sub> y CuCeTi<sub>C</sub> luego de calcinados.

Como primera aproximación a los resultados entregados por el XRD, se puede observar que se detectaron señales para el CuO, CeO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>, lo que, junto al análisis ICP-OES, permite asegurar que la precipitación de los metales fue correcta. Además, el análisis XRD asegura la presencia de titanía en todas las muestras y confirma el error en el ICP-OES para el catalizador CuCeTi<sub>A</sub>. Cabe destacar que el análisis permite hacer una comparación cualitativa entre los catalizadores CuCeTi<sub>A</sub> y CuCeTi<sub>B</sub>, mas no para el catalizador CuCeTi<sub>C</sub>, debido a que presenta composiciones de metales distinta. Es importante mencionar que es posible que las señales de las tres fases cristalinas interfieran entre sí, por lo que un análisis prolijo es complicado.

En cuanto a las difracciones relacionadas con el CuO (●), se presentaron señales pronunciadas para el catalizador CuCeTi<sub>C</sub> con alto contenido de cobre, lo que evidenciaría partículas cristalinas

de un tamaño apreciable por el XRD. Las difracciones también sugerirían mayor tamaño de partículas del metal y posiblemente menor dispersión, ocasionado por el alto contenido de cobre en su composición. Sin embargo, esta suposición deberá ser respaldada mediante la evaluación del tamaño de partícula mediante otros análisis, como por ejemplo por microscopía electrónica de barrido (SEM). Para las muestras  $\text{CuCeTi}_A$  y  $\text{CuCeTi}_B$ , las difracciones de  $\text{CuO}$  no son observables, lo que puede atribuirse a partículas amorfas, al bajo contenido molar de cobre de las muestras, o bien a tamaños de cristales pequeños indetectables por el XRD. Esto podría suponer una mayor dispersión del cobre promovida por la ceria (Zhu, 2021). Los defectos en la superficie, esto es el estado de oxidación  $\text{Ce}^{3+}$  y las vacancias de oxígeno, permiten que las partículas metálicas se adhieran efectivamente, resultando en el aumento de la dispersión del metal (Khraisheh, 2022).

En cuanto a las señales para el  $\text{CeO}_2$  ( $\times$ ), al comparar las difracciones arrojadas para los catalizadores  $\text{CuCeTi}_A$  y  $\text{CuCeTi}_B$ , se puede observar que para el segundo de ellos las señales son más extendidas, lo que sugeriría mejor dispersión del metal atribuido a las condiciones de preparación del catalizador (pH, tiempo de envejecimiento y agente precipitante). Cabe destacar también la interacción entre el cobre y la ceria, ya que, según reportan Zabilskiy et al., 2021, la interacción entre ambos metales favorecería la dispersión de los mismos. El aumento en el contenido de cobre para el catalizador  $\text{CuCeTi}_C$  significaría una mejora en la dispersión de la ceria, mostrando señales más extendidas atribuidas a la ceria amorfa altamente dispersa. Sin embargo, el incremento en el porcentaje molar de ceria en la preparación del catalizador ocasionaría que ésta sea más visible. Otra justificación en la debilidad en las señales de  $\text{CeO}_2$  podría ser una nueva fase generada entre la Ce y la Ti como solución óxida sólida (Chen, 2017), lo que concuerda con estudios previos, que reportan que el menor tamaño de iones de  $\text{Ti}^{4+}$  que los de  $\text{Ce}^{4+}$  supondría el colapso de las estructuras cúbicas de  $\text{CeO}_2$  por parte de la titania y por tanto la formación de una solución sólida. De todas maneras, es importante considerar que para dichos estudios los catalizadores fueron preparados mediante el método de co-precipitación, por lo que la interacción entre los metales no es la misma que para el presente caso. Sin embargo, el comportamiento entre los metales podría ser similar debido al estrecho contacto entre ellos. La formación de la solución óxida entre la Ce y la Ti ha demostrado ser fundamental en las

propiedades catalíticas para reacciones que involucren CO<sub>2</sub> (Zhang et al., 2012, Zheng et al., 2012), justificado por el debilitamiento del enlace Ce-O por parte de la titania (Li et al., 2012). El efecto sinérgico entre ambos metales crearía defectos en los cristales, promoviendo la generación de vacancias de oxígeno y la movilidad del mismo, favoreciendo así parámetros catalíticos en la reacción de síntesis de metanol (Chen et al., 2017, Smirniotis et al., 2017).

Las difracciones de TiO<sub>2</sub> indican la presencia de titania en fase tanto de anatasa (◊) como de rutilo (+), lo que se justifica con la presencia de ambas en el precursor utilizado. Las señales arrojadas para los catalizadores CuCeTi<sub>A</sub> y CuCeTi<sub>B</sub> evidencian partículas cristalinas para ambos catalizadores. A pesar de que las composiciones en la preparación de ambos catalizadores fue la misma, las diferencias en las difracciones se atribuyen a las condiciones de preparación de los catalizadores, donde el pH y el tiempo de envejecimiento fueron mayores para la muestra CuCeTi<sub>A</sub>. Esto podría significar diferencias en la estructura y morfología de las partículas.

Se realizaron análisis de fisisorción de N<sub>2</sub> para cada uno de los catalizadores calcinados. Con ello, se pudo obtener las propiedades físicas de las muestras, presentadas en la tabla 4. Se muestran los resultados obtenidos, además de otros valores reportados en la literatura para catalizadores CuO/CeO<sub>x</sub>/TiO<sub>x</sub>.

Tabla 4. Propiedades texturales de los catalizadores determinadas mediante fisisorción de N<sub>2</sub>.

	<b>Área BET</b> <b>[m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>Diámetro de</b> <b>poros [nm]</b>	<b>Volumen de</b> <b>poros [cm<sup>3</sup>/g]</b>	<b>Referencia</b>
<b>CuCeTi<sub>A</sub></b>	74	61	0.660	Este trabajo
<b>CuCeTi<sub>B</sub></b>	54	45	0.534	Este trabajo
<b>CuCeTi<sub>C</sub></b>	54	36	0.372	Este trabajo
<b>CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-0.45</b>	62	31	0.326	Tomás Vergara, 2021
<b>Cu-Ce-Ti</b>	171	107	0.458	Gao et al., 2010
<b>CuCeTi (2/20/78)</b>	60	78	0.010	Maciel et al., 2013

Los valores obtenidos para el área BET son comparables con los de otros catalizadores CuO/CeO<sub>x</sub>/TiO<sub>x</sub> reportados en la literatura, sin embargo, podrían considerarse relativamente

bajos. Los resultados obtenidos para los tres catalizadores se ven influenciados por las características del soporte en sí, ya que, debido al método de preparación que se llevó a cabo, los metales simplemente son depositados sobre el  $\text{TiO}_2$ , cuya área BET corresponde a  $53 \text{ m}^2/\text{g}$ . De los catalizadores preparados, el que presentó mayor área BET fue el catalizador  $\text{CuCeTi}_A$ , mientras que los valores arrojados para los catalizadores  $\text{CuCeTi}_B$  y  $\text{CuCeTi}_C$  fueron los mismos, a pesar de la diferencia en sus composiciones.

El diámetro promedio de poros es notablemente superior para los catalizadores con alto contenido de titania, justificado por la mayor área que el soporte presenta. Cabe destacar también que, a pesar de que la composición de los catalizadores  $\text{CuCeTi}_A$  y  $\text{CuCeTi}_B$  es la misma, el diámetro de poros es aproximadamente un 35% mayor para el primero de ellos. Esto podría atribuirse al tiempo de envejecimiento prolongado con el que se preparó la muestra, resultando en una mayor aglomeración de las partículas de cobre y por lo tanto menor dispersión, o bien que el cobre no haya precipitado en su totalidad para el catalizador  $\text{CuCeTi}_A$  debido al pH elevado o al agente precipitante. Los diámetros más pequeños de partícula, como presentan los catalizadores  $\text{CuCeTi}_B$  y  $\text{CuCeTi}_C$ , sugerirían una mejor dispersión del metal. Estas suposiciones podrían respaldarse mediante la evaluación de la dispersión del cobre en los catalizadores por análisis de cromatografía por  $\text{N}_2\text{O}$ .

Con el fin de identificar las especies presentes en cada catalizador, se realizó análisis FTIR a las muestras luego del secado, antes de ser calcinadas y reducidas después del. La gráfica expuesta en la figura 9 exhibe los enlaces vibracionales detectados, cuyas intensidades de número de onda permiten reconocer las especies presentes.

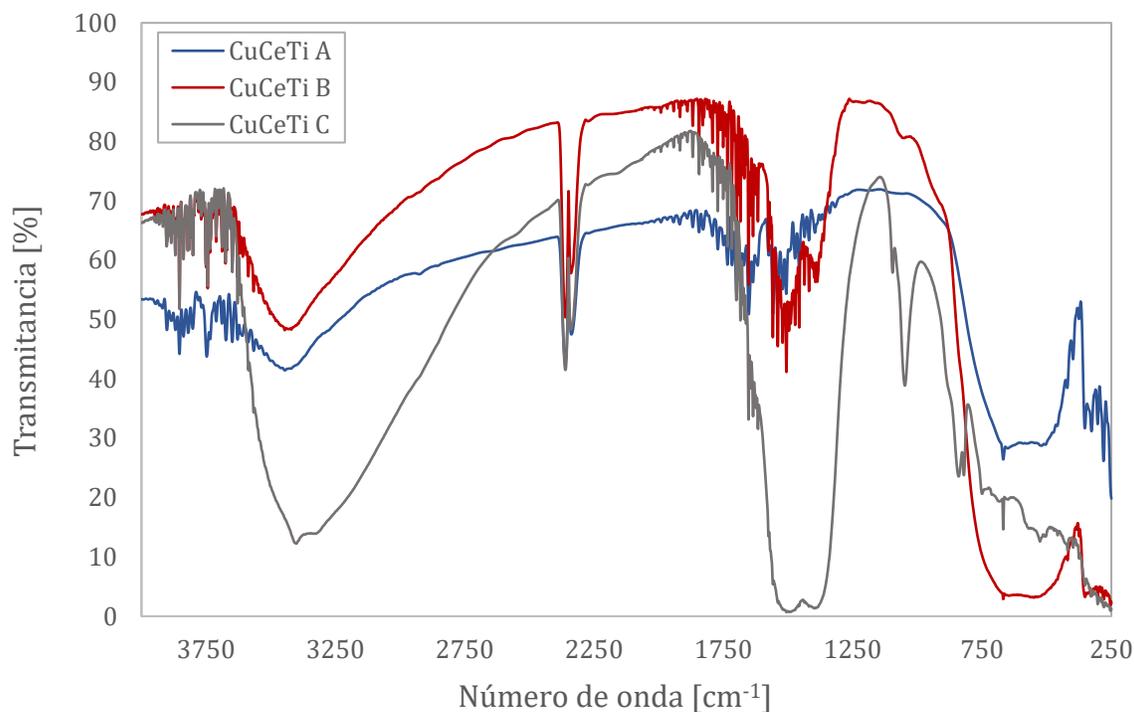


Figura 9. Análisis FTIR para catalizadores CuCeTi<sub>A</sub>, CuCeTi<sub>B</sub> y CuCeTi<sub>C</sub> luego del secado.

Como primera observación, se aprecian señales en 3550-3200  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al enlace O-H (Schatz, 2010), justificados por la generación de agua del procedimiento del análisis en sí. Tanto para los catalizadores CuCeTi<sub>A</sub>, CuCeTi<sub>B</sub> como CuCeTi<sub>C</sub>, se observan señales en los rangos de 500-800  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a enlaces de cobre Cu-O y Cu-O-H (Elango, 2017). También en el valor de 1500  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, se puede evidenciar la presencia de carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) (Schatz, 2010) para los tres catalizadores. Esta señal es notablemente mayor para el catalizador CuCeTi<sub>C</sub> con alto contenido de cobre. Además, dicho catalizador presenta vibraciones entre los valores de 850-1100  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a malaquita ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})$ ) (Omar, 2018). Los enlaces para la malaquita, correspondiente a un carbonato de cobre, no se observaron en los catalizadores CuCeTi<sub>A</sub> y CuCeTi<sub>B</sub>, probablemente por el bajo contenido de cobre con el que fueron preparados. Es interesante notar que no se identificaron especies. Es interesante notar que no se identificaron enlaces vibracionales para compuestos formados por Cu-Ce para ningún caso, lo que podría sugerir que cada uno de los metales precipite de manera independiente.

## 5.2. Evaluación catalítica

### 5.2.1. Conversión y selectividad

En la figura 10 se muestran las conversiones de CO<sub>2</sub> en función de la temperatura a razón de alimentación estequiométrica (45% vol. H<sub>2</sub>, 15% vol. CO<sub>2</sub>, 40% vol. N<sub>2</sub>) para los tres catalizadores.

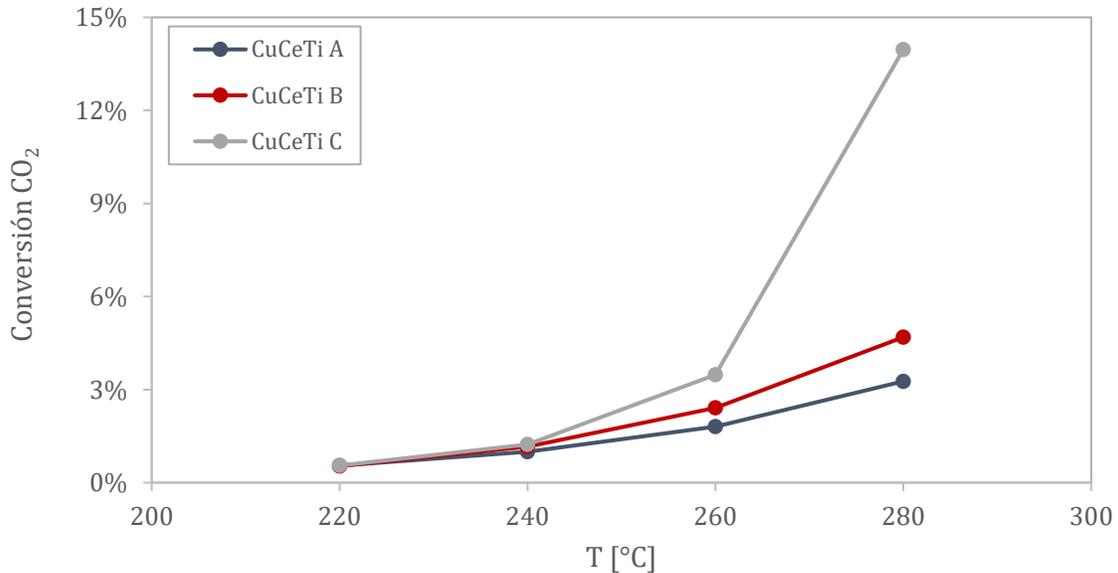


Figura 10. Conversión de CO<sub>2</sub> en función de la temperatura. P=30 bar, V=800 mL<sub>STP</sub>/min, 45% vol. H<sub>2</sub>, 15% vol. CO<sub>2</sub>, 40% vol. N<sub>2</sub>, m<sub>cat</sub>=1g.

