



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



Estudio del efecto de la adición de Sn y Zn a catalizadores de Cu  
para síntesis de metanol.

POR

Franco Reinoso Venegas

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

Profesor Guía

Alejandro Karelovic

Profesor Comisión

Romel Jiménez

Marzo 2024

Concepción (Chile)

## **Agradecimientos**

*Quiero agradecer a mis padres y hermanos, quienes confiaron en mí, que con amor y voluntad me entregaron las herramientas y apoyo necesario para enfrentar cada desafío tanto en la carrera universitaria como en la vida.*

*Quiero agradecer a Catalina, mi pareja, por estos últimos años siempre darme alegrías, apoyo, contención y ser una compañera de estudio y de vida.*

*También agradezco a todos mis compañeros que me han acompañado a lo largo de estos años de carrera, donde pasamos buenos momentos que quedan en el corazón.*

*Agradecer finalmente al profesor Alejandro Karelovic por el apoyo, orientación entregada y la buena disposición para ayudarme en el desarrollo de mi memoria de título, además agradecer al profesor Romel y a Vero por el buen recibimiento en el laboratorio CarboCat y siempre tener la disposición de ayudarme.*

## Resumen

La hidrogenación de  $\text{CO}_2$  hacia metanol es una alternativa prometedora para la reutilización de este gas de efecto invernadero como materia prima en el proceso de síntesis. Sin embargo, el catalizador utilizado en la actualidad,  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , no es lo suficientemente selectivo hacia metanol debido a la ocurrencia de la reacción Reverse Water Gas Shift, la cual disminuye la selectividad. Debido a la importancia de este compuesto en la industria química, es necesario explorar nuevos materiales para sintetizar catalizadores que sean activos y selectivos hacia la formación de metanol mediante la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ .

En este estudio se evaluó el efecto de la adición de bajas cantidades de promotores, específicamente de Zn y/o Sn, al catalizador  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$ , manteniendo constante el contenido de cobre en un 10%wt. De esta forma, las fracciones molares  $\text{Zn}(\text{y/o Sn})/(\text{Zn}(\text{y/o Sn})+\text{Cu})$  utilizadas para estudiar el efecto del bajo contenido de promotores y compararlo con el alto contenido fueron de 0,01 y 0,2 respectivamente. Las pruebas cinéticas se llevaron a cabo en un reactor de laboratorio, operando a 8 bar y a cuatro temperaturas distintas (280 °C, 260°C, 240 °C, 220°C). Cada muestra se caracterizó mediante análisis  $\text{H}_2$ -TPR y por XRD. Se encontró que el Zn disminuye la temperatura de reducción del cobre, y que además no se detecta la fase cristalina del ZnO. En los catalizadores que contenían Sn, se encontró que el cobre adsorbió mucho menos  $\text{H}_2$ , además de la formación de la aleación  $\text{Cu}_{20}\text{Sn}_6$ .

En las pruebas cinéticas se encontró que el Zn promueve la síntesis de metanol. Por el contrario, los catalizadores que contienen Sn no fueron activos hacia metanol. Catalizadores con bajo contenido de Zn alcanzaron un 10% más de conversión de  $\text{CO}_2$  que el catalizador con mayor contenido de Zn, sin embargo, la selectividad hacia metanol se ve claramente beneficiada con el aumento de la carga de Zn. En cuanto a los catalizadores con Sn, se sugiere que la no producción de metanol se debe, por un lado, a la formación de una aleación con el cobre y/o, al cloro presente en el precursor de Sn que posiblemente contamina los sitios activos.

## Abstract

The hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol is a promising alternative for the reuse of this greenhouse gas as feedstock in the synthesis process. However, the currently used Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst is not selective enough towards methanol due to the occurrence of the Reverse Water Gas Shift Reaction, which decreases the selectivity. Given the importance of this compound in the chemical industry, it is necessary to explore new materials to synthesize catalysts that are active and selective towards methanol formation through CO<sub>2</sub> hydrogenation.

With that said, the effect of adding low amounts of promoters was studied, specifically the addition of Zn and/or Sn to the Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst, where the copper content was kept constant at 10%wt and only the Zn and Sn content were modified. Thus, the molar fractions Zn(and/or Sn)/(Zn(and/or Sn)+Cu) used to study the effect of the low promoter content and compare it with the higher content were 0.01 and 0.2, respectively. Kinetic tests were carried out in a laboratory reactor, operating at 8 bar and at four different temperatures (280 °C, 260°C, 240 °C, 220°C). Each sample was characterized by H<sub>2</sub>-TPR and XRD analysis. Zn was found to decrease the copper reduction temperature and no detectable crystalline phases were formed. For the Sn-containing catalysts, it was found that copper adsorbed much less H<sub>2</sub>, in addition to the formation of the Cu<sub>20</sub>Sn<sub>6</sub> alloy.

In kinetic tests, Zn was found to promote methanol synthesis, whereas Sn-containing catalysts were not active towards methanol. Catalysts with low Zn content achieved 10% higher conversion than the catalyst with higher Zn content, however, the selectivity towards methanol is clearly benefited with Zn loading. As for the Sn catalysts, it is suggested that the lack of methanol production is due to the formation of an alloy with copper or due to the chlorine present in the Sn precursor, which is possibly contaminating the active sites.

## Índice

1. Introducción.....	1
2. Objetivos .....	3
2.1 Objetivo general .....	3
2.2 Objetivos específicos .....	3
3. Marco teórico.....	4
3.1 Síntesis de metanol .....	4
3.2 Catalizadores de cobre para la síntesis de metanol.....	5
3.3 Catalizadores ‘single atom’ en la síntesis de metanol.....	6
3.4 Mecanismo de reacción.....	10
3.5 Mediciones Cinéticas .....	11
4. Materiales y métodos .....	14
4.1 Preparación de catalizadores .....	14
4.2 Caracterización de catalizadores .....	15
4.3 Prueba de actividad .....	16
4.4 Tratamiento de datos.....	18
5. Resultados y discusión .....	19
5.1 Caracterización de catalizadores .....	19
5.2 Mediciones Cinéticas .....	25
6. Conclusiones.....	33
7. Recomendaciones .....	34
8. Referencias .....	35
9. Anexos .....	38
9.1 Criterios régimen cinético .....	38
9.2 Cálculos calibración TPR.....	42
9.3 Estados estacionarios .....	44
9.4 Señal contaminada del cromatógrafo en los catalizadores de Sn .....	50
9.5 Difractograma de estructuras cristalinas SnO <sub>2</sub> y CuO.....	54

## Índice de figuras

<b>Figura 3-1.</b> Actividad específica como función de la carga del metal y tamaños de partícula. (18).....	8
<b>Figura 3-2.</b> Rendimiento catalítico de un catalizador Pt/MoS <sub>2</sub> para la hidrogenación de CO <sub>2</sub> . Comparación de los productos obtenidos utilizando átomos dispersos de Pt/MoS <sub>2</sub> con diferentes cargas de Pt y nanopartículas de Pt sobre MoS <sub>2</sub> . (20).....	9
<b>Figura 3-3.</b> Energía potencial de superficie para la reacción de síntesis de metanol. (25) .	10
<b>Figura 4-1.</b> Sistema experimental para la síntesis de metanol. (7) .....	18
<b>Figura 5-1.</b> Perfil de TPR para catalizadores de CuZn. Condiciones: 30mL/min de 10% H <sub>2</sub> /Ar, 5°C/min.....	19
<b>Figura 5-2.</b> Perfil de TPR para catalizadores de CuSn. Condiciones: 30mL/min de 10% H <sub>2</sub> /Ar, 5°C/min.....	20
<b>Figura 5-3.</b> Perfil de TPR para catalizadores de CuZnSn. Condiciones: 30mL/min de 10% H <sub>2</sub> /Ar, 5°C/min.....	21
<b>Figura 5-4.</b> Difractogramas para los catalizadores de CuZn, CuSn y CuZnSn para las diferentes composiciones molares. Referencias estándares obtenidas de la base de datos COD: Cu (9013014), Cu <sub>2</sub> O (1000063), ZnO (1011258) y Cu <sub>20</sub> Sn <sub>6</sub> (2106488).....	23
<b>Figura 5-5.</b> Conversión de CO <sub>2</sub> y selectividad hacia metanol en función de la temperatura. Condiciones de reacción: P= 8 bar, 20mL/min, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =3/1.....	26
<b>Figura 5-6.</b> Velocidades de reacción de metanol y CO en función del tiempo para CuZn-0,2. Condiciones de reacción: P= 8 bar, 20mL/min, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =3/1. <b>Error! Bookmark not defined.</b>	
<b>Figura 5-7.</b> Velocidades de reacción de A) CO y B) metanol. Condiciones de reacción= 8 bar, 20mL/min, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =3/1.....	27
<b>Figura 5-9.</b> Efecto de la carga de Zn en la velocidad de formación de metanol a 220 °C, 240 °C, 260 °C y 280 °C. Condiciones de reacción: P= 8 bar, Flujo total=20mL/min, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =3. ....	31
<b>Figura 5-10.</b> Efecto de la carga de Zn en la velocidad de formación de CO a 220 °C , 240 °C, 260 °C y 280 °C. P= 8 bar, Flujo total=20mL/min, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =3. ....	32
<b>Figura 8-1.</b> Velocidades de reacción para Metanol y CO en función del tiempo para CuSiO <sub>2</sub> . Condiciones de reacción: P= 8 bar, 20mL/min, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =3/1.....	44

<b>Figura 8-2.</b> Velocidades de reacción para Metanol y CO en función del tiempo para CuZn-0,01. Condiciones de reacción: P= 8 bar, 20mL/min, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =3/1 .....	45
<b>Figura 8-3.</b> Velocidades de reacción para Metanol y CO en función del tiempo para CuSn-0,01. Condiciones de reacción: P= 8 bar, 20mL/min, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =3/1 .....	46
<b>Figura 8-4.</b> Velocidades de reacción para Metanol y CO en función del tiempo para CuSn-0,2. Condiciones de reacción: P= 8 bar, 20mL/min, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =3/1 .....	47
<b>Figura 8-5.</b> Velocidades de reacción para Metanol y CO en función del tiempo para CuZnSn-0,01. Condiciones de reacción: P= 8 bar, 20mL/min, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =3/1.....	48
<b>Figura 8-6.</b> Velocidades de reacción para Metanol y CO en función del tiempo para CuZnSn-0,2. Condiciones de reacción: P= 8 bar, 20mL/min, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =3/1.....	49
<b>Figura 5-8.</b> Peaks correspondientes al catalizador CuSn-0,2 para la reacción RWGS para A) 280 °C, B) 260°C, C) 240°C y D) 220 °C. Condiciones de reacción: P=8 bar, Flujo total=20mL/min, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =3 .....	50
<b>Figura 8-7.</b> Peaks correspondientes al catalizador CuSn-0.01 para la reacción RWGS para A) 280 °C, B) 260°C, C) 240°C y D) 220 °C.....	51
<b>Figura 8-8.</b> Peaks correspondientes al catalizador CuZnSn-0.01 para la reacción RWGS para A) 280 °C, B) 260°C, C) 240°C y D) 220 °C.....	52
<b>Figura 8-9.</b> Peaks correspondientes al catalizador CuZnSn-0.2 para la reacción RWGS para A) 280 °C, B) 260°C, C) 240°C y D) 220 °C.....	53

## Índice de tablas

<b>Tabla 4-1.</b> Catalizadores utilizados en la reacción. ....	17
<b>Tabla 5-1.</b> Razones molares de consumo de H <sub>2</sub> sobre carga de Cu. ....	22
<b>Tabla 5-2.</b> Diámetro medio de partículas y dispersión de cobre superficial determinados por XRD. ....	24
<b>Tabla 5-3.</b> Energía de activación aparente de los catalizadores para las 2 reacciones. ....	28
<b>Tabla 5-4.</b> Comparación de actividad catalítica para formación de metanol en diferentes catalizadores basados en cobre. ....	30

## Nomenclatura

Símbolo	Descripción	Unidad
<b>A</b>	Factor pre exponencial	-
<b>A<sub>t</sub></b>	Área transversal	cm <sup>2</sup>
<b>C<sub>s</sub></b>	Concentración	mol m <sup>-3</sup> o mol cm <sup>-3</sup>
<b>c<sub>p</sub></b>	Capacidad calorífica	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
<b>d</b>	Diámetro	nm o cm
<b>D</b>	Difusividad	cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
<b>E<sub>a</sub></b>	Energía de activación aparente	J mol <sup>-1</sup>
<b>F</b>	Flujo	cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
<b>h<sub>t</sub></b>	Coefficiente de transferencia de calor entre el gas y la partícula	kJ m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
<b>ΔH<sub>rx</sub></b>	Entalpia de reacción	kJ mol <sup>-1</sup>
<b>K</b>	Factor de forma	-
<b>k<sub>b</sub></b>	Constante de Boltzman	erg K <sup>-1</sup>
<b>K<sub>eq</sub></b>	Constante de equilibrio	-
<b>k<sub>f</sub></b>	Conductividad térmica del gas	J s <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
<b>k<sub>m</sub></b>	Coefficiente de transferencia de masa	m s <sup>-1</sup>
<b>m</b>	Masa molar especie molecular	g amu <sup>-1</sup>
<b>m<sub>cat</sub></b>	Masa de catalizador	g
<b>M</b>	Masa molar del metanol	g mol <sup>-1</sup>
<b>n</b>	Orden de la reacción	
<b>ñ</b>	Flujo molar	mol min <sup>-1</sup>
<b>N<sub>u</sub></b>	Número de Nusselt	-
<b>N<sub>W-P</sub></b>	Numero de Weisz Prater	-
<b>P</b>	Presión	atm
<b>PM</b>	Peso molecular	g mol <sup>-1</sup>
<b>Pr</b>	Número de Prandtl	-
<b>Q</b>	Cociente de reacción	-
<b>r</b>	Velocidad de formación o reacción	μmol min <sup>-1</sup> gcat <sup>-1</sup>
<b>R</b>	Constante de los gases	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
<b>R<sub>e</sub></b>	Número de Reynolds	-
<b>R<sub>p</sub></b>	Radio de la partícula	cm
<b>S</b>	Selectividad	-
<b>Sc</b>	Número de Schmidt	-
<b>Sh</b>	Número de Sherwood	-
<b>T</b>	Temperatura	K
<b>TOF</b>	Turnover frequency	s <sup>-1</sup>
<b>u</b>	Velocidad en el lecho catalítico	cm s <sup>-1</sup>
<b>X</b>	Conversión	-
<b>y</b>	Fracción molar	-

## 1. Introducción

La quema de combustibles fósiles produce gases contaminantes de efecto invernadero tales como el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Este gas se considera la principal causa del calentamiento global y el cambio climático (1). Lo anterior ha incentivado investigaciones y estrategias para disminuir y controlar las emisiones, como también el desarrollo tecnológico de sistemas para capturar y utilizar este gas.

Una solución prometedora consiste en la captura del  $\text{CO}_2$  proveniente de procesos de combustión o directamente desde el aire, con el fin de convertir este gas contaminante en un producto de alto valor agregado como lo son los combustibles o los químicos. El metanol es un combustible que se produce a partir de la hidrogenación catalítica del  $\text{CO}_2$ , y que juega un papel cada vez más relevante en el contexto de la sustentabilidad porque se puede usar directamente como combustible o puede ser transformado en un amplio rango de productos químicos tales como el formaldehído, dimetil éter, olefinas, entre otros (2).

En la actualidad el metanol es sintetizado a partir de gas de síntesis o syngas (una mezcla principalmente de  $\text{CO}/\text{H}_2$ ) con  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  como catalizador. Debido a la similitud entre la reacción de syngas a metanol y la síntesis de metanol a partir de  $\text{CO}_2$ , los catalizadores basados en cobre han sido ampliamente estudiados. Sin embargo, debido a la alta actividad de los catalizadores basados en  $\text{Cu-ZnO}$  en la reacción secundaria (Reverse Water Gas Shift), la selectividad hacia metanol disminuye (3). Además, debido a la gran cantidad de agua formada en la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ , el catalizador puede desactivarse y disminuir su rendimiento, por lo que se buscan nuevas vías para sintetizar metanol. La relación estructura-actividad catalítica está bien establecida, a pesar de esto, el debate continúa para entender el mecanismo e identificar los sitios activos. La hidrogenación de  $\text{CO}_2$  hacia metanol en catalizadores de cobre es generalmente conocida como una reacción sensible a la estructura, en la que las propiedades catalíticas pueden ser asociadas a la dispersión del metal, a la superficie metálica del cobre, a la dimensión, composición, propiedades electrónicas de la interfaz  $\text{Cu-ZnO}$ , a la capacidad de adsorción de los reactivos y a la transferencia de masa. Generalmente estos factores se pueden modificar según el método de preparación, el efecto del soporte y el efecto del promotor. En cuanto a este último, diversos autores han estudiado metales como Ba, Ga, Pd, Ce (4–7), demostrando una mejora del rendimiento catalítico. Esta

mejora está relacionada con el tamaño del metal, el cual se vuelve un factor determinante en la reactividad de los catalizadores soportados. Recientemente esta reducción del tamaño del metal se ha visto en los llamados catalizadores heterogéneos 'single atom catalyst (SACs)', los cuales presentan un bajo contenido molar. Los SACs son la manera más efectiva de usar cada átomo del metal, además generan una gran dispersión, lo que podría mejorar el rendimiento de la reacción de síntesis de metanol.

Para profundizar sobre los efectos de los bajos contenidos molares en la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ , en este trabajo se realizaron pruebas cinéticas sobre 7 muestras que contienen CuZn, CuSn y CuZnSn con razones molares de 0,2 y 0,01 a 8 bar de presión y a 4 temperaturas ( $220^\circ\text{C}$ ,  $240^\circ\text{C}$ ,  $260^\circ\text{C}$  y  $280^\circ\text{C}$ ). Con los resultados de velocidad de reacción obtenidos, se cuantificó la conversión de  $\text{CO}_2$ , la selectividad hacia metanol y la energía de activación aparente. Además, se realizaron análisis de caracterización, por XRD y  $\text{H}_2$ -TPR, para observar de qué manera el Zn y el Sn afectan las propiedades de los catalizadores sintetizados. Finalmente, se discutió sobre los métodos empleados para la síntesis de catalizadores y se realizaron propuestas para seguir estudiando y perfeccionando estos catalizadores.

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo general**

Estudiar el efecto del bajo contenido molar de los promotores Zn y Sn en catalizadores de cobre respecto a su actividad catalítica para la formación de metanol a partir de CO<sub>2</sub>.

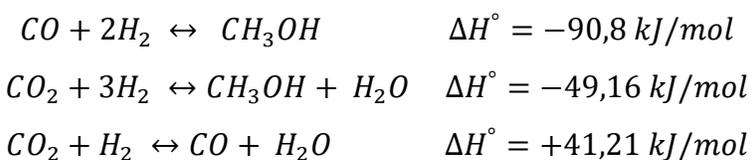
### **2.2 Objetivos específicos**

- Caracterizar las fases y la capacidad de reducción de los catalizadores sintetizados de cobre promovidos con Zn y Sn.
- Analizar y comparar el efecto de añadir contenidos molares de 0,01 y 0,2 para los metales Zn y Sn a los catalizadores de cobre, en la actividad, selectividad y conversión de la hidrogenación de CO<sub>2</sub>.

### 3. Marco teórico

#### 3.1 Síntesis de metanol

Hoy en día, el metanol se produce a escala industrial a partir del gas de síntesis, con una composición CO/H<sub>2</sub> llamada *metgas*. El *metgas* es predominantemente derivado del reformado de vapor de los combustibles fósiles (principalmente metano) y contiene una pequeña concentración de CO<sub>2</sub> (3% vol) (8). El catalizador heterogéneo mayormente utilizado en la actualidad es CuZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donde el Cu es la fase activa y ZnO es el promotor esencial para mejorar la actividad del sistema (9). Las 3 reacciones principales en la reacción del metanol son las siguientes:



Las primeras 2 reacciones corresponde a las hidrogenaciones de CO y CO<sub>2</sub> respectivamente, reacciones reversibles, altamente exotérmicas y que exhiben reducción de volumen. Debido a limitaciones cinéticas a bajas temperaturas, la reacción debe ser operada a moderadas temperaturas, entre 200 y 300 °C. Sin embargo, a altas temperaturas la hidrogenación del CO<sub>2</sub> tiende a formar CO debido a la tercera reacción llamada ‘Reverse Water Gas Shift (RWGS)’, esta reacción compite simultáneamente con las primeras 2 y es de carácter endotérmico (10). No obstante, se ha demostrado que en presencia de CO y CO<sub>2</sub> esta reacción es beneficiosa porque ocurre en la dirección contraria, produciendo así CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, los cuales se hidrogenan para producir CH<sub>3</sub>OH. Además, de que el CO en una alimentación CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> cumple el rol de mantener en un estado más reducido que el alcanzado solamente por H<sub>2</sub> (11). Estudios previos que describen la síntesis de metanol a partir de gas de síntesis, proponen que es más probable que el metanol se forme por la hidrogenación de CO<sub>2</sub> contenido en el gas de síntesis y, por lo tanto, los catalizadores y los pasos catalíticos en las superficies catalíticas son las mismas para la hidrogenación del gas de síntesis o del CO<sub>2</sub>. Sin embargo, las principales diferencias en la síntesis de metanol desde CO<sub>2</sub> puro o de gas de síntesis son derivadas de las diferencias en lo exotérmico de ambos procesos y de la alta producción de agua durante la síntesis desde CO<sub>2</sub>, lo cual desactiva prematuramente el catalizador (12). La

formación de metanol es un proceso altamente exotérmico. Por lo tanto, la prioridad principal para el diseño del reactor es la remoción del exceso de calor generado durante la reacción. Por lo que, el 'Boiling water reactor' es el reactor utilizado en plantas convencionales de metanol a partir de gas de síntesis, debido a que este reactor facilita la disipación de calor generado. En cambio, el control térmico dentro del reactor durante la síntesis de metanol a partir de  $\text{CO}_2$  es más fácil debido a los bajos perfiles de calor en el proceso. En este caso un reactor de simple refrigerado por tubo es suficiente para el control de temperatura en la síntesis de metanol desde  $\text{CO}_2$ , lo cual hace posible disminuir el costo y la eficiencia de la operación (13).

### **3.2 Catalizadores de cobre para la síntesis de metanol.**

En la industria de producción de metanol, entre los catalizadores más utilizados están los basados en cobre, debido a su viabilidad económica y a su factible producción. Los metales alcalinos son ampliamente utilizados como promotores debido a su basicidad. Bansode et al. investigo sistemáticamente el efecto promotor de potasio (K) y bario (Ba) sobre cobre para la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  (4). Tanto el K como Ba mejoran significativamente la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  en comparación con el catalizador no promovido. En cuanto a los catalizadores bimetálicos, la aleación Cu-Ni es conocida por ser activa para la síntesis de metanol a partir de la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  utilizando como soporte  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El catalizador Cu-Ni/ $\text{SiO}_2$  muestra una prometedora selectividad del 99,2% hacia la síntesis de metanol, demostrando como afecta la elección del soporte (14). Ban et al. examinó la influencia de varios elementos raros de la tierra en el desempeño del catalizador Cu/Zn/Zr para la síntesis de metanol. Lantano (La) y cerio (Ce) favorecen la producción de metanol, sin embargo, los catalizadores de cobre modificados con Neodimio (Nd) y praseodimio (Pr) exhibieron relativamente una baja actividad, incluso menor que el catalizador no modificado Cu/Zn/Zr (15).

Los catalizadores de Cu promovidos con Zinc (Zn) llaman la atención debido a su uso en términos comerciales. Existe un debate actual acerca de los sitios activos generados por la sinergia del Cu-Zn. Nakamura et al. en su trabajo estudiaron catalizadores de Cu/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y se constató que las aleaciones de CuZn en la superficie son propuestas como sitio activo (16). Sin embargo, según diversos autores hay mucha evidencia irrefutable acerca de la

inestabilidad de esta aleación durante la hidrogenación de CO<sub>2</sub> hacia metanol (17, 18) . Estos autores observaron la formación de ZnO por la oxidación de Zn desde la aleación de CuZn en la superficie. Por lo tanto, concluyeron que el estado de oxidación de los sitios activos depende del ambiente de la reacción y del contenido de Zn en el catalizador, siendo este último el más importante en la formación de los sitios de Cu-ZnO. Mas aun, Gomez et al. estudió el efecto de muy bajos contenidos de Zn en cobre para hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol, donde encontró que la adición de bajos contenidos como Zn/Cu = 0,01 aumenta la formación de metanol 20 veces comparadas con el catalizador que solo contiene cobre, destacando así la importancia de los átomos aislados de Zn en la catálisis de síntesis de metanol. En estos niveles bajos de Zn se identificaron aleaciones CuZn con una fuerte afinidad por la adsorción de CO. Mientras que cuando el contenido de Zn aumenta la aleación desaparece para dar lugar a cobre metálico formando en su mayoría Cu-ZnO (19).