La primera observación que se puede extraer de la gráfica es el aumento de la conversión de CO<sub>2</sub> con el incremento de la temperatura. Esto coincide con la dependencia exponencial de la constante de velocidad con la temperatura, como describe la ecuación de Arrhenius. A pesar de que las conversiones no alcanzan el estado de equilibrio en ningún caso, la conversión obtenida por el catalizador CuCeTi<sub>C</sub> a 280 °C fue de casi un 15%, valor considerable si el equilibrio termodinámico se alcanza en conversiones cercanas al 40% (Fendt et al., 2020, ver Anexo 9.2.3.). A dicha temperatura, el reactor podría no estar operando en régimen diferencial, por lo que no se asegura que los resultados representen efectivamente la cinética intrínseca. Por dicha incertidumbre, de aquí en adelante se presentarán todos los resultados obtenidos, mas los datos entregados por el catalizador CuCeTi<sub>C</sub> a 280 °C no serán considerados para el análisis de la cinética.

Se puede observar un aumento significativo en la conversión de  $\text{CO}_2$  con el aumento de temperatura, principalmente para el catalizador  $\text{CuCeTi}_C$ , alcanzando conversiones de hasta 3 veces mayor que para los otros catalizadores a la temperatura más alta. La actividad de dicha muestra podría verse justificada por el alto contenido de cobre que la compone, correspondiente a la fase activa donde ocurriría la adsorción del  $\text{CO}_2$  (Chen et al., 2017). Por otro lado, el comportamiento podría justificarse por la abundancia de interfaz metal-promotor, que supondría más vacancias de oxígeno que favorecerían la adsorción del dióxido de carbono en el catalizador (Wang et al., 2002). Los valores obtenidos para las conversiones de  $\text{CO}_2$  son comparables con las conversiones obtenidas en catalizadores sintetizados por Herrera-Delgado et al., 2021. Los autores prepararon catalizadores  $\text{Cu/ZnO/ZrO}_2$  (CZZ), los cuales fueron comparados con catalizadores industriales  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  (CZA). Las conversiones alcanzadas a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  a distintas razones de alimentación  $\text{CO/CO}_2/\text{H}_2$  variaron entre el 8% y el 12%. Los valores obtenidos para los catalizadores  $\text{CuCeTi}_A$ ,  $\text{CuCeTi}_B$  y  $\text{CuCeTi}_C$  son sin duda menores, sin embargo, un estudio más detallado del sistema podría suponer mejoras en la actividad catalítica y posicionar al catalizador ternario  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$  como un candidato para ser escalado industrialmente.

Es interesante notar la diferencia que presentan los catalizadores  $\text{CuCeTi}_A$  y  $\text{CuCeTi}_B$ . A pesar de presentar composiciones iguales en la preparación, la conversión para el catalizador A es un 30% menor que para el catalizador B a la temperatura de  $280\text{ }^\circ\text{C}$ . Esta diferencia se atribuye a una menor dispersión de cobre en la muestra  $\text{CuCeTi}_A$ , lo que coincide con los resultados obtenidos anteriormente acerca del diámetro de poros, cuyo valor fue mayor para dicho catalizador, sugiriendo menor dispersión del metal. Esto sería ocasionado probablemente por la aglomeración del metal debido al largo tiempo de envejecimiento en la preparación del catalizador. Sin embargo, estas suposiciones deberán ser respaldadas mediante análisis que permitan obtener la dispersión de los metales, a partir de análisis de cromatografía por  $\text{N}_2\text{O}$ . Además, es interesante notar que la actividad catalítica de los catalizadores  $\text{CuCeTi}_B$  y  $\text{CuCeTi}_C$  fue notablemente diferente, a pesar de presentar las mismas áreas BET, como se presentó en la tabla 4. Con esto se concluye que las propiedades físicas de los catalizadores podrían dar una idea de su comportamiento, más no se correlacionan directamente con la actividad de ellos.

Por otro lado, se estudiaron las selectividades de los catalizadores hacia metanol y los resultados se presentan en la figura 11.

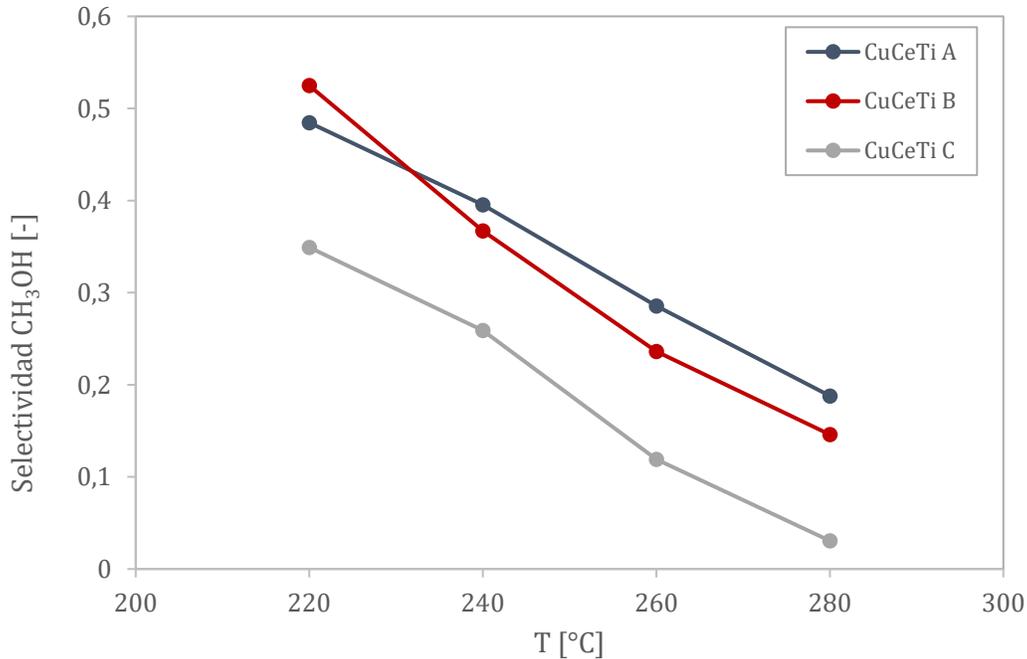


Figura 11. Selectividad hacia  $\text{CH}_3\text{OH}$  en función de la temperatura.  $P=30$  bar,  $V=800$  mL<sub>STP</sub>/min, 45% vol.  $\text{H}_2$ , 15% vol.  $\text{CO}_2$ , 40% vol.  $\text{N}_2$ ,  $m_{\text{cat}}=1\text{g}$ .

De la gráfica se puede observar la disminución de la selectividad hacia metanol con el aumento de la temperatura, lo que coincide con la naturaleza exotérmica de la reacción de hidrogenación de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , favorecida a bajas temperaturas. En la figura se puede apreciar que para los catalizadores  $\text{CuCeTi}_A$  y  $\text{CuCeTi}_B$ , los valores para las selectividades son similares, sin embargo, es interesante observar el importante decaimiento que se presenta para el catalizador  $\text{CuCeTi}_C$ . A la temperatura de  $220$  °C, la selectividad para el catalizador  $\text{CuCeTi}_C$  es un 28% menor que para los otros catalizadores, mientras que a la temperatura de  $280$  °C se alcanzan diferencias del 79%. Dicho catalizador, con alto contenido de cobre y que presentó mayores conversiones de  $\text{CO}_2$ , sugiere ser el con mayor cantidad de sitios activos. Sin embargo, de la figura 11 se puede extraer que dichos sitios estarían orientados hacia la síntesis de  $\text{CO}$  más que hacia la síntesis de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , favoreciéndose así la r-WGSR por sobre la hidrogenación de metanol. Los resultados obtenidos hasta aquí sugerirían que las reacciones de síntesis de  $\text{CH}_3\text{OH}$  y de  $\text{CO}$  desde  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$  exhibirían

sensibilidad estructural sobre el cobre, tal como reportan Karelavic et al., 2018, para catalizadores Cu/SiO<sub>2</sub>. Esto concuerda con la hipótesis expuesta por Graciani et al., 2014, quienes sugieren que la interfaz Cu-Ce sería un candidato a ser el sitio activo para la r-WGSR. La razón  $\frac{Cu}{Ce}$  también podría justificar la diferencia en el comportamiento de los catalizadores. Para las muestras CuCeTi<sub>A</sub> y CuCeTi<sub>B</sub> la razón molar corresponde a  $\frac{Cu}{Ce} = 0.63$ , mientras que para la muestra CuCeTi<sub>C</sub>  $\frac{Cu}{Ce} = 2$ . Chen et al., 2017 compararon catalizadores con distintas razones  $\frac{Cu}{Ce}$  y obtuvieron la mejor conversión de CO<sub>2</sub> a una razón molar  $\frac{Cu}{Ce} = 1.88$ , bastante similar a la composición del catalizador CuCeTi<sub>C</sub>. Según se reporta en la literatura (Khraisheh, 2022), el par redox Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> puede mejorar significativamente la disociación de CO<sub>2</sub>. Con lo expuesto hasta aquí, el CeO<sub>2</sub> favorecería la actividad catalítica del CO<sub>2</sub>. Shen et al., 2022, reportan que el CO<sub>2</sub> sería inicialmente adsorbido en sitios adyacentes a los grupos hidroxilos del Ce<sup>3+</sup>-OH más que en las vacancias de oxígeno, y reaccionaría con los hidroxilos (OH<sup>-</sup>), resultando en la formación de bicarbonato (\*HCO<sub>3</sub>). Luego, las especies se reducirían a formiato (\*HCOO) y finalmente a CO, debido a la alta actividad del H<sup>-</sup> en el enlace Ce-H. Así, de acuerdo con análisis DFT y DRIFTS realizados por los autores, la alta selectividad hacia la r-WGSR se atribuiría a la baja afinidad del CO, mientras que la alta actividad se vería justificada por la abundancia de las especies C-H. En línea con dichos resultados, Liu et al., 2016, estudiaron el mecanismo de reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> hacia CH<sub>3</sub>OH en catalizadores Cu/TiO<sub>2</sub>, evidenciando que el camino más probable de la reacción sería primero a través de la r-WGSR, para luego hidrogenarse el CO hacia CH<sub>3</sub>OH. Esto coincide con los resultados obtenidos en el presente estudio, ratificando que los sitios de cobre metálico serían activos para la r-WGSR. Los reportes de Zhu et al., 2020, también serían interesantes, ya que reportan que la actividad de la r-WGSR sería inhibida en los sitios Cu/CeO<sub>2</sub>. Los autores enfatizan que dicha inhibición justificaría una mejora en la selectividad hacia metanol durante la hidrogenación de CO<sub>2</sub> hacia CH<sub>3</sub>OH, observaciones que contrastan con los resultados obtenidos en el presente estudio. De esto, nace el planteamiento de que la interacción ternaria entre los metales Cu, Ce y Ti tendría un rol determinante en cuanto a la ruta que seguiría la reacción.

### 5.2.2. Velocidad de reacción

A partir de las concentraciones de productos medidas en régimen cinético, se calcularon las velocidades de formación de CH<sub>3</sub>OH y de CO. En la figura 12 se aprecian las gráficas tipo Arrhenius para las velocidades de cada uno de los productos en función del inverso de la temperatura.

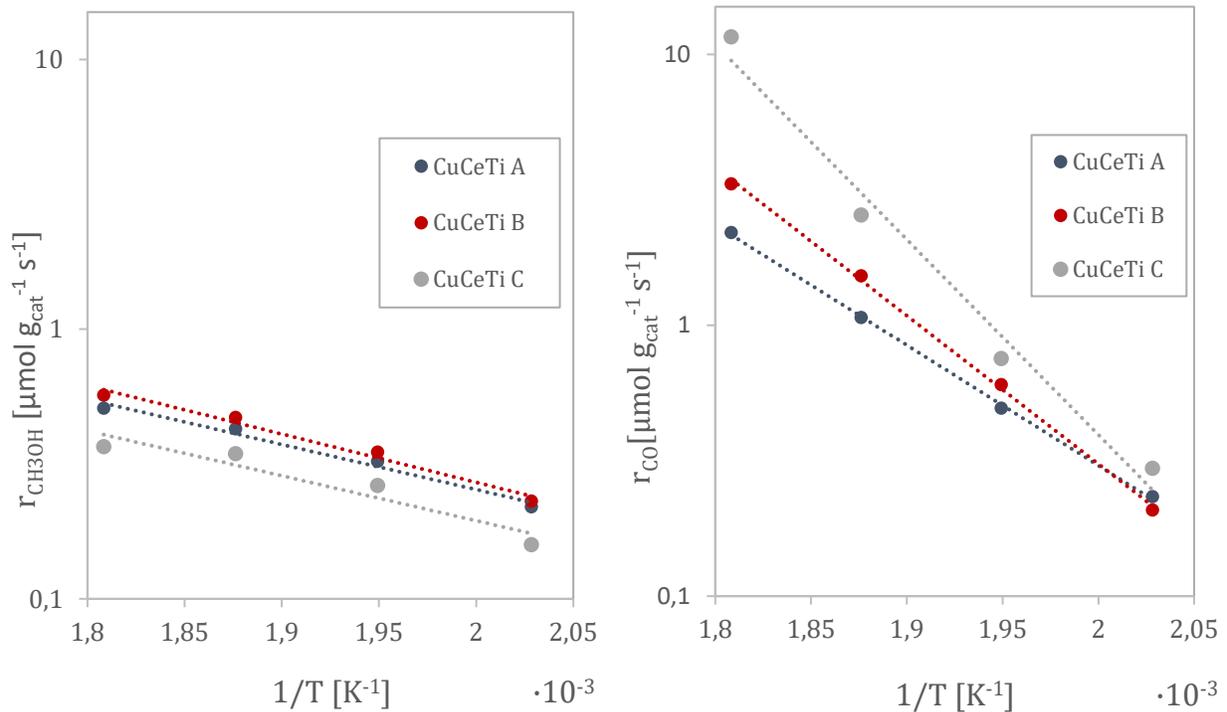


Figura 12. Velocidades de reacción para síntesis de CH<sub>3</sub>OH y CO en función de la temperatura. P=30 bar, V=800 mL<sub>STP</sub>/min, 45% vol. H<sub>2</sub>, 15% vol. CO<sub>2</sub>, 40% vol. N<sub>2</sub>, m<sub>cat</sub>=1g.