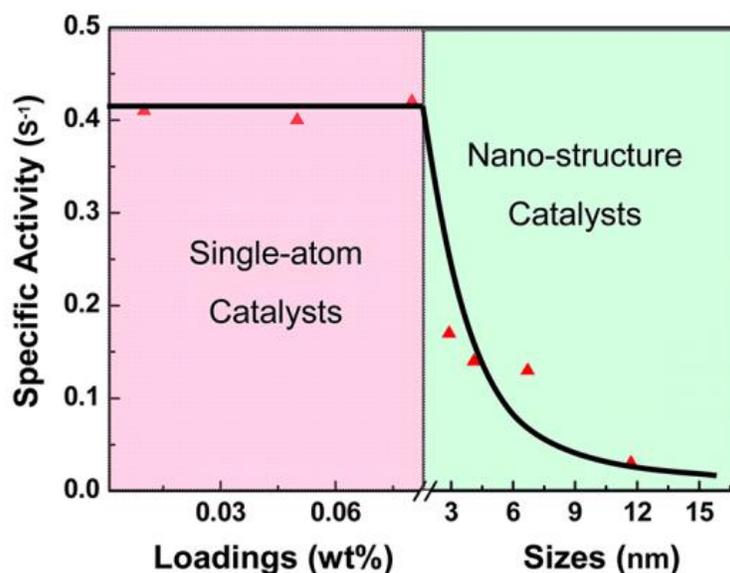
En relación con los catalizadores de cobre promovidos con estaño, no se ha reportado en la literatura la formación de CH<sub>3</sub>OH mediante hidrogenación de CO<sub>2</sub>, sin embargo, si se han presentado avances en reacciones como el electro reducción de CO<sub>2</sub>. Li et al. sintetizó un catalizador CuSn, el cual presentó una eficiente producción de formiato vía reducción catódica del CO<sub>2</sub> en simultaneo con la oxidación anódica de CH<sub>3</sub>OH. El Sn en la aleación CuSn no solamente mejoraban la adsorción de CO<sub>2</sub>, sino que también optimizaban la adsorción del intermediario \*OCHO en la producción del formiato (20). Zhang et al. a través de cálculos DFT demostró que pequeñas cantidades de Sn depositadas en el cobre juegan un importante rol en el electro reducción del CO<sub>2</sub>, disminuyendo la energía libre, y por lo tanto llevando a una alta actividad catalítica y selectividad hacia formiato y CO (21). Por otro lado, Merlo et al. sintetizó un catalizador PtSn para la hidrogenación selectiva de cinamaldehído, el cual mejoró la selectividad a medida que se aumentaba la cantidad de Sn, lo cual se asociaba a la formación de un nuevo sitio activo al añadir el Sn (22).

### **3.3 Catalizadores 'single atom' en la síntesis de metanol**

Recientemente se ha presenciado el potencial sucesor de los catalizadores convencionales basados en nanopartículas, los catalizadores heterogéneos 'single atoms'(SACs), los cuales permiten la máxima dispersión posible de los átomos de metal en la superficie del catalizador. Los SACs apuntan a mejorar la utilización del componente activo del metal (23). Los sitios

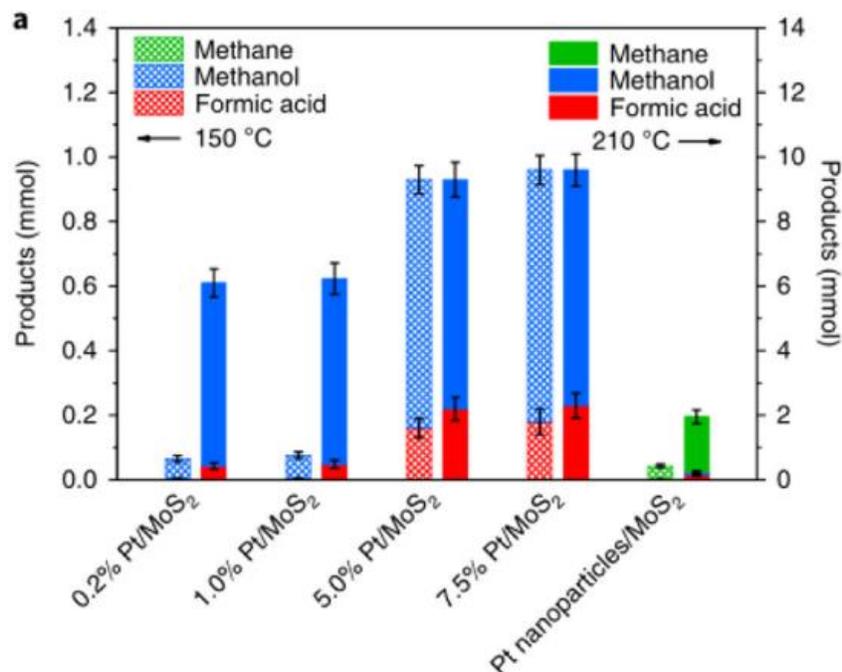
activos de los metales de los SACs usualmente tienen un bajo número de coordinación y sitios insaturados, lo cual exhibe una alta energía de superficie, por lo que el desempeño catalítico es superior a catalizadores de escala nano y sub-nano (24). Algunos experimentos han demostrado que se puede mejorar el desempeño catalítico en una variedad de reacciones heterogéneas. Una evaluación efectiva para la actividad catalítica de los SACs, es hacerlo a escala de la actividad específica por átomo. La Figura 3-1 muestra esquemáticamente el cambio de la actividad del catalizador con la carga o tamaño del metal. Cuando el ‘single atom’ es usado como sitio activo del catalizador, la actividad aumenta con un tamaño de partícula o carga reducida y se llega a un valor constante hasta que la dispersión atómica es alcanza (24).

Dentro de los ‘single atom’ existen los ‘single atom alloy’ (SAA) los cuales son elementos activos dispersados atómicamente en un metal huésped de mayor cantidad, el cual por su parte está soportado en un material inerte (25). De estos podemos destacar a los catalizadores de CuZn. Wu et al. dilucidó de manera teórica la vía catalítica para formar metanol entre los ‘single atom’ y los pequeños cluster de Zn en cobre, y encontró que antes de la oxidación de la superficie, el ‘single atom alloy’ de Zn/Cu es más activo que los pequeños cluster de Zn en cobre, sin embargo, oxidar esta superficie es muy difícil. En cambio, la fácil oxidación de los cluster de Zn en cobre hizo que este catalizador se hiciera mucho más activo que el ‘single atom alloy’ (26). De manera experimental Shi Qi et al. sintetizaron un ‘single atom alloy’ que contiene Sn y Zn en cobre el cual fue utilizado para la síntesis de dimetildiclorosilano, este catalizador exhibió una mayor actividad, selectividad y estabilidad comparado con el catalizador convencional de óxido de cobre con promotores en forma de nanopartículas (2).



**Figura 3-1.** Actividad específica como función de la carga del metal y tamaños de partícula. (23)

En cuanto a la síntesis de metanol mediante SACs, es posible diferenciar 2 grupos, ‘single atom’ basado en metales nobles y los no nobles. Según esto, los catalizadores de metales nobles son un excelente candidato para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas. Li et al. preparó un catalizador de Pt/MoS<sub>2</sub> y las imágenes HAADF/STEM muestran que los átomos de platino (Pt) están uniformemente distribuidos en el soporte. Como se muestra en la Figura 3-2, a 32 bar y una alimentación CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=3:1, el desempeño catalítico de Pt/MoS<sub>2</sub>, si bien a mayor carga de Pt se presenta una mayor conversión, la selectividad hacia metanol disminuye significativamente. Sin embargo, los ‘single atom’ de metales nobles tienen la desventaja de ser altamente costosos, con una baja capacidad de almacenamiento y estabilidad, lo cual limita su aplicación a gran escala (27)



**Figura 3-2.** Rendimiento catalítico de un catalizador Pt/MoS<sub>2</sub> para la hidrogenación de CO<sub>2</sub>. Comparación de los productos obtenidos utilizando átomos dispersos de Pt/MoS<sub>2</sub> con diferentes cargas de Pt y nanopartículas de pt sobre MoS<sub>2</sub>. (27)

En cuanto a los catalizadores de metales que no son nobles, destacan los basados en cobre, debido a su excelente actividad catalítica y eficiencia económica. Es generalmente aceptado que las especies de Cu actúan como el sitio activo y las propiedades del cobre como, Cu<sup>0</sup>/Cu<sup>+</sup>, tamaño de partícula y dispersión juegan un papel importante en el rendimiento catalítico, por lo que es esencial estudiar los catalizadores ‘single atom’ o de bajo contenido molar de cobre para entender la relación entre el rendimiento-estructura entre los catalizadores de cobre y la reacción, por lo que los SACs proporcionan un modelo ideal para identificar la especie activa. Zhao et al. sintetizó un catalizador Cu<sub>1</sub>/ZrO<sub>2</sub> con especies activadas de cobre aisladas (Cu<sub>1</sub>-O<sub>3</sub>) que uso para la hidrogenación selectiva de CO<sub>2</sub> a metanol a bajas temperaturas (28). Encontró que el ‘single atom’ de cobre aislado con las unidades de Cu<sub>1</sub>-O<sub>3</sub> son los sitios activos para la síntesis de metanol, mientras que los grupos de cobre o pequeñas nanopartículas son asociadas a la formación de CO. Wu et al. describió un modelo simplificado de ‘single atom’ de Cu soportados en ZnO para ilustrar la mejora que provoca las cantidades de agua para la síntesis de metanol a partir de CO<sub>2</sub>, lo cual es un avance para entender más los catalizadores de Cu/ZnO (29).

### 3.4 Mecanismo de reacción

Los catalizadores basados en cobre son los más utilizados en la síntesis de metanol. Actualmente estos catalizadores son soportados y promovidos en diferentes materiales, dentro los cuales se destaca Cu/ZnO, Cu/CeO<sub>2</sub> y Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub>. Para este tipo de catalizadores el cobre es la fase activa y el soporte, CeO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>, facilita la dispersión de esta fase. Durante la catálisis, el cobre es reducido para generar Cu<sup>0</sup> o Cu<sup>+</sup> como las especies dominantes y activas en el catalizador.

Para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> se han propuestos dos vías de reacción, la vía formación formiato y la vía formación carboxilo. Para los catalizadores soportados en cobre la hidrogenación de CO<sub>2</sub> para formar metanol ocurre vía formación formiato. Según cálculos DFT la producción comercial de metanol en catalizadores basados en cobre como el Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ocurre especialmente en el sitio Cu (111). Para este experimento se usó CO<sub>2</sub> y CO como reactivos para investigar el rol de cada componente en la reacción. El resultado mostró que la hidrogenación de CO<sub>2</sub> ocurre vía el camino del formiato, donde el paso cinéticamente relevante es la hidrogenación de la especie CH<sub>3</sub>O\*, como se puede observar en la línea azul de la Figura 3-3.

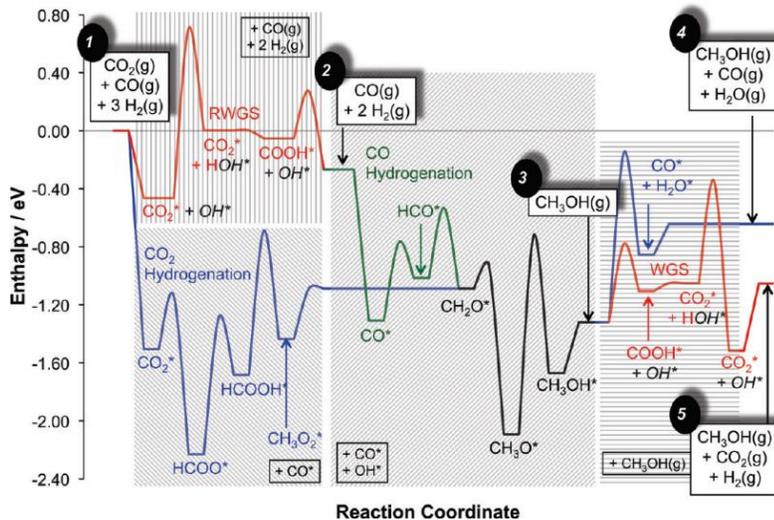


Figura 3-3. Energía potencial de superficie para la reacción de síntesis de metanol. (30)

### 3.5 Mediciones Cinéticas

#### 3.5.1 Energía de activación aparente

Según la ecuación de Arrhenius la energía de activación aparente se relaciona con la velocidad y la temperatura para una reacción química que tiene solo un paso elemental. No obstante, esta reacción no puede ser descrita por un solo paso elemental, por lo que se utiliza el término de energía de activación aparente. Este valor se estima gráficamente mediante la linealización de los datos de velocidad de reacción en escala logarítmica con el inverso de la temperatura, obteniendo así la ecuación de Arrhenius que se representa con la siguiente expresión.

$$\ln r = -\frac{E_{ap}}{RT} + \ln A \quad (1)$$

Donde  $E_{ap}$  corresponde a la energía de activación aparente en  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ,  $T$  es la temperatura en  $\text{K}$ ,  $A$  es el factor pre exponencial y  $R$  es la constante de los gases. Así estimando el valor de la pendiente y multiplicando por  $R$ , se obtiene el valor de la energía de activación aparente.

#### 3.5.2 Cercanía al equilibrio

La cercanía al equilibrio,  $\eta$ , es un parámetro que permite identificar que tan cerca está el avance de reacción alcanzar el equilibrio y se define según la siguiente expresión:

$$\eta = \frac{Q}{K_{eq}} \quad (2)$$

En la que  $Q$  corresponde al cociente de reacción que determina la cantidad relativa de productos y reactivos presentes en una reacción en cualquier estado distinto del equilibrio, dada por la siguiente expresión:

$$Q = \frac{[P_i]^{v_i}}{[P_j]^{v_j}} \quad (3)$$

Donde los exponentes  $v_i$  y  $v_j$  representan los coeficientes estequiométricos de los productos y reactivos respectivamente. Con esto, Wei & Iglesia, sugieren que la velocidad directa  $r_d$ , puede ser corregida mediante la siguiente expresión:

$$r_d = \frac{r_n}{1 - \eta} \quad (4)$$

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

### 3.5.3 Limitaciones de transporte

Es necesario comprobar si existe resistencia a la transferencia de materia intrapartícula en las mediciones de velocidad de reacción, dado que el transporte de masa puede dificultar la rapidez de la reacción dependiendo de que tan rápida es la difusión de los gases, para esto es conveniente evaluar la influencia de la difusión en los poros del catalizador (31). Para comprobar si esto ocurre se utiliza el criterio de Weisz-Prater ( $N_{W-P}$ ), el cual es un valor adimensional que compara la velocidad de reacción con la velocidad de transferencia de masa en los poros del catalizador, y se calcula como se ve en la ecuación 5. Si el valor de  $N_{W-P}$  es menor a 0,3, entonces las limitaciones de transferencia de masa son despreciables (32).

$$N_{W-P} = \frac{\mathfrak{R} R_p^2}{C_s D_{eff}} \quad (5)$$

Donde  $\mathfrak{R}$  corresponde a la velocidad de reacción observada por unidad de volumen,  $R_p$  es el radio de poro del catalizador,  $C_s$  y  $D_{eff}$  son la concentración del reactivo externa de la partícula y la difusividad efectiva respectivamente, que son calculadas en el Anexo 9.1

### 3.5.4 Criterio de Mears

La transferencia de calor es un parámetro importante por considerar, debido a que se puede presentar una distribución poco homogénea de la temperatura del lecho, lo que conlleva muestras no representativas del comportamiento real del catalizador. Para asegurar que no existen limitaciones de transporte asociadas a la transferencia de calor externas, se aplica el criterio de Mears, el cual se ilustra en la ecuación 6.

$$\left| \frac{-\Delta H_{rx} r_{obs} R_p E_a}{h_f T_b^2 R} \right| < 0,15 \quad (6)$$

Aquí,  $h_f$  es el coeficiente de transferencia de calor externo al pellet catalítico y se estima a partir de la siguiente correlación para el numero de Nusselt,

$$Nu = \frac{d_p h_f}{k} = 2 + 0,6 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \quad (7)$$

Donde  $k$  corresponde a la conductividad térmica de la mezcla gaseosa,  $Re$  es el número de Reynolds y  $Pr$  corresponde al número de Prandtl, los cuales se definen en las ecuaciones 8 y (9), respectivamente.

$$Re = \frac{\rho_f \cdot u \cdot d_p}{\mu_f} \quad (8)$$

$$Pr = \frac{C_p \mu}{k} \quad (9)$$

### 3.5.5 Conversión y selectividad

Para poder analizar el rendimiento de los catalizadores, existen diferentes parámetros como la conversión y la selectividad, las cuales ofrecen información importante acerca del progreso de la reacción. La conversión  $X_A$  de un reactivo A, es el número de moles de A que han reaccionado por moles de A alimentados al sistema, es decir:

$$X_A = \frac{\text{moles de A reaccionados}}{\text{Moles de A alimentados}} \quad (10)$$

En este caso, para la síntesis de metanol a partir de  $CO_2$ , dado que una de las reacciones exhibe contracción de volumen, el flujo molar total es menor a la salida del reactor y este se puede relacionar con el de alimentación con la siguiente expresión:

$$\dot{n}_{out} = \frac{\dot{n}_{in}}{1 + 2y_{CH_3OH,out}} \quad (11)$$

Así, la expresión para la conversión de  $CO_2$  será:

$$X_{CO_2} = \frac{y_{CO,out} + y_{CH_3OH,out}}{(1 + 2y_{CH_3OH}) \cdot y_{CO,in}} \quad (12)$$

Ahora, la selectividad, se utiliza para describir las velocidades relativas de 2 o más reacciones que compiten sobre un mismo catalizador. Esta competencia puede ocurrir entre diferentes reactantes o a partir de un único reactivo participando en 2 o más reacciones. De este modo, es posible conocer qué reacción se ve más favorecida con respecto a las otras para la formación del producto deseado. Siguiendo esta misma idea, la selectividad instantánea se define en este trabajo como la razón entre la velocidad de la especie  $i$  y la suma de las velocidades de todas las especies producidas, según la ecuación 13.

$$S_i = \frac{r_i}{\sum_i r_i} \quad (13)$$

Para este trabajo en específico, las reacciones que ocurren en paralelo son la formación de metanol a partir de la hidrogenación de CO<sub>2</sub> y también la producción de CO por medio de la RWGS. De esta forma, conociendo las velocidades de formación del metanol y del CO, se puede estimar la selectividad hacia el metanol.

### 3.5.6 Turnover Frequency (TOF)

La turnover frequency (TOF) es la velocidad de reacción expresada por sitio activo y se calcula mediante la siguiente expresión.

$$\text{TOF}_p = \frac{r_p M}{D_{\text{Cu}} F} \quad (14)$$

Donde  $r_p$  ( $\mu\text{mol s}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) es la velocidad total de formación de metanol o CO, M es el peso molecular del metanol o CO, F es la fracción másica del Cu en el catalizador y  $D_{\text{Cu}}$  es la dispersión del Cu.

## 4. Materiales y métodos

### 4.1 Preparación de catalizadores

Los catalizadores fueron sintetizados por impregnación húmeda. El soporte utilizado fue SiO<sub>2</sub> (Saint-Gobain NorPro) seleccionado porque no participa en la reacción. Los catalizadores de CuZn/SiO<sub>2</sub> CuSn/SiO<sub>2</sub> fueron preparados en solución acuosa de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> x 3H<sub>2</sub>O (Merck), Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> x 6H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich) y SnCl<sub>2</sub> x 2H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich) respectivamente. Se mantuvo constante la masa del soporte en 5 g y la concentración de cobre en 10 wt. % para todas las muestras. Así, solo se modificó el contenido de Zn y Sn de tal forma que la relación molar Zn/(Cu+Zn) resultara 0,01 y 0,2 para estudiar el efecto de bajas y altas concentraciones de Zn y Sn en el catalizador de cobre, en cuanto al catalizador ZnSnCu/SiO<sub>2</sub> la relación molar corresponde a (Zn+Sn)/(Cu+Zn+Sn) manteniendo los mismos valores de 0,01 y 0,2. Finalmente, se utilizó trietanolamina (TEA) como aditivo orgánico para para la preparación de los catalizadores, en una relación molar con el contenido de cobre igual a 1:2 (Cu:TEA). La nomenclatura utilizada para identificar el catalizador

promovido fue CuY (X), donde Y representa al promotor y X a la razón molar nombrada anteriormente.

En un vaso precipitado los precursores se diluyeron en 100 ml de agua destilada manteniendo las proporciones molares indicadas anteriormente, luego de agitar se agregó el volumen correspondiente de TEA y por último se añadió el soporte SiO<sub>2</sub>. La impregnación húmeda se llevó a cabo en un agitador a 20 °C durante 1 hora. Posteriormente, el agua se eliminó de la mezcla mediante evaporación en un rotavapor conectado a una bomba de vacío y un sistema de destilación, con temperatura de vapor de 80 °C. La mezcla obtenida fue una pasta húmeda que se dejó secar en una estufa a 105°C durante 24 horas. Luego las muestras fueron calcinadas con aire estático durante 1 hora a 275 °C, con una rampa de calentamiento de 5°C min<sup>-1</sup> en una mufla Thermo Scientific LINDBERG/BLUE M para eliminar los nitratos. Con el fin de asegurar una calcinación homogénea, se dividió la muestra en 2 crisoles introducidos en simultáneo a la mufla. Finalmente, todas las muestras fueron reducidas mediante una corriente de 50 mL min<sup>-1</sup> H<sub>2</sub> durante 3 horas a 400 °C con una rampa de calentamiento de 5°C min<sup>-1</sup> y luego con una corriente de N<sub>2</sub> con un flujo de 50 mL min<sup>-1</sup>. Para lograr el tamaño de partícula requerido por el reactor de reducción, todas las muestras fueron tamizadas para un tamaño de partícula entre 106 y 380 μm.

## **4.2 Caracterización de catalizadores**

### **4.2.1 Reducción con temperatura programada (H<sub>2</sub>-TPR)**

La reducción de temperatura programada (H<sub>2</sub>-TPR) es una técnica que permite determinar las diferentes especies de óxidos presentes en la superficie del catalizador, su grado de reducción y la fuerza de interacción entre el metal y el soporte. Esto se logra porque el catalizador se coloca en contacto con una atmósfera reductora mientras se aumenta la temperatura del sistema de manera lineal. En un gráfico de H<sub>2</sub>-TPR, el área bajo la curva representa el consumo total del agente reductor utilizado, comúnmente expresado en moles de gas por mol de metal (33).

Los experimentos fueron llevados a cabo en el equipo Quantchrome ChemBET Pulsar TPR/TPD para los cuales se utilizaron muestras tamizadas (106-380 μm) que fueron colocadas en un reactor tubular. Primero se calentó hasta 120 °C durante 10 minutos con Argón para eliminar la húmedas e impurezas presentes. Luego se enfría a temperatura

ambiente y finalmente calentar con una mezcla de Ar/H<sub>2</sub> hasta 400°C con una rampa de calentamiento de 5°C min<sup>-1</sup>.

Para calcular la cantidad de hidrogeno consumido, se realizó una calibración con CuO (Anexo 9.2) haciendo H<sub>2</sub>-TPR a muestras con distinto peso. De aquí se obtiene una relación entre el área y los moles de H<sub>2</sub> consumidos utilizable para las otras muestras. Una vez calculada la cantidad de H<sub>2</sub> consumido, se puede obtener la cantidad de moles de cobre reducidos y con esto la relación de moles de hidrogeno consumido por mol de cobre (n<sub>H2</sub>/n<sub>Cu</sub>), siguiendo la siguiente reacción de reducción.



#### 4.2.2 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es utilizada para estudiar la estructura cristalina del catalizador. Se puede identificar los componentes de la estructura cristalina, obtener aproximaciones del tamaño de partícula del catalizador y de las distintas fases formadas (34).

Las muestras fueron enviadas al Instituto de Geología Económica aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción donde a través del equipo de difracción de rayos X D4 ENDEAVOR se obtuvieron los difractogramas, con un rango de medición de 5° a 70° y una velocidad de barrido de 0,02° s<sup>-1</sup>.

El cálculo del diámetro medio de los cristales se obtuvo a través de la ecuación de Scherrer (34).

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (15)$$

Siendo L el tamaño medio de los cristales,  $\lambda$  la longitud de onda de radiación (0,154 nm),  $\beta$  corresponde al ancho del pico asociado con el cristal y  $\theta$  la posición angular del pico en el difractograma. Por otro lado, K corresponde al factor de forma que puede ser igual a 1 o 0,94 dependiendo de la forma de medición del ancho de los picos.

#### 4.3 Prueba de actividad

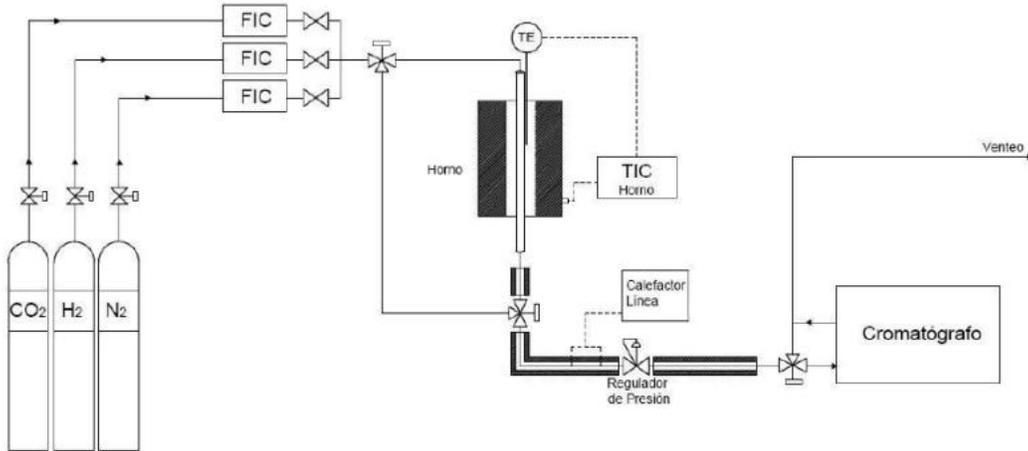
Antes de comenzar con las mediciones cinéticas de las muestras, se cargó el reactor tubular de acero inoxidable con 200 mg de catalizador, previamente tamizadas (106-380  $\mu\text{m}$ ) y

reducidas. Posteriormente se instaló el reactor en el interior de un horno con control de temperatura, la cual fue medida mediante una termocupla en el centro del reactor.