En primera instancia, se puede observar el aumento de la velocidad de formación tanto de CH<sub>3</sub>OH como de CO con el aumento de la temperatura para los tres catalizadores, justificado por la dependencia exponencial de las constantes cinéticas con la temperatura. Se puede apreciar que la velocidad de formación de CH<sub>3</sub>OH es mayor para los catalizadores CuCeTi<sub>A</sub> y CuCeTi<sub>B</sub>, mas para todas las muestras se presenta una tendencia similar. Sin embargo, para la formación de CO, el comportamiento es distinto. El catalizador CuCeTi<sub>C</sub> presenta la mayor velocidad de formación, y la tendencia es más pronunciada con el aumento de la temperatura. Esto coincide con las conclusiones obtenidas anteriormente desde el análisis de las selectividades, y respalda que la selectividad hacia metanol no se ve disminuida por la reacción de hidrogenación de CH<sub>3</sub>OH en sí, sino que por el aumento de la actividad hacia la r-WGSR y por tanto la formación de CO. De estos

resultados se extrae que el aumento en el contenido de cobre generaría sitios activos orientados hacia la r-WGSR, ya sea en el cobre metálico en sí o en la interfaz metal-óxido, pero que el contenido de cobre no afectaría a la actividad para la síntesis de metanol. De esto, se extrae que los sitios activos para ambas reacciones serían distintos.

Es notable considerar que las gráficas tipo Arrhenius, de la manera que se presentan, deberían presentar una tendencia perfectamente lineal. Se puede notar que existen desviaciones en los puntos medidos para el catalizador CuCeTi<sub>C</sub>, especialmente para la temperatura de 280 °C, donde los datos presentan cierta desviación. Este comportamiento podría suponer que hayan existido problemas experimentales al momento de realizar las mediciones, atribuidas a la presencia y condensación de agua a altas temperaturas como se explica más adelante en la sección 5.2.6. Es importante considerar dichas observaciones, debido a que la validez de los datos podría verse alterada.

A partir de los resultados de las regresiones lineales presentados anteriormente en la figura 12, se calcularon las energías de activación aparentes para las reacciones de síntesis de CH<sub>3</sub>OH y de r-WGSR. Los valores obtenidos se enseñan en la tabla 5. Se presentan los resultados de energía de activación aparente para los catalizadores sintetizados y, además, a modo comparativo, valores de energías de activación reportados por otros autores para catalizadores similares.

Tabla 5. Energías de activación aparente para síntesis de metanol y r-WGSR sobre catalizadores de Cu/CeO<sub>x</sub>/TiO<sub>x</sub>.

	<b>E<sub>app</sub> CH<sub>3</sub>OH</b> <b>[kJ mol<sup>-1</sup>]</b>	<b>E<sub>app</sub> CO</b> <b>[kJ mol<sup>-1</sup>]</b>	<b>Rango de</b> <b>T [°C]</b>	<b>Presión</b> <b>[bar]</b>	<b>Referencia</b>
<b>CuCeTi<sub>A</sub></b>	32	85	220-280	30	Este trabajo
<b>CuCeTi<sub>B</sub></b>	34	105	220-280	30	Este trabajo
<b>CuCeTi<sub>C</sub></b>	31	138	220-280	30	Este trabajo
<b>CuCeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-0.60</b>	38	100	220-280	30	Tomás Vergara, 2021
<b>Cu/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>x</sub>-0.60</b>	48	117	220-280	8	Sebastián Palma, 2021
<b>CuCeTiO<sub>x</sub></b>	38	75	190-230	30	Chen et al., 2017
<b>Cu/CeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>(110)</b>	32	-	225-325	30	Calculado de Graciani et al., 2014

Como primera observación, los valores obtenidos coinciden con los órdenes de magnitud reportados en la literatura sobre catalizadores Cu/CeO<sub>x</sub>/TiO<sub>x</sub>. En cuanto al análisis de los catalizadores preparados en el presente estudio, se puede observar que la energía de activación para la formación de CH<sub>3</sub>OH se ve prácticamente inalterada. Esto arroja que, probablemente, no se modifique la ruta energética para dicha reacción. Se podría concluir que, en línea con los resultados obtenidos desde las selectividades, cambios en el contenido de cobre no generarían sitios activos para la síntesis de CH<sub>3</sub>OH, y además que las condiciones de preparación del catalizador (pH, tiempo de envejecimiento y agente precipitante) no influirían en la naturaleza de ellos. En contraste, para la síntesis de CO, se pueden observar diferencias en los valores de las energías de activación para los distintos catalizadores. El catalizador CuCeTi<sub>C</sub> presenta la energía de activación aparente más alta, para el cual se observó que la velocidad de la r-WGSR se ve notablemente favorecida con el aumento de la temperatura. Este comportamiento se podría deber a que, cuanto mayor sea la energía de activación aparente, mayor será la influencia de la temperatura en la velocidad de la reacción (Tashima et al., 2016). Esto sostendría que el aumento en el contenido de cobre generaría sitios activos orientados hacia la r-WGSR, que se cree que se localizarían en el mismo cobre metálico. Estas suposiciones se extraen del análisis cinético presentado hasta aquí, donde un aumento en el contenido de cobre supondría mejoras en la actividad de la reacción de síntesis de CO. Esto coincide con los estudios de Chen et al., 2017, en los cuales se observa que todos los catalizadores con contenido de cobre en su estructura generarían CO, mas no así metanol. Por otro lado, se sugiere que los sitios activos para la reacción de síntesis de CH<sub>3</sub>OH se localizarían en la interfaz cobre-ceria. Esto se ve justificado por los resultados extraídos a partir de las velocidades de reacción, en que los catalizadores CuCeTi<sub>A</sub> y CuCeTi<sub>B</sub>, con razón  $\frac{Cu}{Ce} = 0.63$  presentarían mayor velocidad para síntesis de metanol que el catalizador CuCeTi<sub>C</sub> con razón  $\frac{Cu}{Ce} = 2$ , de lo que se extrae que el alto contenido de cobre podría colapsar la estructura del catalizador, perjudicando así los sitios interfaciales. Esto coincide con los reportes de Zhu et al., 2020, quienes compararon catalizadores Cu/CeO<sub>2</sub> con catalizadores Cu/SiO<sub>2</sub>, y observaron que el primero de ellos mostraría más selectividad hacia metanol, y que la síntesis de CH<sub>3</sub>OH desde CO ocurriría en sitios activos formados por la interacción Cu-CeO<sub>2</sub>. Además, los autores reportan que el metanol se formaría probablemente desde CO y no desde

CO<sub>2</sub>, lo que coincide con los resultados de este estudio, en que la síntesis de metanol se vería perjudicada por la ausencia de CO en la alimentación.

### 5.2.3. Órdenes aparentes

El orden aparente de un reactivo da una idea de su influencia en la velocidad de una reacción. Los órdenes aparentes para los reactivos CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> pudieron ser calculados desde los resultados obtenidos a partir de la variación del flujo molar alimentado. Se linealizaron las presiones parciales de los reactivos y la velocidad de formación de los productos (ver figuras 25 y 26 en Anexo 9.4.), y se obtuvieron gráficamente los valores para los órdenes aparentes a las distintas temperaturas, como se presenta en las figuras 13 y 14.

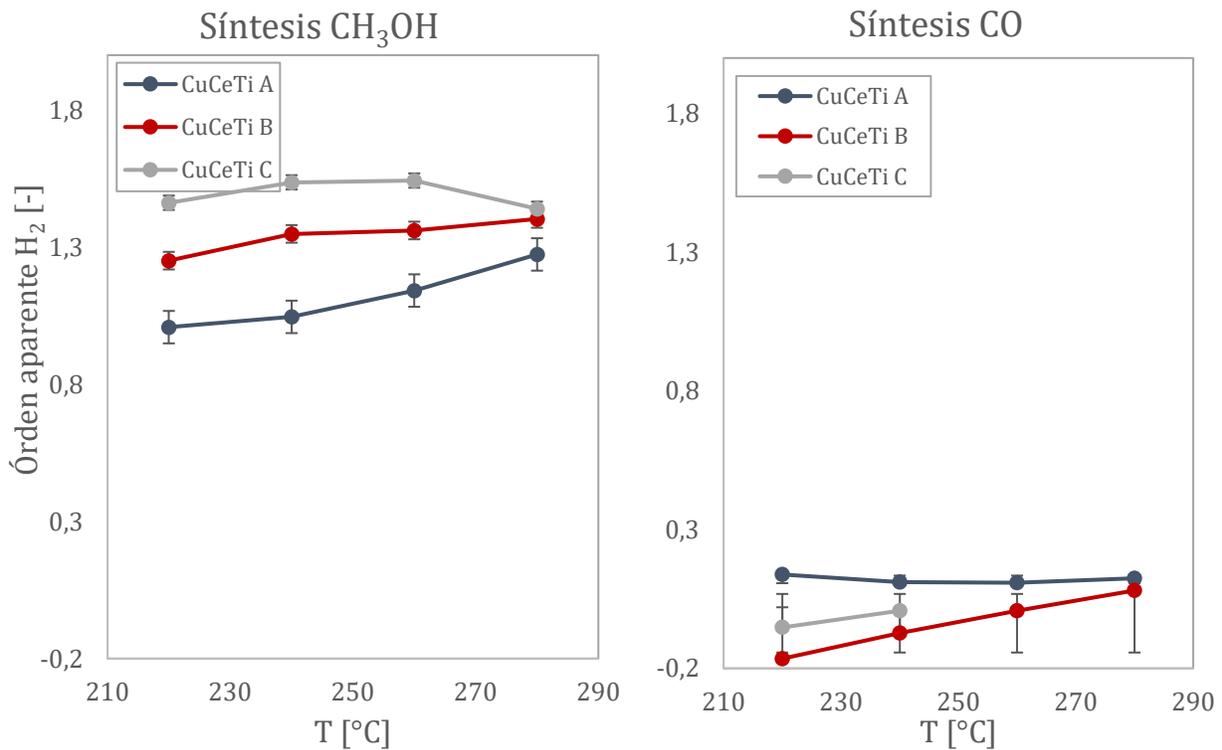


Figura 13. Órdenes aparentes con respecto a la presión parcial de H<sub>2</sub>. P=30 bar, V=800 mL<sub>STP</sub>/min, m<sub>cat</sub>=1g.

Se puede observar que el orden respecto de H<sub>2</sub> para la síntesis de metanol presenta una leve tendencia a aumentar con el incremento de la temperatura tanto para los catalizadores CuCeTi<sub>A</sub> como CuCeTi<sub>B</sub>. Esto podría atribuirse a que la adsorción exotérmica de H<sub>2</sub> se ve favorecida a bajas temperaturas, por lo que la influencia de dicho reactivo aumentaría a temperaturas mayores.

Mientras, para el catalizador CuCeTi<sub>c</sub> con alto contenido de cobre, no se presenta una tendencia clara. Por otro lado, en relación con la r-WGSR, los 3 catalizadores presentan valores similares y cercanos a 0. Los valores entregados para el catalizador CuCeTi<sub>c</sub> a 260°C y 280°C presentaron desviaciones significativas con más de un 250% de diferencia, probablemente debido a problemas experimentales por la condensación de agua. Considerar dichos valores en el análisis sería incierto, por lo que fueron excluidos de la gráfica. En la figura 25 en el Anexo 9.4., se puede apreciar la desviación que presentan los datos para el catalizador CuCeTi<sub>c</sub> a 260 °C y 280 °C.

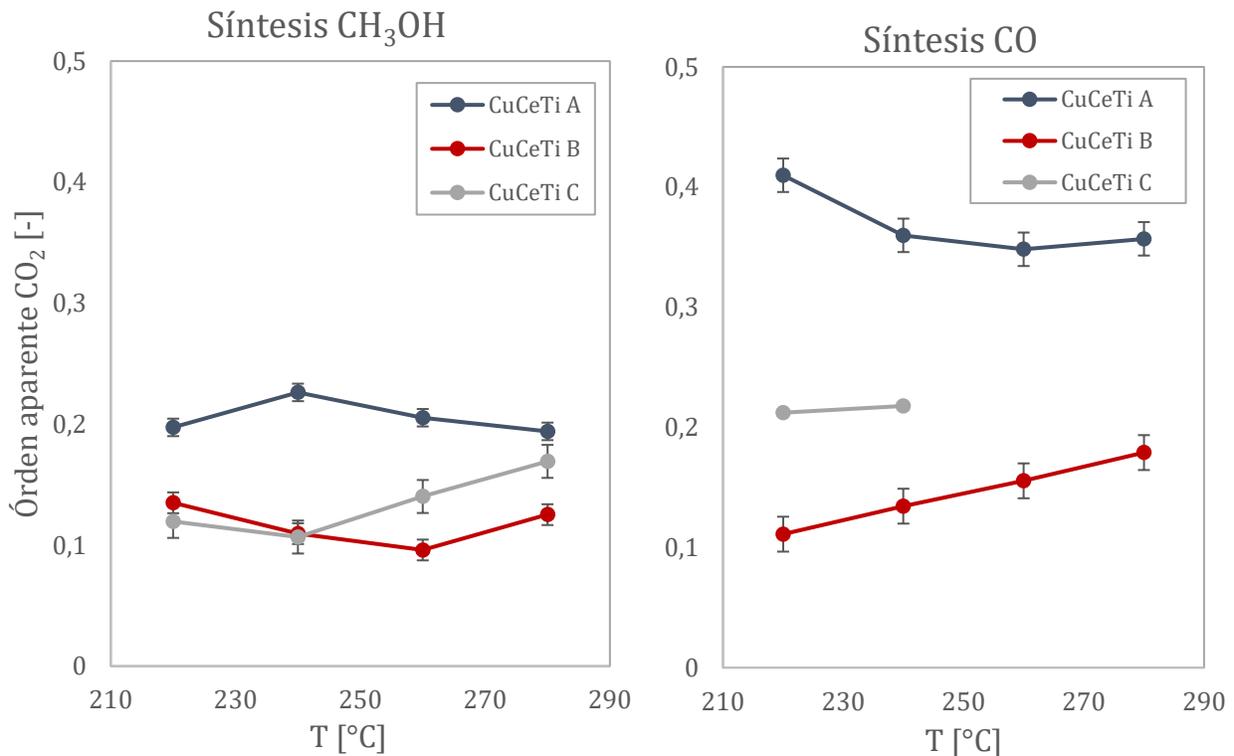


Figura 14. Órdenes aparentes con respecto a la presión parcial de CO<sub>2</sub>. P=30 bar, V=800 mL<sub>STP</sub>/min, m<sub>cat</sub>=1g.

En la figura 14 se exponen los resultados obtenidos para los órdenes aparentes del CO<sub>2</sub>. Es de interés notar que para la síntesis de CH<sub>3</sub>OH, el orden aparente para el CO<sub>2</sub> se mantiene prácticamente constante para los 3 catalizadores estudiados, siendo cercano a cero. Valores bajos para el orden aparente con respecto a CO<sub>2</sub> podría significar la presencia de adsorbatos. Para el caso de la síntesis de CO, también se pueden observar comportamientos similares para todos los catalizadores. Los valores del orden aparente se mantienen prácticamente constantes con el

aumento de la temperatura, siendo los valores para el catalizador CuCeTi<sub>A</sub> los más altos. Se puede observar que, para todos los casos, la temperatura no influye significativamente en el orden aparente del CO<sub>2</sub>, justificado con que la entalpía de adsorción probablemente sea baja. Además, al comparar los catalizadores CuCeTi<sub>A</sub> y CuCeTi<sub>B</sub> con el catalizador CuCeTi<sub>C</sub> que contiene mayor contenido de cobre, no se presentan diferencias notorias. Para el catalizador CuCeTi<sub>C</sub>, al igual que en el caso anterior, al aumentar a las temperaturas superiores, el comportamiento cambió drásticamente. Tal como se mencionó en los párrafos anteriores, los datos obtenidos a 260 °C y 280 °C podrían verse afectados por la producción de agua, como se estudia en la sección 5.2.6, por lo que dichos datos fueron excluidos del análisis. Las desviaciones de los datos pueden apreciarse en la figura 26 en el Anexo 9.4.

De los resultados de los órdenes aparentes se podría concluir que la secuencia de pasos elementales efectivamente podría coincidir, mas la ruta energética y la naturaleza de los sitios activos sería distinta. Esto se vería evidenciado por la diferencia en las energías de activación para la r-WGSR al aumentar el contenido de cobre en el catalizador, al igual que el cambio en la velocidad de dicha reacción. Por otro lado, para la síntesis de CH<sub>3</sub>OH, ninguno de dichos parámetros presentaría cambios significativos.

#### 5.2.4. Efecto de la velocidad espacial

Con el fin de estudiar más en detalle los parámetros que influyen en el desempeño de la reacción, se estudió el efecto del flujo volumétrico de entrada total, que modifica el tiempo de residencia de la reacción. Esto es de interés debido a que significa un cambio en el tiempo de contacto entre el catalizador y los reactivos, afectando así a los parámetros cinéticos de la reacción. Este factor fue estudiado para el catalizador CuCeTi<sub>C</sub> a una razón de alimentación estequiométrica y una temperatura de 240 °C. Se utilizaron 4 flujos volumétricos de entrada distintos (modificando así el GHSV), y se observó su efecto en la conversión de CO<sub>2</sub> y en la selectividad hacia CH<sub>3</sub>OH. Los resultados se muestran en la figura 15. Además, en la gráfica se presentan 2 puntos a un GHSV=150 ml min<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>. Estos puntos corresponden a valores obtenidos de conversión de CO<sub>2</sub> y de selectividad hacia CH<sub>3</sub>OH para un catalizador con bajo contenido de cobre (razón molar [Cu/Ce/Ti=5/8/87]) preparado a través del método de impregnación húmeda (Tomás Vergara, 2021).

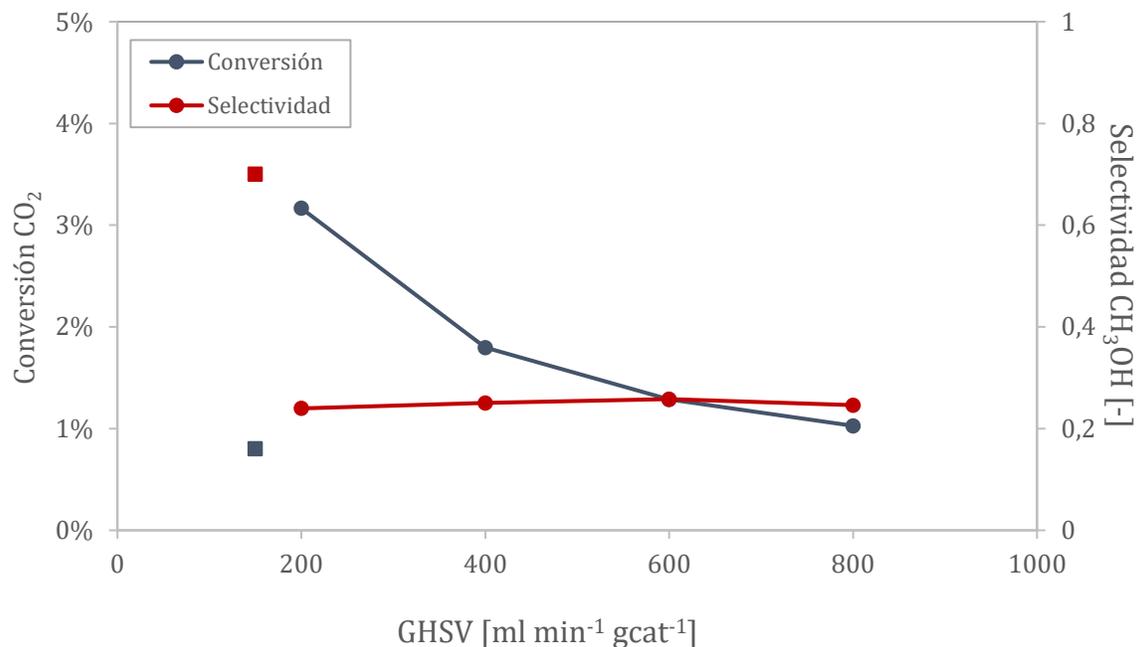


Figura 15. Conversión de CO<sub>2</sub> y selectividad hacia CH<sub>3</sub>OH en función del GHSV. P=30 bar, T=240°C, 45% vol. H<sub>2</sub>, 15% vol. CO<sub>2</sub>, 40% vol. N<sub>2</sub>. m<sub>cat</sub>=1 g. Catalizador CuCeTi<sub>C</sub>. Puntos en GHSV=150 mL/min extraídos de Vergara, 2021 para catalizador [Cu/Ce/Ti=5/8/87].

Como era de esperarse, una disminución en el GHSV significó un aumento en la conversión del CO<sub>2</sub> debido al aumento en el tiempo de contacto entre los reactivos y el catalizador. Las diferencias más importantes se presentan para los menores valores de GHSV, mientras que, al aumentar dicho parámetro, la conversión adquiere una tendencia más estable. A pesar de que las conversiones de CO<sub>2</sub> aumentan con la disminución del GHSV, debe considerarse que generalmente, para procesos catalíticos, se recomiendan altos valores de GHSV mientras el tiempo de vida del catalizador y el rendimiento de la reacción no se vean afectados (Yaghoobi, 2011). En cuanto a la selectividad, esta no se vio afectada por el GHSV, manteniéndose dicho parámetro prácticamente constante. Para respaldar dicho resultado, se estudiaron las velocidades de formación de CH<sub>3</sub>OH y de CO en función del tiempo de residencia (que corresponde al inverso del GHSV). Los resultados se exponen en la figura 16.

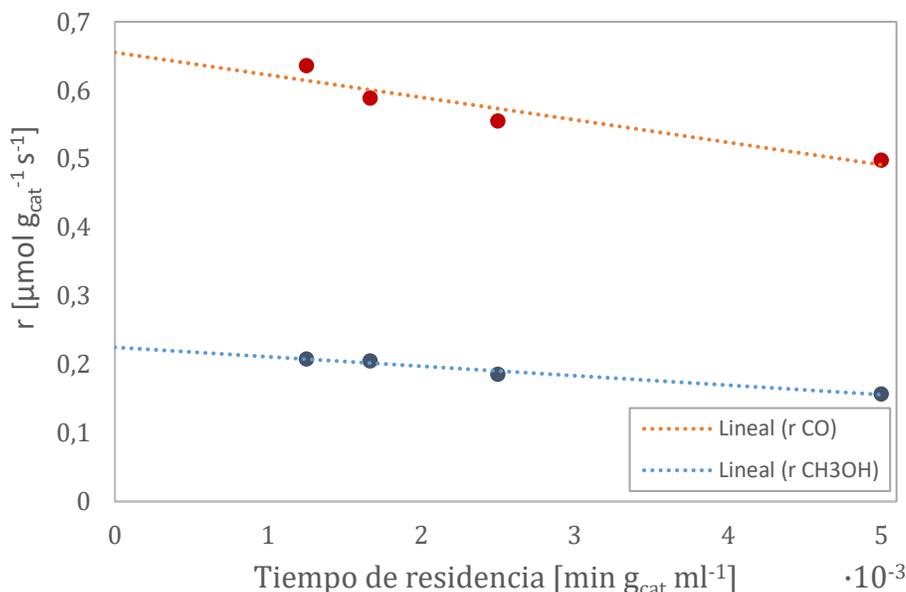


Figura 16. Velocidades de reacción para síntesis de CH<sub>3</sub>OH y CO en función del tiempo de residencia. Líneas de tendencia extrapoladas a  $t_0 = 0$ . P=30 bar, V=800 mL<sub>STP</sub>/min, 45% vol. H<sub>2</sub>, 15% vol. CO<sub>2</sub>, 40% vol. N<sub>2</sub>, m<sub>cat</sub>=1g. Catalizador CuCeTiC.

En la gráfica se puede observar una disminución en las velocidades de formación de ambos productos con el aumento tiempo de residencia, presentando un decaimiento del 40% y del 29% para la síntesis de CH<sub>3</sub>OH y de CO, respectivamente. Los datos fueron extrapolados a un tiempo de residencia  $t_0 = 0$ , para así determinar el orden en que ocurrirían las reacciones. Como se puede observar en el tiempo inicial, tanto la velocidad de reacción de síntesis de CH<sub>3</sub>OH como la r-WGSR presentarían valores distintos a cero. Con esto, se desprende que ambas reacciones serían primarias y ocurrirían paralelamente, respaldando que la selectividad se mantenga constante con el aumento del GHSV. Estos resultados coinciden, además, con las conclusiones obtenidas anteriormente desde el análisis de las energías de activación aparentes, del cual se observó que la naturaleza de los sitios activos sería distinta para ambas reacciones.

En cuanto a los puntos obtenidos para el catalizador con bajo contenido de cobre a 150 ml min<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>, se puede observar que los valores de los parámetros cinéticos presentan diferencias significativas para ambos catalizadores. Los valores de conversión de CO<sub>2</sub> para el catalizador con bajo contenido de cobre son menores, lo que respalda una vez más que el cobre metálico generaría sitios activos donde ocurriría la reacción, y el aumento en su contenido supondría un aumento en la actividad del CO<sub>2</sub>. Sin embargo, la selectividad hacia CH<sub>3</sub>OH presentada para dicho

catalizador es mayor. Esto podría respaldarse con que, como se pudo observar desde el análisis de las selectividades, el catalizador CuCeTi<sub>C</sub> se encaminaría hacia la r-WGSR más que hacia la síntesis de metanol. La ruta que seguiría la reacción podría verse afectada tanto por la composición del catalizador, como también por la interacción ternaria entre los metales debido a las diferencias en el método de preparación. El método de impregnación húmeda podría generar mas sitios interfaciales entre el cobre y la ceria, donde se cree que tendría sitio la reacción de síntesis de metanol.

### 5.2.5. Efecto de la presión

Con el fin de dirigir la reacción hacia la síntesis de metanol, se aumentó la presión total del sistema. La presión favorece a la síntesis de CH<sub>3</sub>OH debido a la contracción volumétrica que presenta la reacción (Fendt et al., 2020). Se aumentó la presión a 46 bar y se llevaron a cabo las reacciones a todas las temperaturas a razón estequiométrica para el catalizador CuCeTi<sub>C</sub>. Los resultados se presentan en la figura 17.

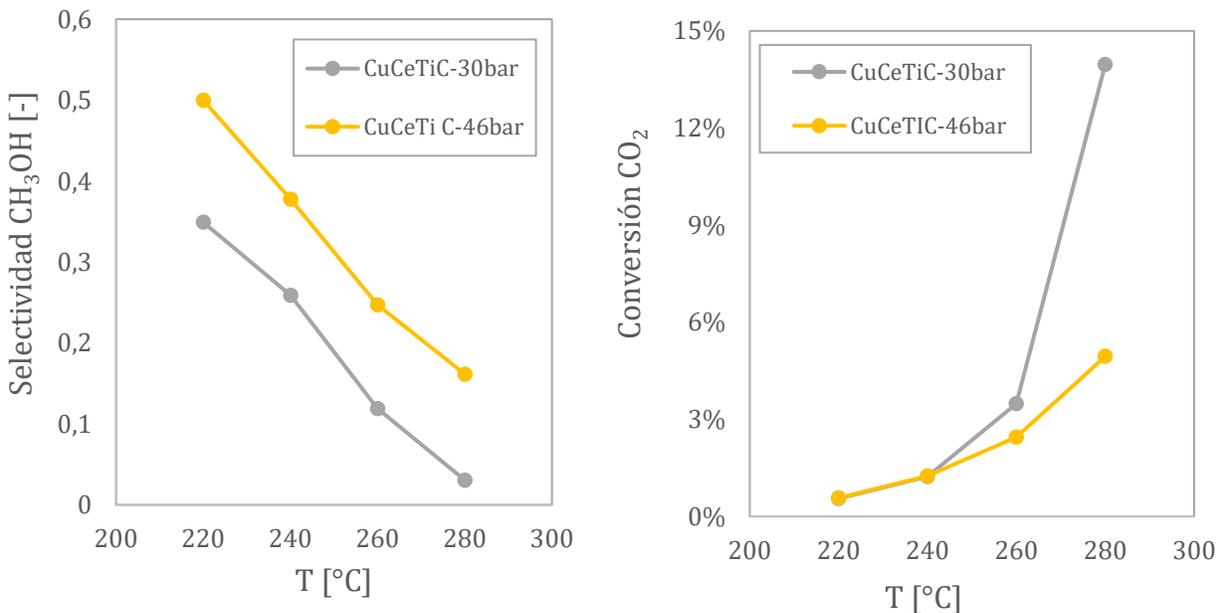


Figura 17. Selectividad hacia CH<sub>3</sub>OH y conversión de CO<sub>2</sub> en función de la temperatura. 45% vol. H<sub>2</sub>, 15% vol. CO<sub>2</sub>, 40% vol. N<sub>2</sub>. m<sub>cat</sub>=1g. Catalizador CuCeTi<sub>C</sub>

Como era de esperarse, el aumento de la presión favoreció la selectividad hacia metanol debido a la naturaleza de la reacción. Esto sugeriría que una mayor presión ocasione el desplazamiento

del equilibrio hacia los productos, o bien, como se observó en las gráficas anteriores, que la presión parcial de los reactivos tenga un rol en la cinética de la reacción. En cuanto a la conversión de  $\text{CO}_2$ , éstas presentaron una disminución con el aumento de la presión. Los resultados fueron imprevistos, ya que contradice con el comportamiento esperado en que la reacción se vería desplazada hacia los productos con el aumento de la presión total del sistema. Los órdenes de reacción obtenidos en la sección 5.2.3., positivos en la mayoría de los casos, predecirían que un aumento en la presión total desplazaría la reacción hacia los productos, respaldado por la ecuación de velocidad de reacción dependiente de las presiones parciales (28). Las diferencias en la conversión de  $\text{CO}_2$  no son significativas para las temperaturas más bajas, sin embargo, a la temperatura de  $280\text{ }^\circ\text{C}$ , la conversión de  $\text{CO}_2$  disminuye en un 65% aproximadamente para las pruebas con mayor presión. Esto se atribuiría al orden en el que se realizaron los experimentos y en la desactivación que presenta el catalizador tras distintos tiempos de actividad, o bien a la imprecisión de los datos extraídos del FTIR por la presencia de agua en el mismo, generada por las altas temperaturas y presiones. Ambos escenarios se detallan en la siguiente subsección. Para el caso de la presión de 46 bar y temperatura de  $280\text{ }^\circ\text{C}$ , no se logró alcanzar el estado estacionario (ver figura 27 en Anexo 9.4)., por lo que los resultados extraídos del equipo en cuanto a la fracción molar de  $\text{CH}_3\text{OH}$  podrían ser inciertos.