Con el reactor instalado, se verificó la no existencia de fugas en las conexiones del sistema utilizando un ‘backpressure regulator’, para esto se realizó una prueba presión. Esta prueba consistió en pasar un flujo de 50 mL min<sup>-1</sup> mientras se aumenta la presión de 2 en 2 bar hasta llegar a 7 barg. Si no hay variaciones en el medidor de presión del sistema y el regulador, se despresuriza para continuar con el siguiente paso. El último paso antes de iniciar la reacción fue una reducción *in situ* del catalizador a 300 °C, con una rampa de calentamiento de 5°C min<sup>-1</sup> y un flujo de 40 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> a presión atmosférica, la cual se mantuvo por 1 hora. Para comenzar la prueba de actividad de la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> sobre cada muestra presente en la Tabla 4-1, se modificó el flujo de H<sub>2</sub> y se abrió la válvula de CO<sub>2</sub> para que estos entren a razón de 3:1 respectivamente, con 15 mL min<sup>-1</sup> H<sub>2</sub> y 5 mL min<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub> regulados por controladores de flujo masico (Kofloc 8500) y se vuelve a presurizar hasta 7 barg. Un Esquema se muestra en la Figura 4-1.

**Tabla 4-1.** Catalizadores utilizados en la reacción.

Muestra	<b>Zn y/o Sn</b> <b>Zn y/o Sn + Cu</b>	Cu wt. %
Cu/SiO <sub>2</sub>	0	5
CuZn-0,01	0,01	5
CuZn-0,2	0,2	5
CuSn-0,01	0,01	5
CuSn-0,2	0,2	5
CuZnSn-0,01	0,01	5
CuZnSn-0,2	0,2	5



**Figura 4-1.** Sistema experimental para la síntesis de metanol. (7)

El controlador de temperatura se configuró para realizar mediciones a 4 temperaturas distintas: 280°C, 260°C, 240°C y 220°C, manteniéndolas durante 4 horas cada una con el propósito de asegurar el estado estacionario en las mediciones, para luego volver a 280°C y mantener por 4 horas para ver si el catalizador se desactiva. El flujo de descarga compuesto por metanol, monóxido de carbono y metano se dirige a un cromatógrafo de gases SRI 8610C, equipado con detectores TCD, FID y FID con metanador, capaz de registrar mediciones cada 28 minutos para su posterior análisis.

#### 4.4 Tratamiento de datos

Una vez finalizada la reacción, se obtuvieron las mediciones que realizó el cromatógrafo de gases, se calcularon las velocidades de formación de los productos utilizando la siguiente ecuación y con la suposición que el reactor donde se realizaron los experimentos opera en régimen diferencial:

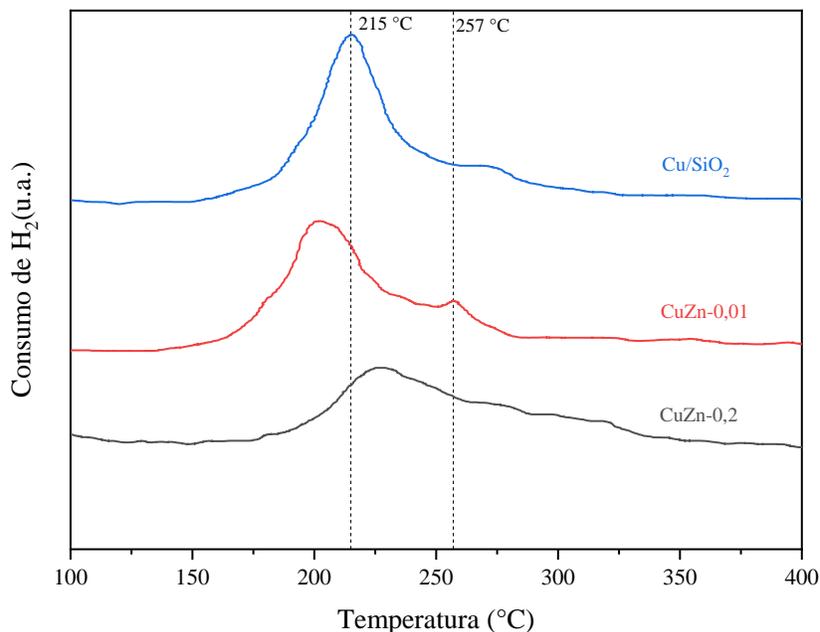
$$r_i = \frac{\dot{n}_{in}}{(1 + 2y_{MeOH}) \cdot m_{cat}} \cdot y_{i,out} \quad (16)$$

Con  $\dot{n}_{in}$  igual al flujo molar total inicial obtenido en condiciones estándar, considerando un total de 20 mL/min para el flujo volumétrico total,  $y_{MeOH}$  es la fracción molar del metanol a la salida,  $m_{cat}$  es la masa del catalizador utilizada y  $y_{i,out}$  es la fracción molar a la salida del reactor para cada especie.

## 5. Resultados y discusión

### 5.1 Caracterización de catalizadores

#### 5.1.1 Reducción de temperatura programada (H<sub>2</sub>-TPR)

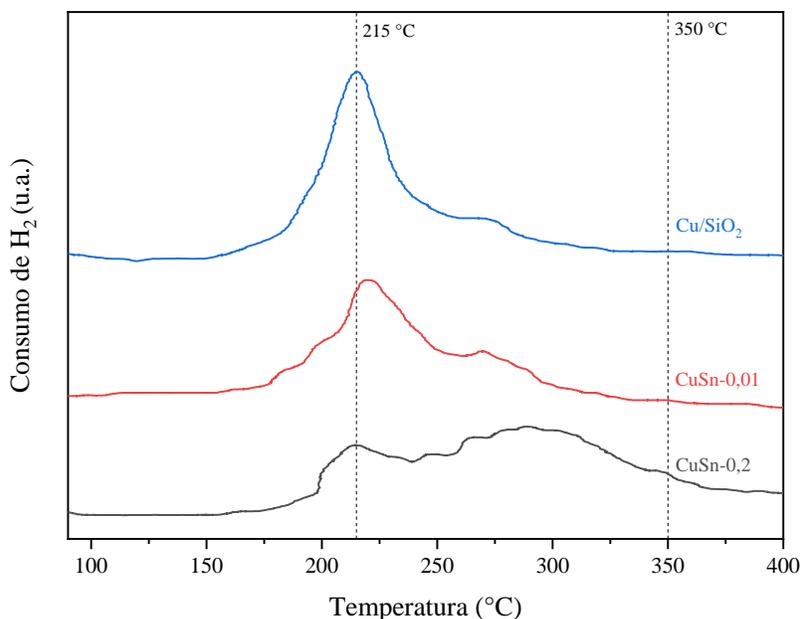


**Figura 5-1.** Perfil de H<sub>2</sub>-TPR para catalizadores de Cu y CuZn. Condiciones: 30mL/min de 10% H<sub>2</sub>/Ar, 5°C/min.

La Figura 5-1 presenta los perfiles de H<sub>2</sub>-TPR para los catalizadores CuZn y Cu sin promover. Para el catalizador de CuZn-0,01 se observa la formación de 2 peaks bien definidos, uno mayor a 200°C y el menor a 257 °C. El primer peak se relaciona con la reducción de las especies CuO en un paso, Cu(II) a Cu(0), y ocurre a una menor temperatura respecto al catalizador no promovido, por lo que existe una mayor facilidad de la reducción del cobre. El segundo peak está relacionado a la reducción especies de CuO que tienen una fuerte interacción con los otros óxidos, como ZnO y SiO<sub>2</sub>.

La presencia del óxido de zinc en las interfases Cu-ZnO y Cu-CuO-ZnO puede presentar un doble rol, el primero de ellos es influir en la activación del hidrógeno, de modo que ya no se forman 2 peaks de TPR, sino que solamente 1. Como segundo rol, el ZnO impide la sinterización de los cristalitos de cobre, lo que afecta a la cantidad de hidrógeno consumido. Este doble rol se observó en el catalizador con mayor cantidad de Zn (35). Además, el peak de reducción se desplazó levemente a temperaturas más altas, lo cual indica una clara disminución en la facilidad de reducción del CuO al aumentar el contenido de zinc. Existen

dos posibles razones que podrían explicar este aumento de la temperatura de reducción de los óxidos de cobre promovidos, por un lado, la formación de partículas de óxido de cobre de mayor tamaño (36, 37), y, por otro lado, una menor interacción de las partículas de óxido de cobre con los otros óxidos metálicos (37). Ahora, si bien el Zn genera un aumento en la temperatura del peak, se ve claramente que la intensidad del peak en el catalizador no promovido es mayor que en aquellos que tienen Zn.

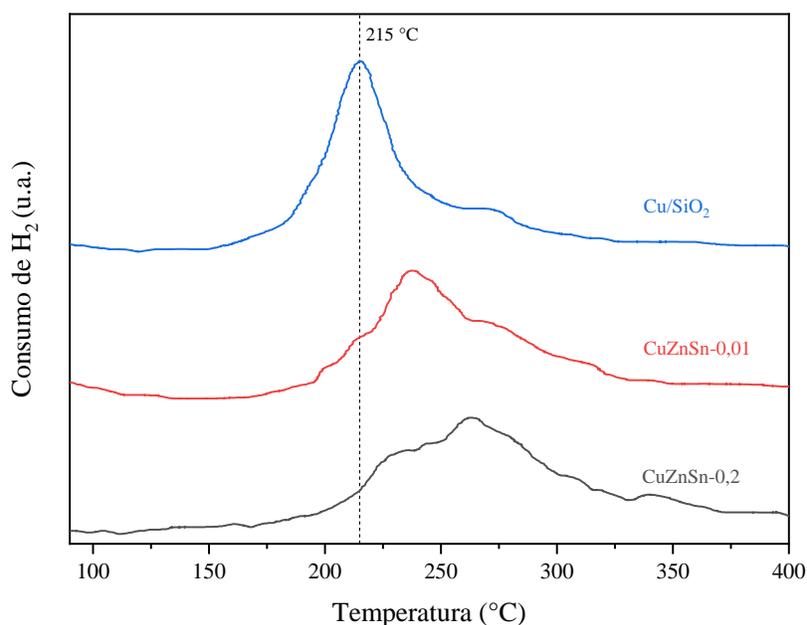


**Figura 5-2.** Perfil de H<sub>2</sub>-TPR para catalizadores de CuSn. Condiciones: 30mL/min de 10% H<sub>2</sub>/Ar, 5°C/min.

En la Figura 5-2, se presentan los gráficos de H<sub>2</sub>-TPR para los catalizadores de CuSn se puede observar que, al añadir pocas cantidades de estaño al catalizador, el peak de reducción se desplaza ligeramente hacia la derecha, este efecto se ha visto en otros catalizadores de platino (38). Esto porque el Sn altera la estructura cristalina y las propiedades fisicoquímicas del CuO, promoviendo la presencia de vacancias de oxígeno. La presencia de estas vacancias de oxígeno afecta el comportamiento de la reducción del CuO, desplazando el peak a mayores temperaturas (39). Para el catalizador con la carga más alta de estaño se puede observar que existen 3 peaks, el de más baja temperatura a 215 °C se atribuye a la reducción del CuO al igual que en los otros gráficos, sin embargo, en este caso la intensidad del peak es más baja, esto señala que añadir más estaño al catalizador provoca un menor consumo de hidrógeno. Esto podría ocurrir por una posible deposición de las partículas del estaño en la superficie del cobre, lo que puede resultar en la formación de una nueva fase que puede ser una aleación

o un óxido (40). Esta nueva fase exhibe diferentes estados electrónicos y características estructurales comparadas con el CuO, alterando la distribución de las cargas en superficie y las propiedades de reducción del Cu (40). El peak que se presenta en el medio, el cual es ancho, se debe a la reducción de la interacción Cu-O-Sn. Se especula que a mayores cantidades de estaño habrá un mayor número de interacciones bimetalicas por lo que cada vez la cantidad de hidrógeno consumido por el cobre será menor. En cuanto al peak que se presenta a los 350°C se ha encontrado en la literatura que corresponde a la reducción de SnO<sub>2</sub>.(41)

Por último, con respecto a los catalizadores que contienen los 3 metales (Figura 5-3), también se observa el desplazamiento del peak de reducción del Cu a mayor temperatura y la formación de un pequeño peak a los 350 °C. Además, se observa que en el catalizador CuZnSn-0,01 no hay 2 peaks bien definidos como ocurre en aquel catalizador que sólo contiene Zn.



**Figura 5-3.** Perfil de H<sub>2</sub>-TPR para catalizadores de CuZnSn. Condiciones: 30mL/min de 10% H<sub>2</sub>/Ar, 5°C/min.

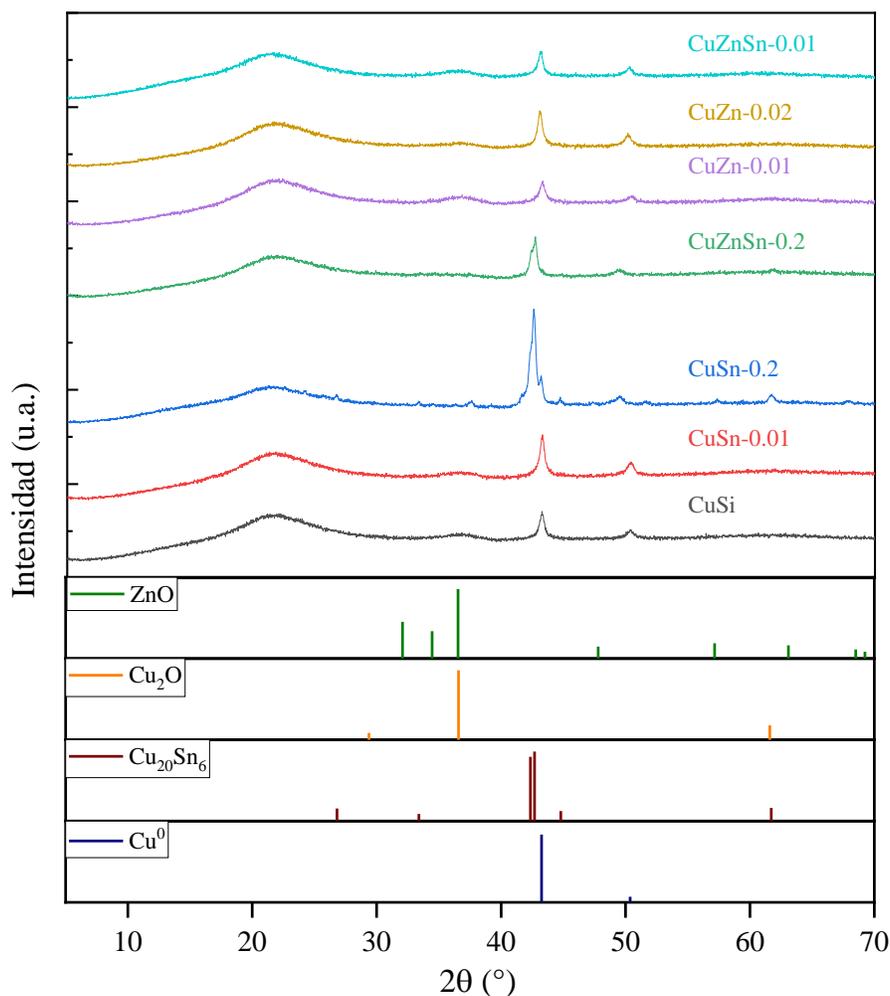
**Tabla 5-1.** Razones molares de consumo de H<sub>2</sub> sobre carga de Cu.

Muestra	Masa (g)	n <sub>H2</sub> /n <sub>Cu</sub>
Cu/SiO <sub>2</sub>	0,0501	1
CuZn-0,01	0,0503	0,70
CuZn-0,2	0,0506	0,81
CuSn-0,01	0,0506	0,64
CuSn-0,2	0,0503	0,49
CuZnSn-0,01	0,0504	0,66
CuZnSn-0,2	0,0503	0,61

n<sub>H2</sub>/n<sub>Cu</sub>.: Moles de H<sub>2</sub> consumidos/ mol de Cu cargado

En la Tabla 5-1 se muestran las razones molares de consumo de H<sub>2</sub> de cada catalizador. Solamente la muestra no promovida por Zn o Sn mostró una razón molar n<sub>H2</sub>/n<sub>Cu</sub> de 1. Las demás muestras no alcanzaron el valor de 1, lo que indica que la reducción del cobre no fue completa. También es posible destacar que aquellas muestras que contienen una mayor cantidad de Sn presentan razones molares de consumo de H<sub>2</sub> más bajas, dado que, al agregar estaño a los catalizadores, este suprime la reducción del CuO. Sumado a esto, la cantidad de cobre que se redujo es menor en los catalizadores que contienen Zn en comparación con aquel que solo tiene cobre.

### 5.1.2 Análisis por XRD



**Figura 5-4.** Difractogramas para los catalizadores de CuZn,CuSn y CuZnSn para las diferentes composiciones molares. Referencias estándares obtenidas de la base de datos COD: Cu (9013014), Cu<sub>2</sub>O (1000063), ZnO (1011258) y Cu<sub>20</sub>Sn<sub>6</sub> (2106488).

Las fases cristalinas de los catalizadores fueron identificadas por análisis XRD en la Figura 5-4. Los difractogramas corresponden al análisis de cada una de las muestras calcinadas, reducidas y post-reacción. En el catalizador no promovido es posible observar 3 diferentes peaks, dos de ellos corresponden al Cu metálico en  $2\theta$  igual a  $43,3^\circ$  que presenta al plano (111) y en  $2\theta$   $50,5^\circ$  el plano (200) y por último, un lomo ubicado aproximadamente a los  $2\theta$  igual  $20^\circ$  que corresponde con SiO<sub>2</sub> amorfa. Estos mismos peaks son observados en todos los demás catalizadores, sin embargo, en los catalizadores con mayor carga de estaño (CuZnSn-0,2 y CuSn-0,2) se observa una mayor cantidad de peaks. Por un lado, es posible

observar 2 peaks de alta intensidad en  $2\theta$  42,3° y  $2\theta$  42,6° que corresponden a las fases de la aleación  $\text{Cu}_{20}\text{Sn}_6$  hexagonal en sus planos (113) y (300) respectivamente y otros 2 peaks más pequeños en  $2\theta$  44,6° y  $2\theta$  61,6° que también corresponden a la aleación mencionada anteriormente, pero en sus planos (203) y (223). Por otro lado, no se observan peaks relacionados a  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CuO}$  ni a Sn metálico (Anexo 9.5), posiblemente porque todo el estaño que fue agregado al catalizador forma una aleación con el cobre.

En los catalizadores promovidos con Zn, no se detectaron peaks referentes al  $\text{ZnO}$ , probablemente por el bajo contenido de Zn (entre 0,1% y 2,5%) en los catalizadores y su alta dispersión.  $\text{Cu}^0$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$  fueron detectados en todos los catalizadores, lo que sugiere que las muestras podrían haber estado oxidadas parcial o superficialmente con aire una vez que se hizo la reducción *ex situ*.

Haciendo uso del software HighScorePlus, se identificaron y cuantificaron las fases presentes en cada patrón, con lo que se pudo reafirmar lo mencionado anteriormente con respecto a los peaks encontrados de las fases de Cu y la aleación  $\text{Cu}_{20}\text{Sn}_6$ . Sumado a esto, se obtuvo el ancho de los peaks más pronunciados, donde en todos los catalizadores corresponde al Cu en  $2\theta$  43,3° a excepción del catalizador CuSn-0,2, en el cual su peak más pronunciado corresponde a la aleación  $\text{Cu}_{20}\text{Sn}_6$ . En la Tabla 5-2 se encuentran los resultados obtenidos.

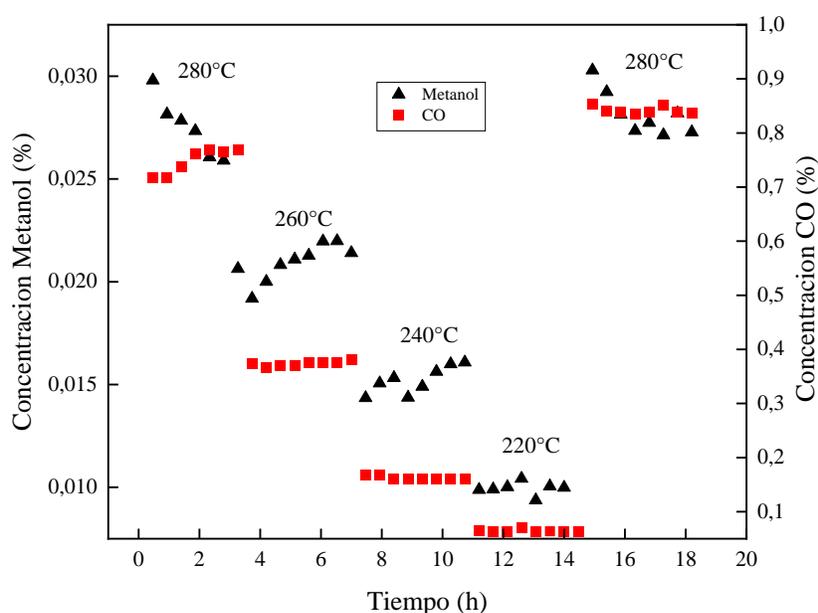
**Tabla 5-2.** Diámetro medio de partículas y dispersión de cobre superficial determinados por XRD.

Catalizador	Tamaño de partícula de Cu [nm]	Dispersión [%]
Cu/SiO <sub>2</sub>	21	4,8
CuZn-0,01	16	6,3
CuZn-0,2	15	6,5
CuSn-0,01	20	5,0
CuSn-0,2	24	4,2
CuZnSn-0,01	17	5,8
CuZnSn-0,2	19	5,2

De la tabla posible observar que los cambios en los valores son pequeños por lo que no se consideran cambios significativos.

## 5.2 Mediciones Cinéticas

Después de colocar a prueba cada muestra bajo las condiciones de reacción especificadas, se aseguró el estado estacionario para las 2 reacciones (Ver Figura 5-6 y Anexo 9.2) y con esto se calculó la velocidad neta con el promedio de los datos de las últimas 2 horas de operación para cada temperatura.

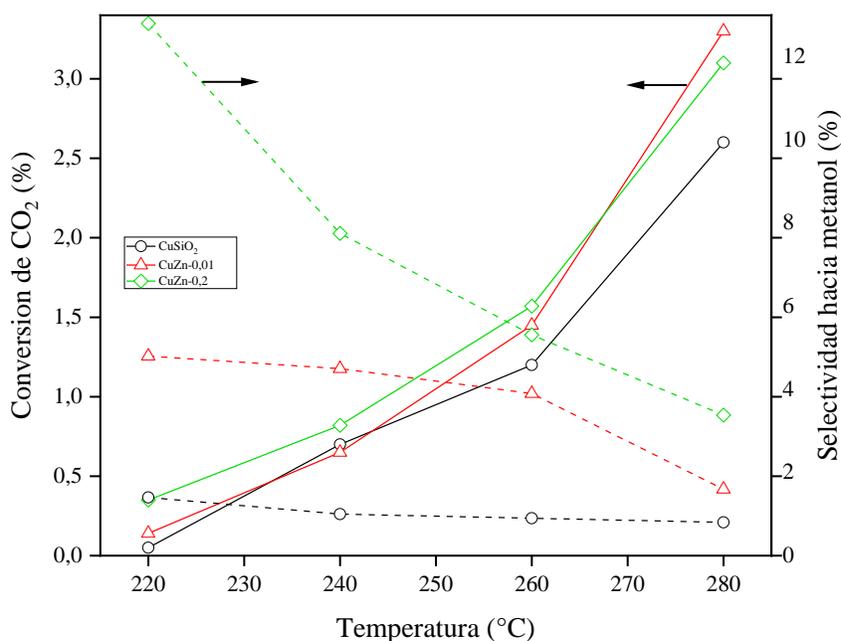


**Figura 5-5.** Velocidades de reacción de metanol y CO en función del tiempo para CuZn-0,2. Condiciones de reacción: P= 8 bar, 20mL/min, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3/1.