#### 5.2.6. Estabilidad de los catalizadores

La estabilidad de los catalizadores se estudió mediante su actividad tras distintos *time on stream* (ToS). Como se mencionó anteriormente, las condiciones del punto de referencia fueron a una temperatura de  $220\text{ }^\circ\text{C}$  y a una composición molar de 45% vol.  $\text{H}_2$ , 20% vol.  $\text{CO}_2$ , 35% vol.  $\text{N}_2$ . Los puntos de referencia se midieron tras cada salto de temperatura, esto es, cada 7 horas de actividad (debido a los 7 flujos molares distintos estudiados). Se compararon los porcentajes de conversión de  $\text{CO}_2$  y las fracciones molares de  $\text{CH}_3\text{OH}$  y de  $\text{CO}$  entregadas por el FTIR, y los resultados obtenidos se presentan en la figura 18.

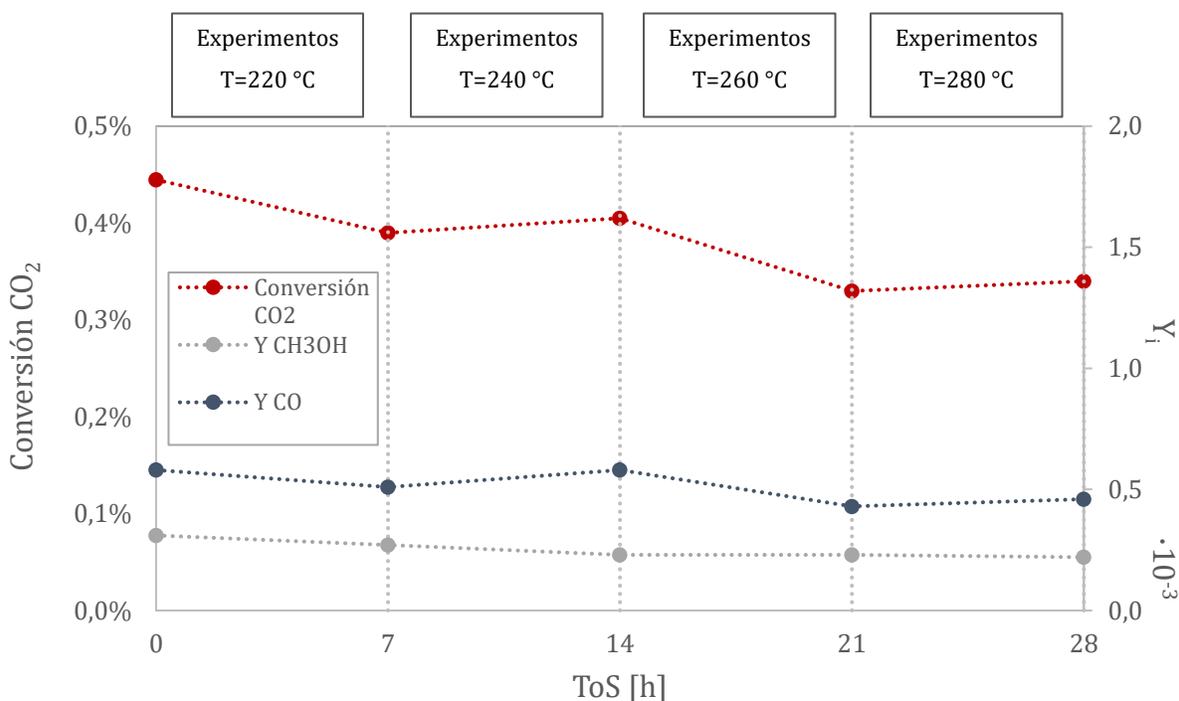


Figura 18. Conversión de CO<sub>2</sub> y fracciones molares de CH<sub>3</sub>OH y CO en función del tiempo de actividad del catalizador CuCeTi<sub>c</sub>. Punto de referencia: P=30 bar, T=220°C, 45% vol. H<sub>2</sub>, 20% vol. CO<sub>2</sub>, 35% vol. N<sub>2</sub>.

Se puede observar que, a medida que aumenta el ToS, disminuye la conversión de CO<sub>2</sub>, descendiendo dicho valor en un 24% tras 28 horas de *time on stream*. Estos resultados son relevantes debido a que revelan que la actividad del catalizador disminuye con el tiempo de actividad. Para estudiar el comportamiento real del mismo, se deberían observar los resultados tras tiempos más prolongados de ToS, donde la actividad del catalizador sea prácticamente constante. De todas maneras, la disminución en la conversión es más significativa en las primeras horas de ToS, para luego presentar una tendencia más estable. Herrera-Delgado et al., 2021 evaluaron la estabilidad de un catalizador Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> para síntesis de DME, para lo cual se operó el catalizador durante 545 horas de actividad. Los autores reportan que luego de 348 horas de ToS, la productividad de DME se mantuvo constante, disminuyendo dicho parámetro a un 74.2% de la productividad inicial. Para el catalizador CuCeTi<sub>c</sub>, el valor entregado tras las 14 horas de ToS es interesante, debido a que, inesperadamente, la conversión de CO<sub>2</sub> aumenta. Esta peculiaridad podría justificarse con que, tras tiempos tan bajos de actividad y a temperaturas bajas, el catalizador todavía no presente una desactivación significativa. Se puede observar también que las fracciones molares tanto de CH<sub>3</sub>OH como de CO disminuyen a mayores tiempos

de actividad, en un 29% y 21%, respectivamente. Esto coincidiría y estaría justificado por la disminución en la conversión de  $\text{CO}_2$ . Es de interés notar que las tendencias de las fracciones de ambos productos difieren entre sí, lo que respaldaría, una vez más, que las reacciones de síntesis de  $\text{CH}_3\text{OH}$  y de r-WGSR ocurrirían en sitios activos distintos. Se puede extraer que tanto los sitios activos para la síntesis de  $\text{CH}_3\text{OH}$  como para la síntesis de  $\text{CO}$  presentarían desactivación con mayores tiempos de actividad. La fracción molar de  $\text{CO}$ , además, presenta una tendencia similar a la conversión de  $\text{CO}_2$ . Esta observación respaldaría que para el catalizador  $\text{CuCeTi}_c$  con alto contenido de cobre, la conversión de  $\text{CO}_2$  estaría dirigida a la formación de  $\text{CO}$ , lo que coincide con las conclusiones extraídas a lo largo del análisis del estudio cinético.

La disminución en la actividad observada en el catalizador se atribuiría a la producción de agua en la reacción, debido a que esto podría significar la sinterización del catalizador y desviaciones en las mediciones. Con los resultados entregados por el FTIR, se pudo observar que, a las temperaturas más altas de  $260\text{ }^\circ\text{C}$  y  $280\text{ }^\circ\text{C}$ , la producción de agua aumenta significativamente y se presentan múltiples saltos de  $\text{H}_2\text{O}$ , que podrían alterar la validez de las mediciones. En la figura 28 presente en el Anexo 9.4., se muestran los resultados entregados por el FTIR para la fracción molar de  $\text{H}_2\text{O}$  a las distintas temperaturas durante el transcurso de las reacciones para el catalizador  $\text{CuCeTi}_c$ . El aumento en la producción de agua con el aumento de temperatura se puede ver justificado por las mayores conversiones de  $\text{CO}_2$  alcanzadas, donde tanto la reacción de síntesis de metanol como de r-WGSR producen  $\text{H}_2\text{O}$ . Con la cantidad significativa de agua generada, esta condensa y altera las mediciones en el FTIR. Además, se debe considerar que el proceso estudiado es propenso a producir mayores cantidades de agua que los procesos industriales actuales para síntesis de metanol, debido a la ausencia de  $\text{CO}$  en la alimentación. Al eliminar dicho reactivo, como se pudo ver a partir de los resultados cinéticos, la reacción sigue la ruta de la r-WGSR, lo que conlleva al aumento en la producción de  $\text{H}_2\text{O}$ . En la tabla 9, en el Anexo 9.4, se puede observar en detalle el efecto de la temperatura en la producción de agua, y se evidencia que a temperaturas superiores aumenta la fracción molar de agua y también su desviación.

## 6. Conclusiones

Con el presente estudio se pudo apreciar que el método de precipitación-deposición es un método efectivo y viable para la producción de catalizadores a mayor escala, ya que se logró sintetizar exitosamente tres catalizadores que presentaron conversiones de  $\text{CO}_2$  considerables. A través de la síntesis y caracterización de ellos, se observó que el pH, el tiempo de envejecimiento y el agente precipitante son determinantes en la precipitación adecuada de los metales y por tanto en la preparación efectiva de catalizadores. Para catalizadores  $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$ , el pH adecuado fue entre 6.5-7.0 y el tiempo de envejecimiento no superó los 45 minutos. Además, los análisis arrojaron que las propiedades físicas de los catalizadores no determinan su comportamiento en su totalidad. Por un lado, una disminución en el diámetro de poros promedio presentó mejoras en términos de conversión, atribuido a la dispersión del metal. Por otro lado, un aumento en el área BET no significó, en ningún caso, mejoras en la actividad catalítica.

El aumento en la cantidad de cobre favorece la formación de sitios activos para la adsorción de  $\text{CO}_2$ , ya sea en el mismo cobre metálico o en la interfaz Cu-Ce. Esto se pudo concluir desde el análisis de las conversiones de  $\text{CO}_2$ , donde el catalizador  $\text{CuCeTi}_C$  con alto contenido de cobre presentó valores de hasta 3 veces mayores de conversión que para los catalizadores  $\text{CuCeTi}_A$  y  $\text{CuCeTi}_B$  con bajo contenido de cobre.

Los catalizadores resultaron ser altamente activos para la r-WGSR más que para la reacción de síntesis de metanol, lo que se derivó desde las selectividades y velocidades de reacción. La velocidad de síntesis de  $\text{CH}_3\text{OH}$  no presentó incrementos importantes con la temperatura, mientras que la síntesis de  $\text{CO}$  aumentó significativamente en el rango estudiado. Además, la energía de activación aparente para la síntesis de  $\text{CH}_3\text{OH}$  observada fue similar para los tres catalizadores, mas la energía de activación para la r-WGSR aumentó notablemente para el catalizador  $\text{CuCeTi}_C$ . La selectividad hacia metanol fue de aproximadamente un 30% menor para dicho catalizador, con lo que se concluye que los sitios activos localizados en el cobre metálico serían candidatos potenciales para la síntesis de  $\text{CO}$ . Para aumentar la selectividad hacia metanol, entonces un incremento en la presión es apropiado.

## 7. Sugerencias

Sería de interés estudiar otros métodos de preparación para el sistema estudiado, como por ejemplo el de co-precipitación continua. Dicho método ha presentado resultados interesantes para catalizadores Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>, obteniéndose áreas superficiales de cobre mayores y mejoras en la dispersión del metal (Pitter, 2020). Los catalizadores preparados, además, han demostrado mejoras en la productividad de DME, considerando así que el método podría ser escalado a producciones industriales.

Con el fin de caracterizar más en detalle los catalizadores, se sugiere realizar análisis H<sub>2</sub>-TPR para examinar la superficie química de los óxidos metálicos y así determinar detalladamente la estructura de los catalizadores. Sería útil realizar análisis FTIR *in situ* para identificar en detalle la ruta que se sigue hacia la síntesis de metanol, como también análisis de cromatografía por N<sub>2</sub>O para evaluar la dispersión del cobre y la ceria en los catalizadores. Mediante microscopía SEM se podría observar la estructura del catalizador y el tamaño de partículas metálicas.

En cuanto a la evaluación catalítica en el reactor para síntesis de metanol, sería interesante añadir a la alimentación fracciones de CO y estudiar si se favoreciese la síntesis de CH<sub>3</sub>OH. También se recomienda realizar estudios cinéticos a los catalizadores tras mayores tiempos de actividad, hasta obtener valores de conversión constantes y poder observar su desactivación en el tiempo.

# Nomenclatura

## General

$\Delta H$	Entalpía de reacción	$J mol^{-1}$
$\dot{n}$	Flujo molar	$mol s^{-1}$
$d_p$	Diámetro de partícula	$m$
$D$	Coefficiente de difusión	$m^2 s^{-1}$
$E_{app}$	Energía de activación aparente	$J mol^{-1}$
$K$	Constante de equilibrio	-
$L$	Largo del reactor	$M$
$P$	Presión	$bar$
$r$	Velocidad de reacción	$mol s^{-1} kg_{cat}^{-1}$
r-WGSR	reverse Water Gas Shift Reaction	-
$R$	Constante universal de los gases	$bar m^3 mol^{-1} K^{-1}$
$S$	Selectividad	-
$T$	Temperatura	$^{\circ}C$
$u$	Velocidad de flujo	$m s^{-1}$
v/v	Porcentaje volumen-volumen	-
$X$	Conversión	-
$Y$	Fracción molar	-

## Grupos adimensionales

$Bo$	Número de Bodenstein	-
$Nu$	Número de Nusselt	-
$N_{W-P}$	Número de Weisz-Prater	-
$Pe$	Número de Peclet	-
$Pr$	Número de Prandtl	-
$Re$	Número de Reynolds	-

$Re_p$	Número de Reynolds de partícula	-
$Sc$	Número de Schmidt	-

### Letras griegas

$\rho$	Densidad	$kg\ m^{-3}$
$\nu$	Viscosidad cinemática	$m^2\ s^{-1}$

### Subíndices

i	Entrada del reactor	-
o	Salida del reactor	-
A	Especie A en la mezcla	-
<i>obs</i>	Propiedad observada	-

### Superíndices

v	Fase vapor	-
---	------------	---

## 8. Referencias

Barret, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P. (1951). "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. II. Comparison between Nitrogen Isotherm and Mercury Porosimeter Methods". In: *J. Am. Chem. Soc.*, 73.7, pp. 3155-3158.

Behrens Malte et al. (2011). "Understanding the complexity of a catalyst synthesis: Coprecipitation of mixed Cu, Zn, Al hydroxycarbonate precursors for Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts investigated by titration experiments". In: *Applied Catalysis A*, 392, pp. 93-102.

Bozzano, G., Manenti, F. (2016). "Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies". In: *Prog. Energy Combust. Sci*, 56, pp. 71–105.

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. (1938). „Adsorption of Gases in Multimolecular Layers". In: *J. Am. Chem. Soc.*, 60.2, pp. 309-319.

Burattin, Paolo et al. (1999). "Metal Particle Size in Ni/SiO<sub>2</sub> Materials Prepared by Deposition–Precipitation: Influence of the Nature of the Ni (II) Phase and of Its Interaction with the Support". In: *Journal of Physical Chemistry B*, 103.30, pp. 6171-6178.

Chair, Tom and Secretary, J.F. (2016). "Infrared spectroscopy". Analytical Procedures and General Directions, Part 2. ACS Reagent Chemicals.

Chen, Jingguang G. et al. (2017). "Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over CuCeTiO<sub>x</sub> catalysts". In: *Applied Catalysis B: Environmental* 206, pp. 704-711.

Cheng, C. P. (2018). "Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts". WILEY-VCH.

Chorkendorff, I., Niemantsverdriet, J.W. (2003). „Concepts of Modern Catalysis and Kinetics". In: *Adsorption Journal of the International Adsorption Society*. WILEY-VCH.

Doebelin, N., Kleeberg, R. (2015). "Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN". In: *J. Appl. Crystallogr.*, 48, pp. 1573-1580.

Elango, M et al (2017). "Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of Polyindole/Ag–CuO Nanocomposites by Reflux Condensation Method". In: *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57.14, pp. 1440-1451.

- Ertl, G. et al. (2008). "Handbook of heterogeneous catalysis". WILEY-VCH.
- Fendt et al. (2020). "Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review". In: *Energy Environmental Science*, 13, pp. 3207-3252.
- Fogler, H.S. (2004). "Essentials of Chemical Reaction Engineering". Pearson Education.
- Fu, S., et al. (2020). "Accurate characterization of full pore size distribution of tight sandstones by low-temperature nitrogen gas adsorption and high-pressure mercury intrusion combination method". In: *Energy Science & Engineering*.
- Gao, Xiang et al. (2010). "A Ce–Cu–Ti oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>". In: *Catalysis Communications*, 12, pp. 255-258.
- Graaf, Geer H and Winkelman, Josef GM (2016). „Chemical equilibria in methanol synthesis including the water-gas shift reaction: a critical reassessment". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55.20, pp. 5854-5864.
- Graciani, Jesús et al. (2014). "Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub>". In: *Science* 345.6196, pp. 546-550.
- Giroir-Fendler, Anne et. Al. (2021). "Effect of the precipitation pH on the characteristics and performance of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts in the total oxidation of toluene and propane". In: *Applied Catalysis B: Environmental*, 282.
- Gonzo, Elio E. (2011). "Conceptos Básicos sobre los Fenómenos de Transporte y Transformación en Catálisis Heterogénea". Universidad Nacional de Salta.
- Haber, Jerzy et al. (1995). "Methods and Procedures for Catalyst Characterization". In: *Pure Appl. Chem.* 67, pp. 1257-1306.
- Hagen, J. (2015). "Industrial Catalysis: A Practical Approach", WILEY-VCH, pp. 1-16.
- Hou, Xiandeng et al. (2016) "Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry". In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 10.1002.

Herrera-Delgado, K. et al (2021). "Direct DME synthesis on CZZ/H-FER from variable CO<sub>2</sub>/CO syngas feeds". In: *Royal Society of Chemistry*, 11.2556.

Huang, Y. et al. (2019). "Investigation on Deactivation of Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol". In: *American Chemical Society*, 58, 21, pp. 9030-9037.

Hydrogen Council (2017). "Hydrogen, Scaling Up".

Instituto de catálisis y petroleoquímica (2019). "ESPECTROSCOPÍA DE EMISIÓN ATÓMICA ICP-OES". Consejo Superior de investigaciones científicas, ICP.

IUPAC (1985). "Commission on Colloid and Surface Chemistry including Catalysis".

Karelovic, A., et al. (2019). "Mechanism and structure sensitivity of methanol synthesis from CO<sub>2</sub> over SiO<sub>2</sub>-supported Cu nanoparticles". In: *Journal of Catalysis*, 369, pp. 415-426.

Khraisheh, Majeda et al. (2022). "Review of CeO<sub>2</sub> Supported Catalysts for CO<sub>2</sub> Reduction to CO through the Reverse Water Gas Shift Reaction". In: *Catalysts*, 12.1101.

Krstic, Vesna (2005). "Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído". Universidad de Cantabria.

Lacerda de Oliveira Campos, B. et al. (2022). "A Detailed Process and Techno-Economic Analysis of Methanol Synthesis from H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> with Intermediate Condensation Steps". In: *Processes*, 10, 1535.

Li et. al. (2012). "Ce-Ti Amorphous Oxides for Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub>: Confirmation of Ce-O-Ti Active Sites". In: *American Chemical Society*, 46.17, pp. 9600-9605.

Liu et al. (2016). "Optimizing Binding Energies of Key Intermediates for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol over Oxide-Supported Copper". In: *Journal of the American Society*, 138.38, pp. 12440-12450.

Lovik, Ingvild (2001). "Modelling, Estimation and Optimization of the Methanol Synthesis with Catalyst Deactivation". Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology.

Martinez, Adolfo (2010). "Microanálisis por dispersión de energías de rayos-X (XEDS)". Servicio de microscopía electrónica, SCAI, Universidad de Málaga.

Mears, D.E. (1971). "Diagnostic criteria for heat transport limitations in fixed bed reactors. In: *Journal of Catalysis*, 20.2, pp. 127-131.

Montes, M. et al. (1994). "Influence of the preparation method and the nature of the support on the stability of nickel catalysts". In: *Applied Catalysis A*, 109.2, pp. 167-169.

Neira, M. et al. (2022). "Kinetic modelling of the methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> over a CuO/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst: The role of CO<sub>2</sub> and CO hydrogenation". In: *Chemical Engineering Journal*, 435.2.

Nieminen, H. et al (2019). "CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol by a Liquid-Phase Process with Alcoholic Solvents: A Techno-Economic Analysis". In: *Processes* 2019, 7.405.

Omar, H. et al (2018). "Bioremoval of toxic dye by using different marine macroalgae". In: *Turkish Journal of Botany*, 42.1, pp. 15-27.

Park, Joon B. et al (2009). "High catalytic activity of Au/CeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> (110) controlled by the nature of the mixed-metal oxide at the nanometer level". In: *PNAS* 106.13, pp. 4975-4980.

PerkinElmer (2010). "Thermogravimetric Analysis (TGA)". PerkinElmer, Inc.

Pitter, Stefan et al. (2020). "Enhanced Direct Dimethyl Ether Synthesis from CO<sub>2</sub>-Rich Syngas with Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> Catalysts Prepared by Continuous Co-Precipitation". In: *Catalysts* 10.8, pp. 816.

Qi, G.X. et al. (2001). "Low-temperature methanol synthesis catalyzed over Cu/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> hydrogenation". In: *Catalysis Letters*, 72, pp. 191-196.

Qiu, H. et al. (2022). "Catalytic Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol: A Review". In: *Catalysts*, 12.4, pp. 403.

Raja, Pandian Bothi et al. (2022). "Nano-Bioremediation: Fundamentals and Applications". Elsevier.

Rodella, Cristiane B. (2019). "Morphological, Structural, and Chemical Properties of Thermally Stable Ni-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for Catalytic Applications". In: *The Journal of Physical Chemistry C* 123.5, pp. 3130-3143.

Rodriguez, José A. et al. (2015). "Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol: importance of metal-oxide and metal-carbide interfaces in the activation of CO<sub>2</sub>". In: *ACS Catalysis* 5.11, pp. 6696-6706.

Röhr, C. (2014). "Strukturverfeinerung mit der Rietveld Methode". Universidad de Freiburg.

Sauer, J et al. (2022). "A Detailed Process and Techno-Economic Analysis of Methanol Synthesis from H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> with Intermediate Condensation Steps". In: *Processes* 2022, 10.8.

Schatz, P. et al. (2010). "Techniques in Organic Chemistry". W. H. Freeman and Company.

Schmidt, P., Weindorf, W. (2016). "Power-to-Liquids Potentials and Perspectives for the Future Supply of Renewable Aviation Fuel". German Environmental Agency, Umwelt Bundesamt.

Schüth, F. et al. (2008). "Precipitation and Coprecipitation". In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis* 1, pp. 100-101.

Shen et al. (2022). "Identifying the roles of Ce<sup>3+</sup>-OH and Ce-H in the reverse water-gas shift reaction over highly active Ni-doped CeO<sub>2</sub> catalyst". In: *Nano Res*, 15, pp. 5831-5841.

Smirniotis, P. et al. (2016). "Evaluation of Rh/Ce<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts for synthesis of oxygenates from syngas using XPS and TPR techniques". In: *Catalysis Today*, 263, pp. 75-83.

Song, C. et al. (2009). "Characterization of Structural and Surface Properties of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> Mixed Oxides by XRD, XPS, TPR, and TPD". In: *The Journal of Physical Chemistry*, 113.32, pp. 14249-14257.

Sripada, P. et al. (2020). "Investigating the dynamic structural changes on Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts observed during CO<sub>2</sub> hydrogenation". In: *Journal of Catalysis*, 381, pp. 415-426.

Tashima, M. et al. (2016). "Assessment of the maturity concept in concrete with addition of rice husk ash". Universidad Estadual Paulista, Sao Paulo, Brasil.

Thommes, M. et al. (2015). "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)". In: *Pure and Appl. Chem*, 87, pp. 1051-1069.

Vannice, M. Albert (2005). "Kinetics of Catalytic Reactions". Springer.

Vergara, Tomás (2021). "Estudio cinético de la síntesis de metanol sobre catalizadores de cobre". Universidad de Concepción.

Wang, Jenshi B. et al. (2002). "Synergistic catalysis of carbon dioxide hydrogenation into methanol by yttria-doped ceria/ $\gamma$ -alumina-supported copper oxide catalysts: Effect of support and dopant". In: *Catalysis Letters* 83, pp. 79–86.

Wei, J. and Iglesia, E. (2004). „Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium". In: *Journal of Catalysis*, 225 (1), pp. 116-127.

Xiao Jie et al. (2015). "Effect of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , and  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  on the performance of  $\text{CuO-ZnO}$  catalyst for  $\text{CO}_2$  hydrogenation to methanol". In: *Applied Surface Science* 338, pp. 146-153.

Yaghibi, Nakisa (2013). "The role of gas hourly space velocity and feed composition for catalytic oxidative coupling of methane: Experimental study". In: *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 25.1, pp. 1-10.

Zabilskiy, Maxim et al. (2021). "Methanol synthesis over  $\text{Cu/CeO}_2\text{-ZrO}_2$  catalysts: the key role of multiple active components". In: *Catalysis Science & Technology*, 11.1, pp. 349-358.

Zhang et al. (2012). "An environmentally-benign  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  catalyst for the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  in simulated diesel exhaust". In: *Catalysis Today*, 184.1, pp. 160-165.

Zheng et al. (2012). "An environmentally-benign  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  catalyst for the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  in simulated diesel exhaust". In: *Environmental Science Technology*, 46.17, pp. 9600-9605.

Zhu, Jiadong et al. (2020). "Mechanism and Nature of Active Sites for Methanol Synthesis from CO/CO<sub>2</sub> on Cu/CeO<sub>2</sub>". In: *ACS Catalysis*, 10, pp. 11532-11534.

## 9. Anexos

### 9.1. Catalizadores preparados

Tabla 6. Contenidos de los catalizadores preparados.

	<b>CuCeTi<sub>A</sub></b>	<b>CuCeTi<sub>B</sub></b>	<b>CuCeTi<sub>C</sub></b>
<b>Razón molar [Cu/Ce/Ti]</b>	5/8/87	5/8/87	60/30/10
<b>Masa Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [g]</b>	4.89	4.89	58.7
<b>Masa Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [g]</b>	14.1	14.1	52.8
<b>Masa TiO<sub>2</sub> [g]</b>	28.1	28.1	3.23
<b>Masa NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> [g]</b>	-	19.8	71.4
<b>Masa Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [g]</b>	161.5	-	-
<b>Tiempo de envejecimiento [min]</b>	50	25	45

### 9.2. Criterios régimen cinético

#### 9.2.1. Número de Weisz-Prater

Para el cálculo del número de Weisz-Prater se utilizó la ecuación (9):

$$N_{W-P} = \frac{r_{obs} R_p^2}{C_s D_{eff}}$$

La velocidad observada  $r_{obs}$  se obtuvo desde los datos experimentales. Los radios de partícula  $R_p$  varían entre 250 y 500  $\mu\text{m}$ , como se especificó en la sección de Metodología, por lo que se considera un diámetro promedio de 375  $\mu\text{m}$ . Se asume que la concentración en superficie es igual a la concentración en la fase fluida y además comportamiento de gases ideales, con lo que se tiene que:

$$C_o = C_s = \frac{P}{RT}$$

En cuanto a la difusividad efectiva  $D_{eff}$ , considerando radio de los poros pequeño (<100 nm), se asume que la difusión efectiva se encuentra dentro del régimen de Knudsen, con lo que

$$D_{eff} = D_{kn} = \frac{1}{3} \bar{v} d_p$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 * k_b * T}{\pi * MM}}$$

Donde  $k_b$  corresponde a una constante y  $MM$  a la masa molar del reactivo.