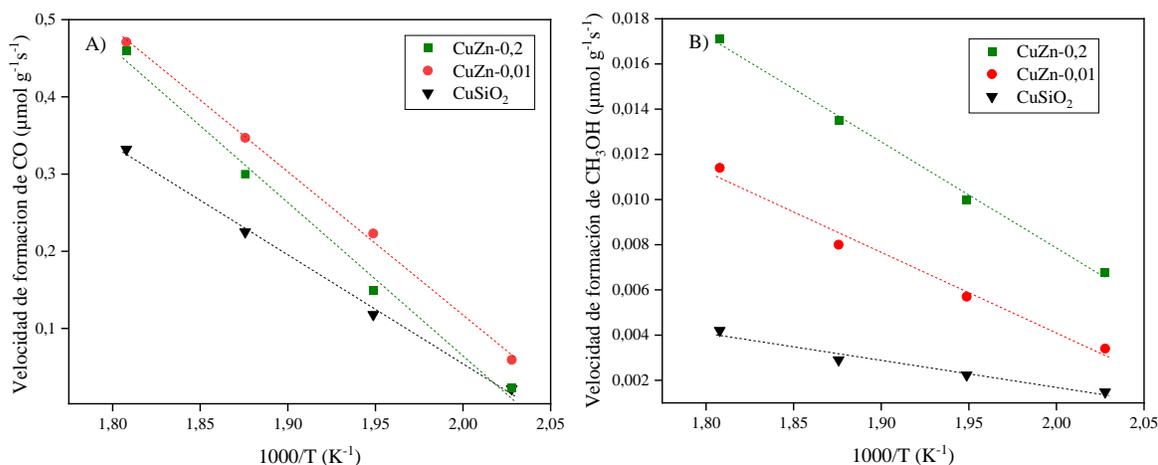
Se midió la conversión de CO<sub>2</sub> y selectividad hacia metanol para cada catalizador a 4 temperaturas distintas, desde 220°C a 280°C y a 8 barg, manteniendo cada temperatura por 4 horas para asegurar el estado estacionario. Los resultados se presentan en la Figura 5-5. Para los catalizadores de cobre que son promovidos solamente con Zn se observa que el catalizador con mayor cantidad de Zn y el catalizador no promovido obtienen mayores conversiones con respecto al catalizador con bajo contenido de Zn, sin embargo, a la temperatura más alta de reacción el catalizador CuZn-0,01 alcanza un valor de un 3,3% el cual es mayor que los catalizadores CuZn-0,2 y Cu/SiO<sub>2</sub>, que alcanzan conversiones de un 3,1% y un 2,6% respectivamente. En cuanto a la selectividad hacia metanol, es posible notar

que, a mayor carga de Zn, la selectividad es mayor, donde el catalizador CuZn-0,2 obtiene valores de 3,38% y 12,8% de selectividad en el rango de 280°C-220°C, mientras que para el catalizador de bajo contenido molar y el no promovido, se obtienen selectividades de 0,8% y 1,6 a los 280°C. Notar que la disminución en la selectividad hacia metanol a medida que aumenta la temperatura es menor para el catalizador de bajo contenido. A partir de esto, es posible concluir que el Zn tiene un efecto positivo en los catalizadores de cobre.

En aquellos catalizadores que solo contienen Sn o un contenido más elevado de Sn no se forma CO y tampoco se forma CH<sub>3</sub>OH. En cuanto a estos últimos, se sugiere que esta importante observación se debe, según los análisis por XRD, al bloqueo de los sitios activos del catalizador, mediante la formación de una aleación con el promotor Sn (Cu<sub>20</sub>Sn<sub>6</sub>), la cual, según este estudio cinético, no sería activa para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> hacia metanol. Además, se especula que el precursor utilizado para Sn, SnCl<sub>2</sub> x 2H<sub>2</sub>O, afecta en los resultados cinéticos de este estudio, ya que el cloro contamina los sitios activos, bloqueándolos o modificándolos (42). También se pueden formar compuestos clorados con cobre, los cuales tienen un punto de fusión muy bajo y una alta movilidad superficial, lo que se traduce en que incluso con pequeñas cantidades estos compuestos son suficientes para acelerar la sinterización del cobre (42).



**Figura 5-6.** Conversión de CO<sub>2</sub> y selectividad hacia metanol en función de la temperatura. Condiciones de reacción: P= 8 bar, 20mL/min, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3/1.



**Figura 5-7.** Velocidades de reacción de A) CO y B) metanol. Condiciones de reacción= 8 bar, 20mL/min, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3/1

Con los resultados obtenidos se realizaron gráficos tipo Arrhenius, los cuales se pueden ver en las Figuras 5-7 A) y 5-7 B) para la velocidad de formación de CO y CH<sub>3</sub>OH respectivamente. De estas figuras, se puede notar que, a medida que aumenta la temperatura la velocidad de formación de ambas especies aumenta, notándose cambios más pronunciados para la velocidad de formación de CO, lo que es consistente con la mayor energía de activación de esta reacción (Tabla 5-3).

Con respecto a los catalizadores que contienen Zn y/o Sn, como se mencionó anteriormente, dos de los seis catalizadores de cobre a los que se les añadió un metal formaron metanol, aquellos que solo contenían Zn. En cuanto a estos últimos catalizadores se evidencia un claro aumento en la velocidad de formación de metanol en el catalizador CuZn-0,2, con valores de 0,0068 a 0,017  $\mu\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$  en el rango de temperatura de 220 a 280 °C, por otro lado, el catalizador CuZn-0,01, si bien tiene mayores velocidades de formación que el catalizador no promovido, no supera a aquel catalizador con mayor contenido de Zn, lo cual concuerda con el comportamiento mostrado por estos catalizadores en la selectividad hacia metanol. Además, se evidencia el efecto esperado a partir del análisis H<sub>2</sub>-TPR, sobre una mejor actividad por parte de las muestras con un mayor consumo de H<sub>2</sub>. Esto se podría explicar debido a la teoría del mecanismo de doble sitio para la producción de metanol, donde la adsorción disociativa de la molécula de hidrógeno es producida en los sitios de ZnO mientras

que el CO<sub>2</sub> es adsorbido en los sitios activos del cobre (43). Por lo tanto, el mecanismo es favorecido cuando hay más sitios activos juntos. Esto está relacionado con una fuerte interacción metal-soporte entre Cu y ZnO, lo que conlleva a un mayor enriquecimiento de Zn en la superficie del cobre bajo condiciones de reducción (44).

Ahora, con respecto a los catalizadores que contienen Sn, este elemento no promueve la reacción y no produce CO ni CH<sub>3</sub>OH. La no formación de los productos podría deberse según lo dicho por Paredes-Nunez et al., donde se prepara un catalizador de cobalto y estaño y a medida que se aumenta el contenido de Sn se reduce la cantidad de hidrógeno adsorbido, siendo casi nulo para la mayor carga de Sn. Esto indica que los sitios requeridos para la adsorción de hidrógeno fueron envenenados por el estaño (45). Según el estudio mencionado anteriormente el estaño exhibe una baja tensión superficial (675 MJ/m<sup>2</sup>) comparado con el del cobalto que es de 2550 MJ/m<sup>2</sup>, esto porque los átomos de Sn se depositaron en la superficie de las partículas de cobalto, preferentemente en sitios como las esquinas y vértices. En el caso del cobre la tensión superficial es de 1520 MJ/m<sup>2</sup>, si bien es menor que la del cobalto, sigue siendo mucho más grande que la del estaño, por lo que se cree que el efecto que se mencionó ocurrió igualmente para las partículas de cobre.

Mediante regresión lineal en los gráficos de velocidad tipo Arrhenius, se cuantificó la energía de activación aparente para las dos reacciones. En la Tabla 5-3 se presentan los valores de energía de activación para todos los catalizadores.

**Tabla 5-3.** Energía de activación aparente de los catalizadores para las 2 reacciones.

Catalizador	E <sub>ap</sub> monóxido de carbono (kJ/mol)	E <sub>ap</sub> metanol (kJ/mol)
Cu/SiO <sub>2</sub>	76	42
CuZn-0,01	98	49
CuZn-0,2	94	35
CuSn-0,2	n.m.	n.m.
CuSn-0,01	n.m.	n.m.
CuZnSn-0,2	n.m.	n.m.
CuZnSn-0,01	n.m.	n.m.

n.m.: No medido

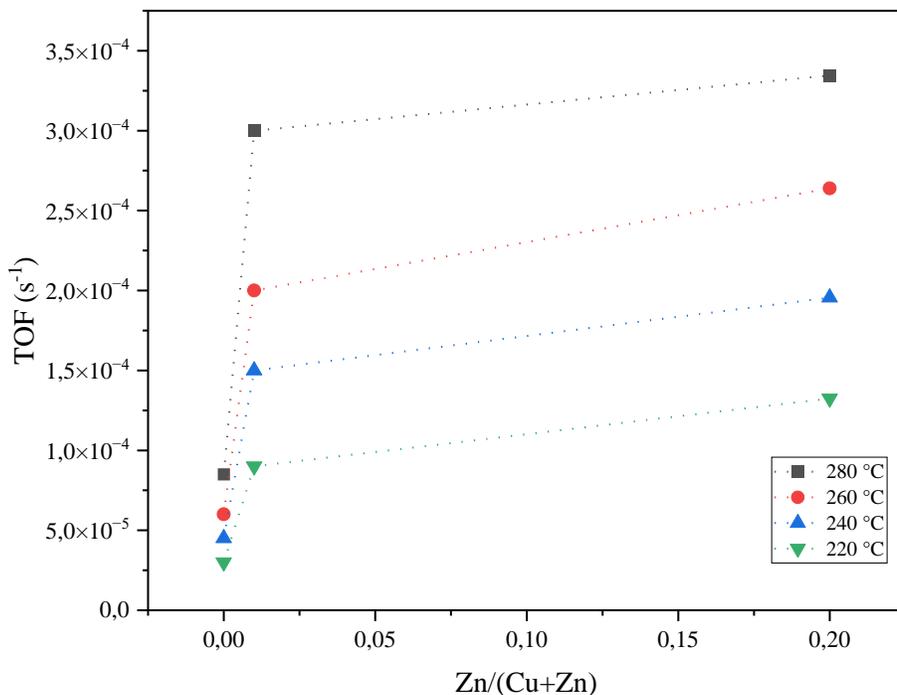
De la Tabla 5-3 se destaca que no se pudo medir energía de activación para formar CO de los catalizadores que contienen estaño dado que sus valores no tenían sentido físico. En el Anexo 9.4 se presentan los peaks asociados a todos los catalizadores que contienen Sn para las 4 temperaturas de reacción, en los cuales se presentan un peak en la lectura del CO, sin embargo, este peak corresponde a una especie de contaminación del cromatógrafo. Twigg et al. encontró que el cloruro es retenido en la superficie del catalizador y baja la actividad de este mismo en la reacción RWGS, incluso en pequeñas cantidades, esto explica porque tampoco se produce CO (42). Adicionalmente, la no actividad de estos catalizadores se debe a que la adición de Sn en los óxidos derivados de Cu genera la formación de aleaciones, lo cual se comprobó con los resultados de XRD en el catalizador de mayor contenido de Sn. Estas aleaciones inhiben la adsorción de H\*, por lo que no se puede realizar una hidrogenación de CO<sub>2</sub> en catalizadores que contengan cobre y estaño (46).

En la Tabla 5-4, se muestran los valores de energía de activación aparente para los catalizadores que solo contenían Zn, estos son similares a los reportados en otras investigaciones de cobre que son promovidos con Zn. Se puede notar que en comparación con el catalizador no promovido el añadir pequeñas cantidades de Zn, cambia significativamente la energía de activación aparente de la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol, donde el catalizador CuZn-0,01 toma el valor de 49 kJ/mol y el catalizador Cu/SiO<sub>2</sub> tiene un valor de 42 kJ/mol, lo cual destaca el fuerte efecto cinético de la adición de bajas concentraciones de Zn. Para el catalizador CuZn-0,2 donde la concentración de Zn es más alta, la energía de activación disminuyó a 35 kJ/mol un valor incluso mucho más bajo que el catalizador no promovido. Esto sugiere que la presencia de Zn modifica la vía de reacción o la energía de adsorción de los intermediarios durante la formación de metanol, por lo tanto, el valor más alto observado de energía de activación para metanol para el catalizador CuZn-0,01 se puede deber a un cambio en la naturaleza de los sitios activos cuando se añade muy poca cantidad de Zn. Sumado a esto, se encontró que la diferencia entre las energías de activación aparentes para formar CO y metanol entre el catalizador CuZn-0,01 y el catalizador con mayor contenido de Zn, explican la baja sensibilidad de la selectividad con los cambios de temperatura en el catalizador con menor contenido molar, mientras que en el catalizador CuZn-0,2 la sensibilidad aumenta considerablemente (19).

**Tabla 5-4.** Comparación de actividad catalítica para formación de metanol en diferentes catalizadores basados en cobre.