Un ejemplo de cálculo para la temperatura de 220°C a 30 bar para la síntesis de CH<sub>3</sub>OH a partir de CO<sub>2</sub> con alimentación estequiométrica para el catalizador CuCeTic se presenta a continuación:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 * (1.38 * 10^{16}) \frac{g}{(cm * s)^2} * 493K * 6.022 * 10^{23} \frac{1}{mol}}{\pi * 44 \frac{g}{mol}}}$$

$$\bar{v} = 48715 \frac{cm}{s}$$

Luego, considerando un diámetro de partícula de 20 nm, la difusividad efectiva se estima como:

$$D_{eff} = \frac{1}{3} * 48715 \frac{cm}{s} * 20nm$$

$$D_{eff} = 0.0325$$

Además, para la concentración en superficie se tiene que

$$C_s = \frac{30 bar * \frac{1 atm}{1.01325 bar}}{82.06 \frac{atm cm^3}{mol K} * 493K}$$

$$C_s = 9.76 * 10^{-7} \frac{mol}{cm^3}$$

Así, considerando la velocidad observada para la síntesis de CH<sub>3</sub>OH a dicha condición, el número de Weisz-Prater se calcula como:

$$N_{W-P} = \frac{1.96 \frac{\mu mol}{cm^3 s} * (375)^2}{9.76 * 10^{-7} \frac{mol}{cm^3} * 0.0325}$$

$$N_{W-P} = 0.041 < 0.3$$

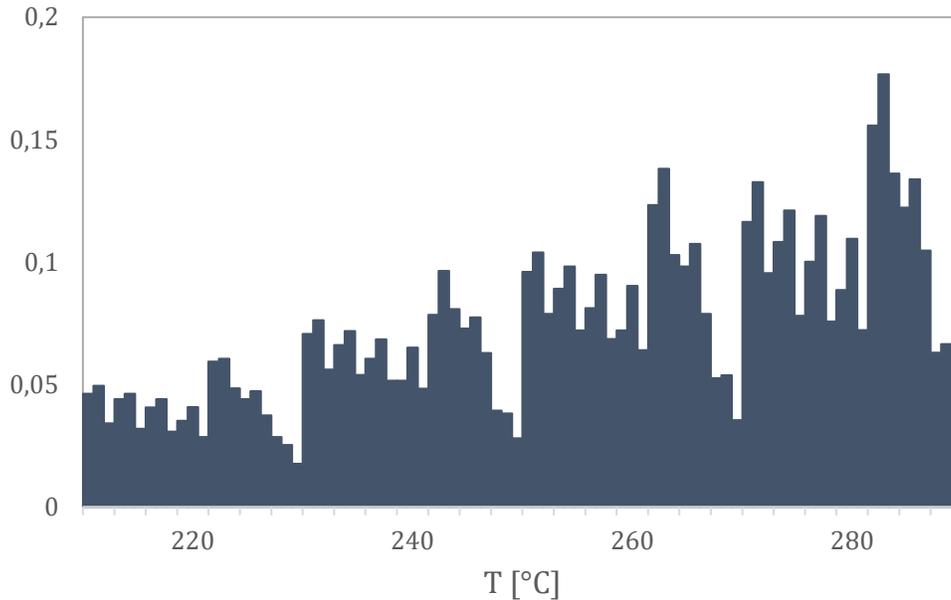


Figura 19. Valor del número de Weisz-Prater a las distintas temperaturas.

### 9.2.2. Criterio de Mears

Para estimar el criterio de Mears se utilize la ecuación (10):

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

La velocidad de reacción y la energía de activación fueron obtenidas a partir de los datos experimentales, y  $h_f$  se estimó a partir de los números de  $Re$  y  $Pr$ . Un ejemplo de cálculo para la temperatura de 220 °C a 30 bar a razón de alimentación estequiométrica para la síntesis de CH<sub>3</sub>OH para el catalizador CuCeTi<sub>A</sub> se presenta a continuación:

$$\text{Parámetro de Mears} = \frac{-49.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} * 2.29 * 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{s}} * 0.192 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} * 32 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{2 * 2391924 * 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} * (493 \text{ K})^2}$$

$$\text{Parámetro de Mears} = 0.0003 < 0.15$$

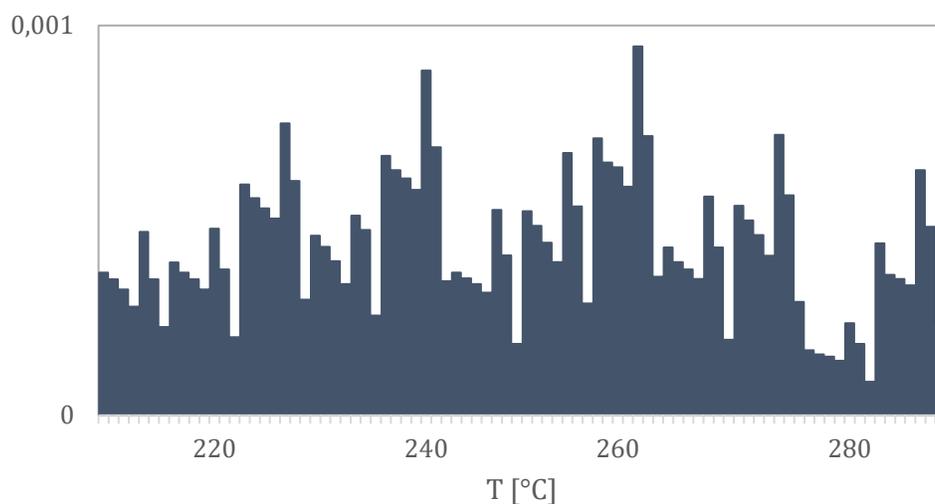


Figura 20. Valor del parámetro de Mears a las distintas temperaturas.

### 9.2.3. Constante de equilibrio

Tabla 7. Parámetros de las ecuaciones (14) y (15) (Graaf&Winkelman, 2016).

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
<b>a</b>	74414.0	189.260	0.032443	$7.0432 \cdot 10^{-6}$	$-5.6053 \cdot 10^{-9}$	$1.0344 \cdot 10^{-12}$	-64.364
<b>b</b>	-39412.1	-54.1516	-0.055642	$2.5760 \cdot 10^{-5}$	$-7.6594 \cdot 10^{-9}$	$1.0161 \cdot 10^{-12}$	18.429

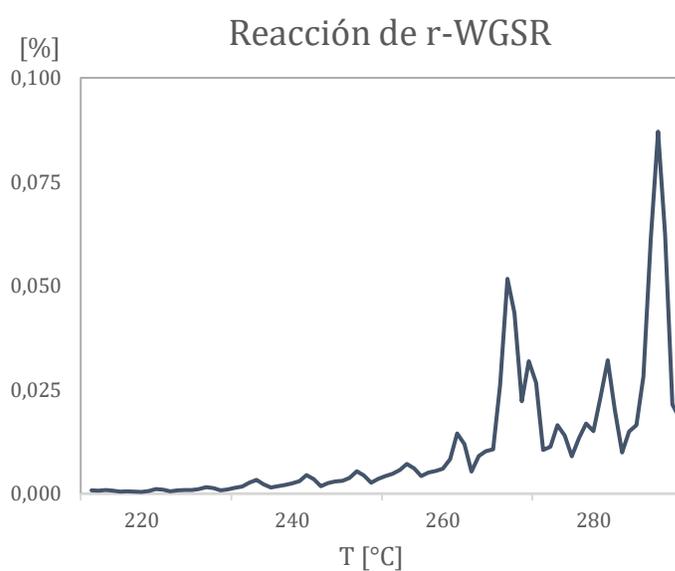
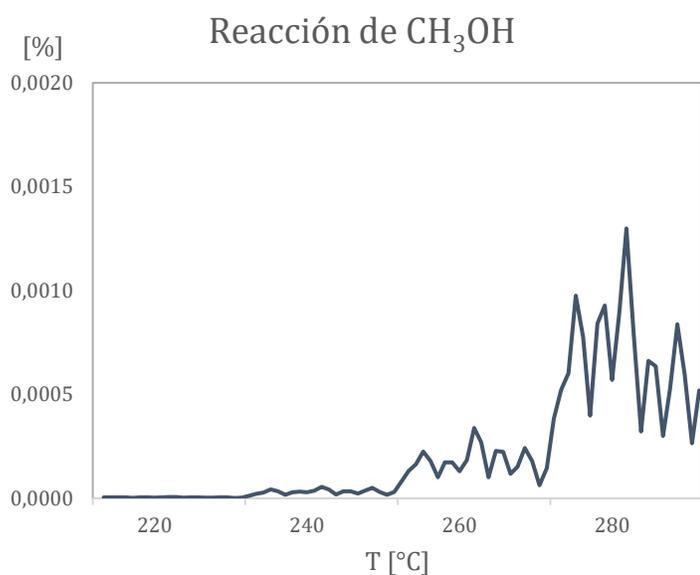


Figura 21. Distribución del parámetro de cercanía al equilibrio  $\eta$ .

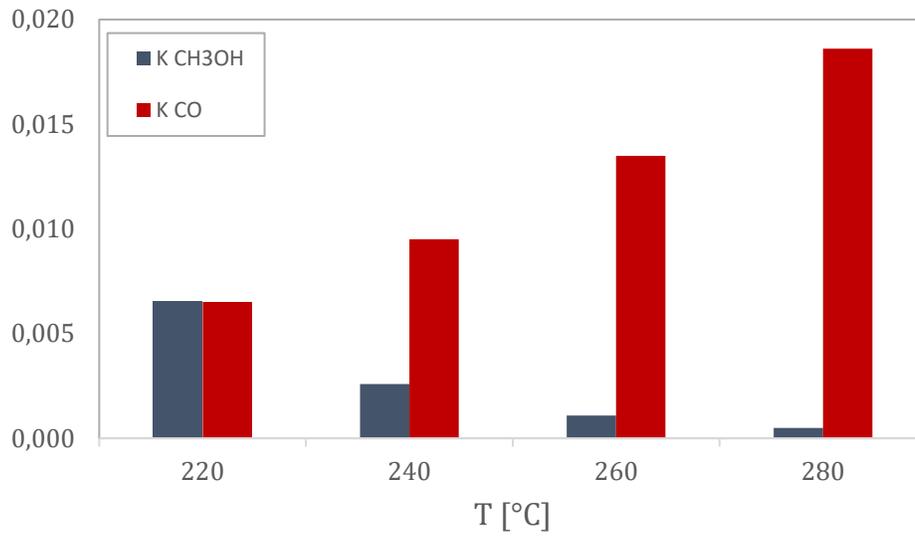


Figura 22. Constantes de equilibrio  $Keq$  en función de la temperatura.

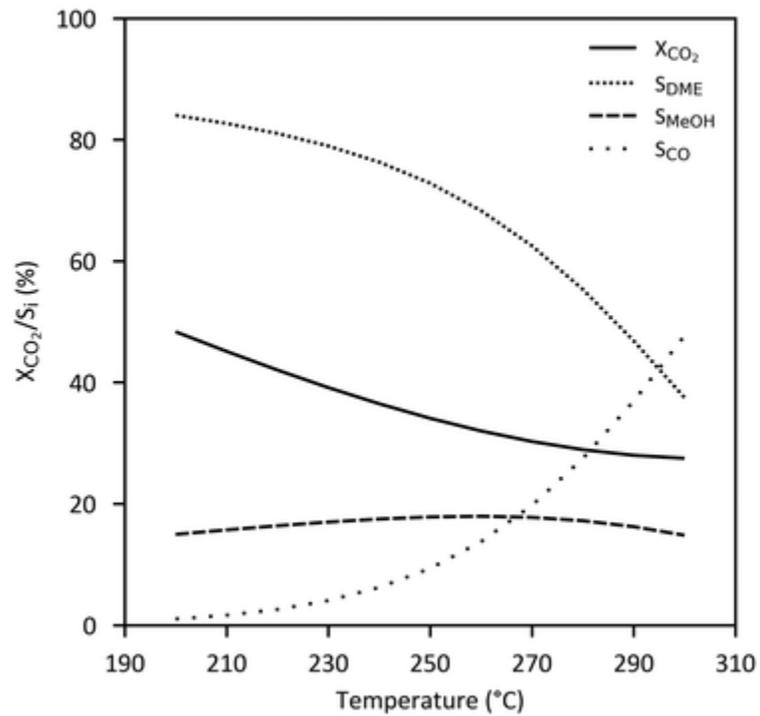


Figura 23. Conversión de equilibrio de  $CO_2$  en función de la temperatura ( $H_2:CO_2=3:1$ ), basado en simulaciones en Aspen Plus. Imagen extraída de Fendt et al., 2020.

### 9.3. Propiedades de los metales

Tabla 8. Propiedades de los metales.

	<b>Cu</b>	<b>Ce</b>	<b>Ti</b>
<b>Masa molar [g mol<sup>-1</sup>]</b>	63.55	140.1	47.87
<b>Densidad [g cm<sup>-3</sup>]</b>	8.96	6.69	4.51
<b>a<sub>m</sub>[Å]</b>	6.85	-	-
<b>v<sub>m</sub>[Å]</b>	11.83	-	-

### 9.4. Parámetros cinéticos y resultados experimentales

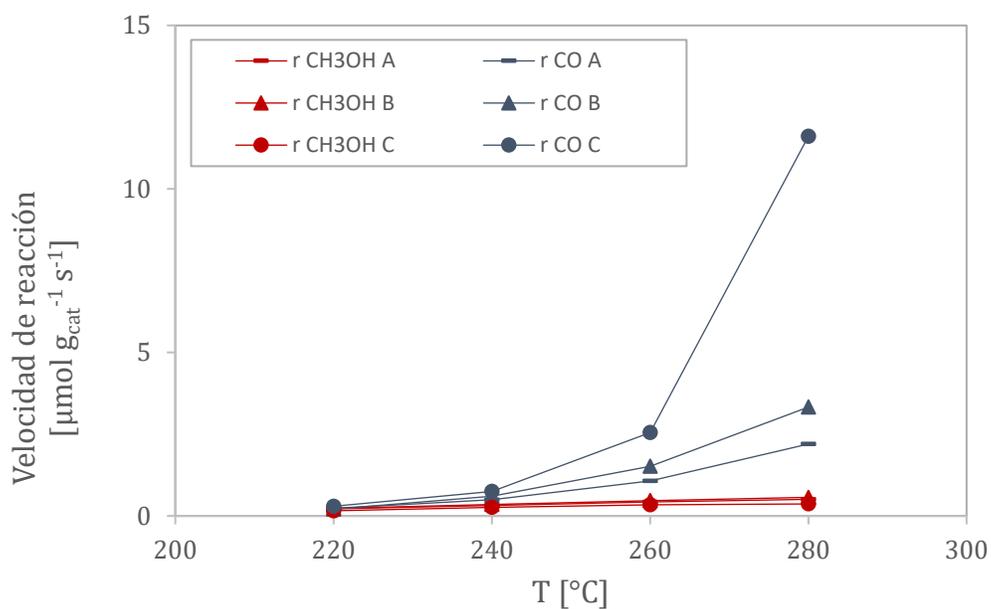


Figura 24. Velocidad de formación de CH<sub>3</sub>OH y de CO para los catalizadores CuCeTi<sub>A</sub>, CuCeTi<sub>B</sub> y CuCeTi<sub>C</sub> en función de la temperatura. P=30 bar, V=800 mL<sub>STP</sub>/min, 45% vol. H<sub>2</sub>, 20% vol. CO<sub>2</sub>, 35% vol. N<sub>2</sub>. m<sub>cat</sub>=1g.

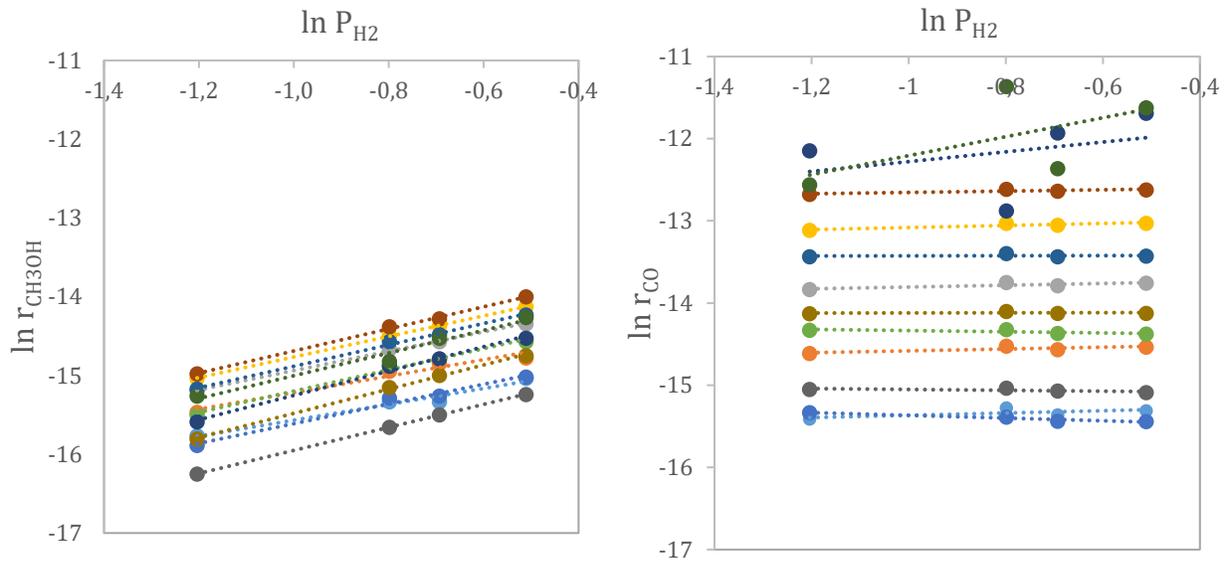


Figura 25. Linealización de las velocidades de formación de CH<sub>3</sub>OH y de CO en función de la presión parcial de H<sub>2</sub>. Catalizadores CuCeTi<sub>A</sub>, CuCeTi<sub>B</sub> y CuCeTi<sub>C</sub>. P=30 bar, m<sub>cat</sub>=1g.

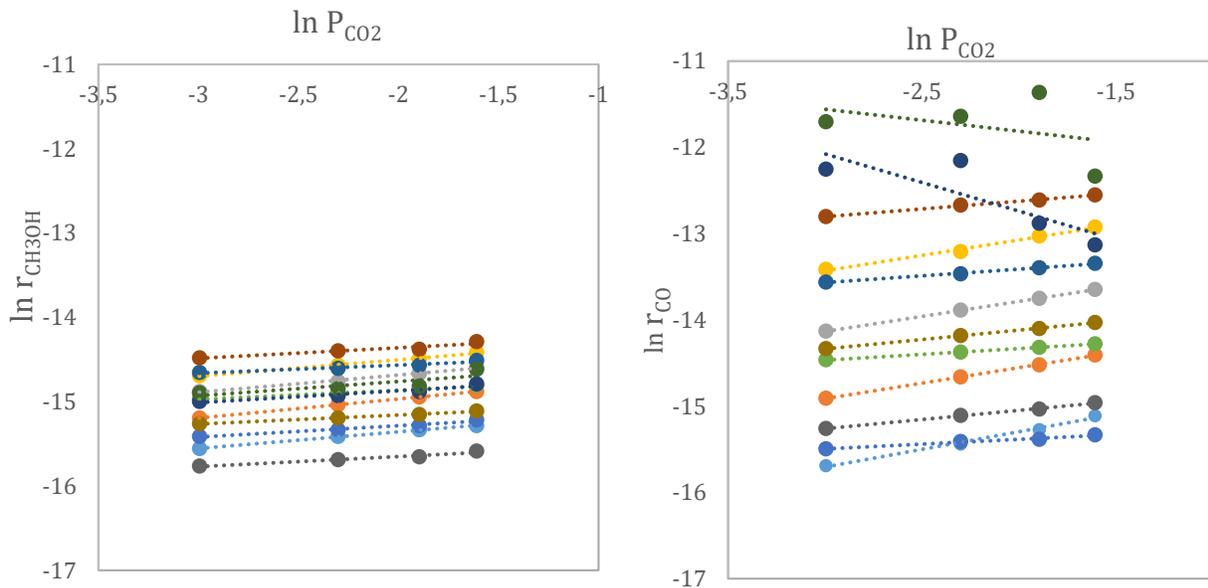
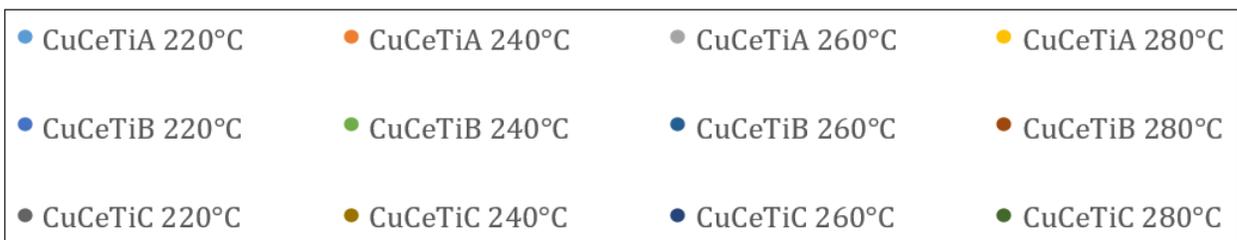


Figura 26. Linealización de las velocidades de formación de CH<sub>3</sub>OH y de CO en función de la presión parcial de CO<sub>2</sub>. Catalizadores CuCeTi<sub>A</sub>, CuCeTi<sub>B</sub> y CuCeTi<sub>C</sub>. P=30 bar, m<sub>cat</sub>=1g.



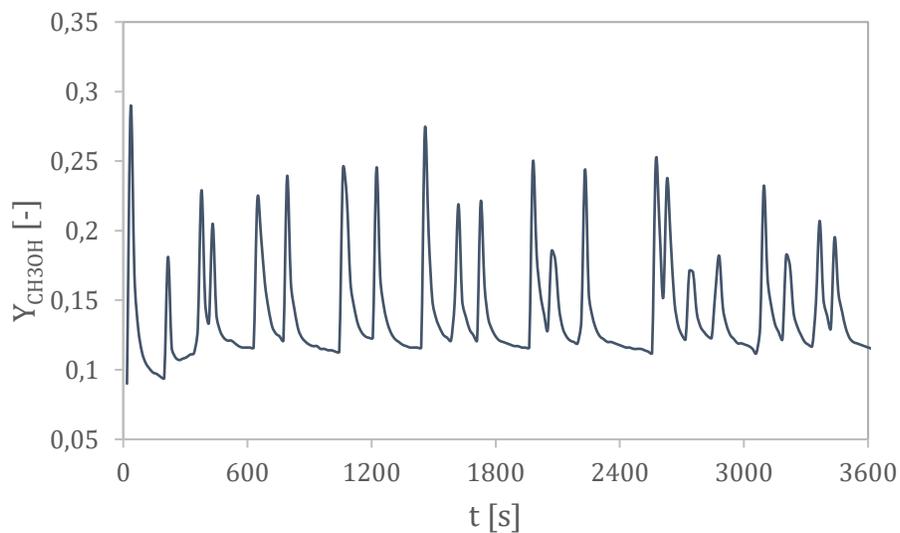


Figura 27. Fracción molar de  $\text{CH}_3\text{OH}$  para el catalizador  $\text{CuCeTi}_c$ .  $P=46$  bar,  $T=280$  °C, 45% vol.  $\text{H}_2$ , 15% vol.  $\text{CO}_2$ , 40% vol.  $\text{N}_2$ .  $m_{\text{cat}}=1\text{g}$ .

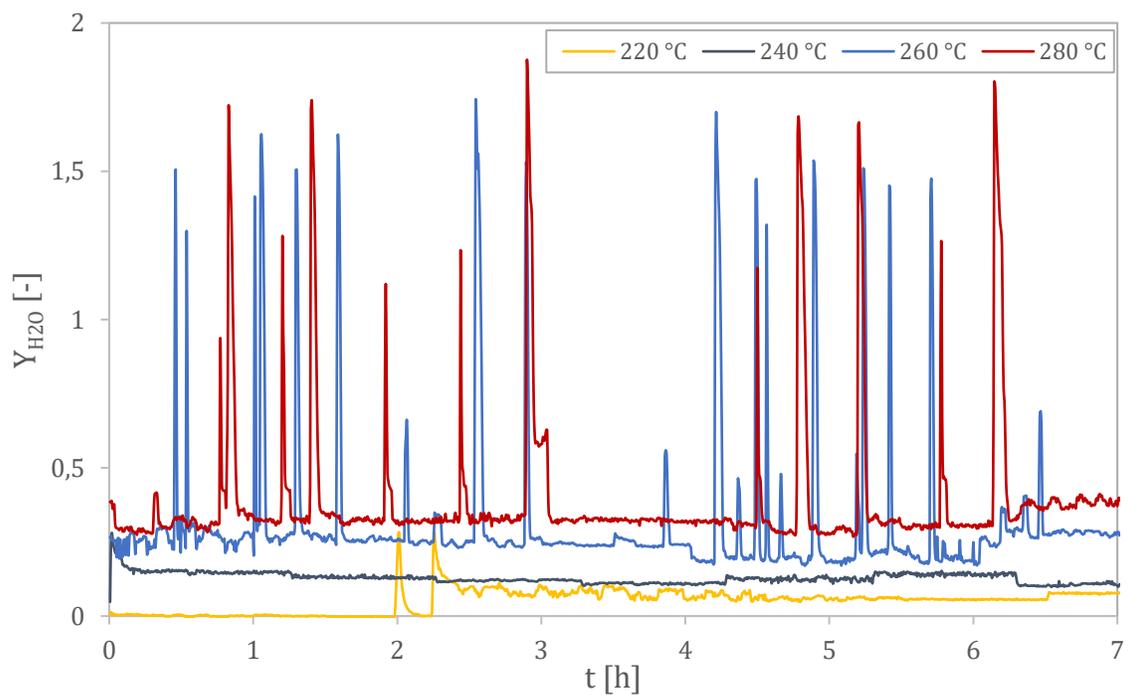


Figura 28. Fracción molar de  $\text{H}_2\text{O}$  en función del tiempo para el catalizador  $\text{CuCeTi}_c$  a las distintas temperaturas.  $P=30$  bar.  $m_{\text{cat}}=1\text{g}$ .

Tabla 9. Fracción molar de H<sub>2</sub>O y desviación estándar en función de la temperatura.

Temperatura [°C]	Y <sub>H2O</sub>
220	0.05 ± 0.03
240	0.13 ± 0.02
260	0.23 ± 0.25
280	0.39 ± 0.24

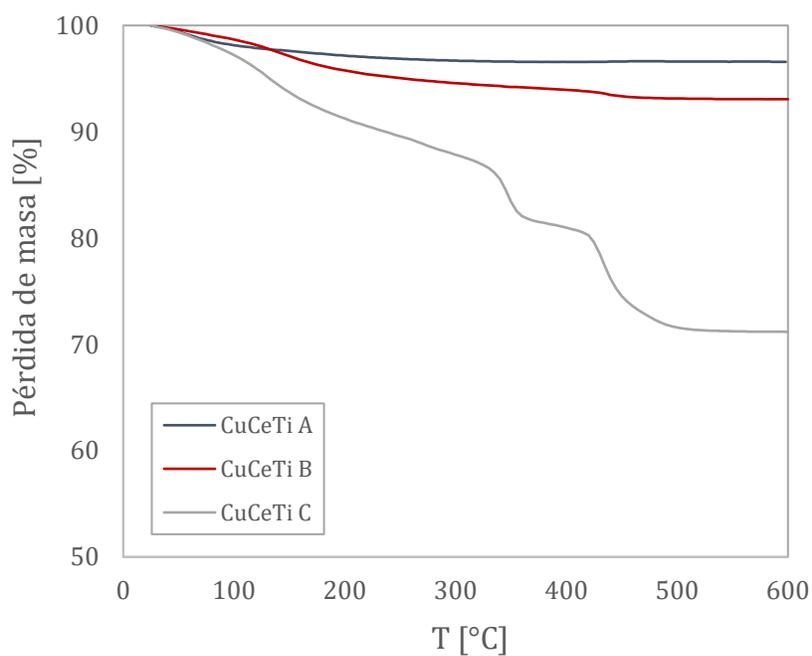


Figura 29. Análisis TGA para catalizadores CuCeTi<sub>A</sub>, CuCeTi<sub>B</sub> y CuCeTi<sub>C</sub> luego de secados.