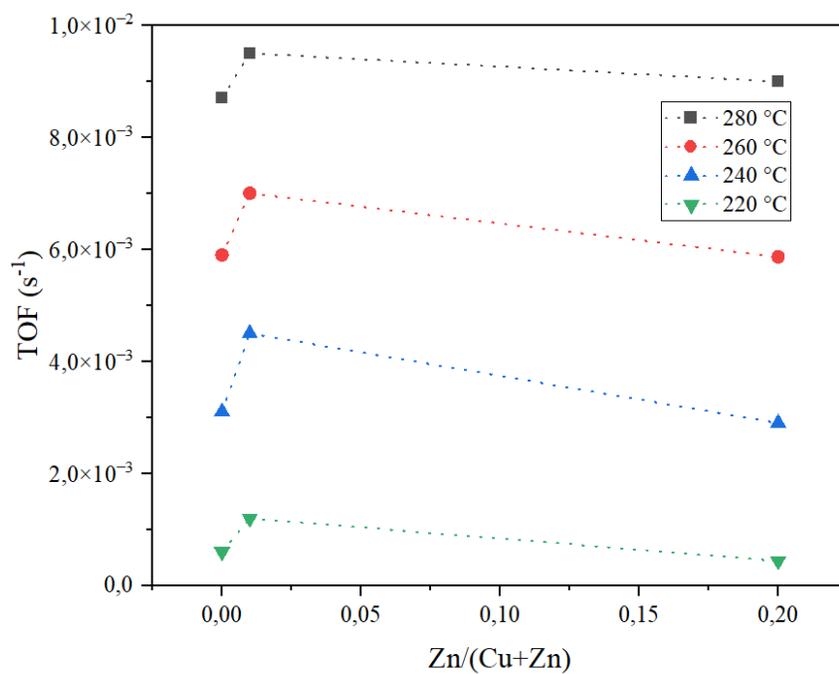
$E_{ap}$ reportada (kJ/mol)	Catalizador	Condiciones de operación (bar/°C)	Referencia
35-49	Cu/Zn/SiO <sub>2</sub>	8 / 220-280	Este trabajo
24-79	Cu/Zn/SiO <sub>2</sub>	8 / 220-280	D. Gómez et al., 2022 (19)
31-62	Pd/Cu/ZnO	45 / 230-290	B. Hu et al., 2018 (47)
32-39	Cu/Al/Zn	30 / 200-325	F. Zhao et al., 2019 (48)

La Figura 5-8 muestra los resultados de la TOF para los catalizadores en los que se produjo metanol, es posible notar que el catalizador con bajo contenido de Zn tiene una TOF un orden de magnitud mayor comparado con el catalizador que no está promovido. Sin embargo, el catalizador CuZn-0,2 obtuvo el valor más alto de la TOF en todas las temperaturas. La formación intrínseca de metanol en los catalizadores promovidos es de  $3,34 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a 280 °C y de  $1,34 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  para los catalizadores CuZn-0,2 y CuZn-0,01 respectivamente, los cuales son valores similares a los reportados en literatura. Medina et al. Sintetizó un catalizador de cobre promovido con Ga y obtuvo TOFs para metanol entre  $1.4 \times 10^{-4}$  y  $3.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a 240°C (49). Además, Clarke et al. reportaron valores aproximadamente de  $4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  para un catalizador de cobre sobre sílice a 260°C (50).



**Figura 5-8.** Efecto de la carga de Zn en la velocidad de formación de metanol a 220 °C, 240 °C, 260 °C y 280 °C. Condiciones de reacción: P= 8 bar, Flujo total=20mL/min, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3.

La Figura 5-9 presenta la TOF para la formación de CO para los catalizadores que solo contienen Zn comparados con el catalizador no promovido. La TOF de CO es ligeramente superior en el catalizador con mayor contenido de Zn, en comparación con el catalizador Cu/SiO<sub>2</sub> para la temperatura de 280 °C, mientras que a 220 °C el valor de TOF de CO del catalizador no promovido es ligeramente superior al catalizador con mayor carga de Zn. En cuanto al catalizador CuZn-0,01, se ve un incremento en la TOF, que es similar al observado en el gráfico de metanol, con la diferencia que acá va disminuyendo hacia la mayor carga de Zn. Este comportamiento en la actividad del CO en el catalizador con bajo contenido está asociado con la presencia de varios sitios activos como los observados para metanol, estos nuevos sitios son activos para la formación de ambos productos. Esto muestra que en el catalizador CuZn-0,01 los sitios de formación de CO también fueron modificados con la pequeña adición de Zn (19).



**Figura 5-9.** Efecto de la carga de Zn en la velocidad de formación de CO a 220 °C , 240 °C, 260 °C y 280 °C.  
P= 8 bar, Flujo total=20mL/min, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3.

## 6. Conclusiones

El análisis H<sub>2</sub>-TPR mostró que la presencia de zinc (Zn) en bajos contenidos molares facilita la reducción del cobre, en cambio al añadir más Zn la reducción del cobre ocurre a temperaturas más altas. Por su parte, bajas y altas cantidades de estaño (Sn) reduce el consumo de H<sub>2</sub>, además de generar una dificultad en la reducción del cobre.

El análisis de los patrones XRD mostró que en todos los catalizadores las fases metálicas del cobre están presente. En cuando al Zn, no se detectaron peaks correspondientes al ZnO probablemente por su alta dispersión o bajo contenido molar. Por otro lado, se identificó la formación de una aleación en los catalizadores con mayor contenido de Sn. En relación al tamaño de partícula, no se detectaron cambios significativos.

Los resultados cinéticos evidenciaron que agregar Zn y Sn como promotor al catalizador de cobre influye en la actividad, conversión y selectividad. Los catalizadores promovidos con Zn presentan mejores actividades que los no promovidos, destacando que a mayor razón Zn/(Zn+Cu) mejor es la velocidad de formación de metanol, y menor es la energía de activación aparente para formar metanol. En relación a la conversión, promover el cobre con una baja cantidad de Zn, genera un aumento en la conversión de CO<sub>2</sub> a 280°C en comparación con el catalizador con más carga de Zn y el catalizador no promovido. En cuanto a la selectividad hacia metanol el catalizador CuZn-0,2 obtuvo la mayor selectividad, no obstante, el catalizador CuZn-0,01, mostró una disminución menor de selectividad a medida que aumenta la temperatura, lo cual se debe a la menor diferencia entre las energías de activación aparentes para formar CO y metanol. En contraste, los catalizadores promovidos con Sn no presentan actividad para metanol y tampoco son activos para CO.

## 7. Recomendaciones

Para investigaciones futuras, se sugiere la síntesis de los catalizadores que de estaño utilizando el mismo método de preparación, pero con el precursor de Sn, oxalato de estaño, esto con el objetivo de descartar la posible contaminación por cloro. Adicionalmente, se recomienda la preparación de catalizadores de CuZn, con razones molares menores a 0,01. Esto permitirá explorar más aun el efecto de añadir bajas contenidos de Zn a los catalizadores de cobre y poder lograr la formación de un ‘single atom alloy’, junto con una caracterización XPS para poder observar de mejor manera la superficie de los catalizadores con menor contenido.

Se recomienda llevar a cabo análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM) para una caracterización exhaustiva de los catalizadores. Estas técnicas combinadas ofrecen información valiosa sobre la forma, tamaño y distribución de partículas del catalizador, así como un análisis detallado de la distribución de elementos para evaluar el contacto entre fases, lo que puede compararse con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X (XRD). Además, se sugiere utilizar espectroscopía de reflectancia difusa infrarroja transformada con Fourier (DRIFTS) para examinar las interacciones superficiales y las especies adsorbidas en la superficie del catalizador. Esto permitirá comprender mejor el efecto del zinc en los catalizadores de cobre. Por último, realizar pruebas de adsorción de H<sub>2</sub> para comprobar si el Sn inhibe la adsorción de H<sub>2</sub> en los sitios activos del catalizador.

## 8. Referencias

1. **Bepari S, Khan M, Li X, Mohammad N, Kuila D.** Effect of Ce and Zn on Cu-Based Mesoporous Carbon Catalyst for Methanol Steam Reforming. *Topics in Catalysis* 66: 375–392, 2023. doi: 10.1007/s11244-022-01772-6.
2. **Shi Q, Ji Y, Chen W, Zhu Y, Li J, Liu H, Li Z, Tian S, Wang L, Zhong Z, Wang L, Ma J, Li Y, Su F.** Single-atom Sn-Zn pairs in CuO catalyst promote dimethyldichlorosilane synthesis. *National Science Review* 7: 600–608, 2020. doi: 10.1093/nsr/nwz196.
3. **Behrens M.** Promotierungseffekte in der Methanolsynthese: Verständnis eines industriellen Katalysators für die Umsetzung von CO<sub>2</sub>. *Angewandte Chemie* 128: 15128–15130, 2016. doi: 10.1002/ange.201607600.
4. **Bansode A, Tidona B, Von Rohr P, Urakawa A.** Impact of K and Ba promoters on CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at high pressure. *Catalysis Science Technology* 3: 767–778, 2013. doi: 10.1039/c2cy20604h.
5. **Cai W, De La Piscina PR, Toyir J, Homs N.** CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over CuZnGa catalysts prepared using microwave-assisted methods. *Catalysis Today* 242: 193–199, 2015. doi: 10.1016/j.cattod.2014.06.012.
6. **Lin F, Jiang X, Boreriboon N, Wang Z, Song C, Cen K.** Effects of supports on bimetallic Pd-Cu catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Applied Catalysis A: General* 585, 2019. doi: 10.1016/j.apcata.2019.117210.
7. **Aravalé, S.** Catalizadores de cobre modificados con cerio para la síntesis de metanol a partir de CO<sub>2</sub>. *Universidad de Concepción*, 2023.
8. **Dasireddy V, Štefančíč N, Likozar B.** Correlation between synthesis pH, structure and Cu/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterogeneous catalyst activity and selectivity in CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 28: 189–199, 2018. doi: 10.1016/j.jcou.2018.09.002.
9. **Amet F, Ke, C, Borzenets I, Wang J, Watanabe K, Taniguchi T, Deacon R, Yamamoto M, Bomze Y, Tarucha S, Finkelstein G.** Supercurrent in the quantum Hall regime. *Science (1979)* 352: 966–969, 2016. doi: 10.1126/science.aad6203.
10. **Wu Q, Shen C, Rui N, Sun K, Liu C jun.** Experimental and theoretical studies of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol on Ru/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 53, 2021. doi: 10.1016/j.jcou.2021.101720.
11. **Waugh KC.** Methanol Synthesis. *Catalysis Today* 15: 51-75, 1992. doi: 10.1016/0920-5861(92)80122-4.
12. **Din IU, Shaharun MS, Alotaibi MA, Alharthi AI, Naeem A.** Recent developments on heterogeneous catalytic CO<sub>2</sub> reduction to methanol. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 34: 20–33, 2019. doi: 10.1016/j.jcou.2019.05.036.
13. **Marlin D, Sarron E, Sigurbjörnsson Ó.** Process Advantages of Direct CO<sub>2</sub> to Methanol Synthesis. *Frontiers in Chemistry* 6, 2018. doi: 10.3389/fchem.2018.00446.
14. **Zhao F, Gong M, Zhang Y, Li J.** The performance and structural study of CuNi alloy catalysts for methanol synthesis. *Journal of Porous Materials* 23: 733–740, 2016. doi: 10.1007/s10934-016-0128-9.
15. **Ban H, Li C, Asami K, Fujimoto K.** Influence of rare-earth elements (La, Ce, Nd and Pr) on the performance of Cu/Zn/Zr catalyst for CH<sub>3</sub>OH synthesis from CO<sub>2</sub>. *Catalysis Communication* 54: 50–54, 2014. doi: 10.1016/j.catcom.2014.05.014.
16. **Nakamura J, Choi Y, Fujitani T.** On the issue of the active site and the role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts. *Topics in Catalysis* 22: 277-285, 2003. doi: 10.1023/A:1023588322846.
17. **Gotti A, Prins R.** Basic Metal Oxides as Cocatalysts for Cu/SiO<sub>2</sub> Catalysts in the Conversion of Synthesis Gas to Methanol. *Journal of Catalysis* 178: 511-519, 1998. doi: 10.1006/jcat.1998.2167.
18. **Kattel S, Ramírez P, Chen J, Rodríguez J, Liu P.** Active sites for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts. *Science* 355: 1296-1299, 2017. doi:10.1126/science.aal3573.
19. **Gómez, D.** Mechanism and structural sensitivity of the synthesis of methanol from CO<sub>2</sub>. *Universidad de Concepción*, 2022.

20. **Li Y, Huo CZ, Wang HJ, Ye ZX, Luo PP, Cao XX, Lu TB.** Coupling CO<sub>2</sub> reduction with CH<sub>3</sub>OH oxidation for efficient electrosynthesis of formate on hierarchical bifunctional CuSn alloy. *Nano Energy* 98, 2022. doi: 10.1016/j.nanoen.2022.107277.
21. **Zhang M, Zhang Z, Zhao Z, Huang H, Anjum DH, Wang D, He JH, Huang KW.** Tunable Selectivity for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction by Bimetallic Cu-Sn Catalysts: Elucidating the Roles of Cu and Sn. *ACS Catal* 11: 11103–11108, 2021. doi: 10.1021/acscatal.1c02556.
22. **Merlo AB, MacHado BF, Vetere V, Faria JL, Casella ML.** PtSn/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by surface-controlled reactions for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *Appl Catal A Gen* 383: 43–49, 2010. doi: 10.1016/j.apcata.2010.05.020.
23. **Yang XF, Wang A, Qiao B, Li J, Liu J, Zhang T.** Single-atom catalysts: A new frontier in heterogeneous catalysis. *Accounts of chemical research* 46: 1740–1748, 2013. doi: 10.1021/ar300361m.
24. **Yang Q, Jiang Y, Zhuo H, Mitchell EM, Yu Q.** Recent progress of metal single-atom catalysts for energy applications. *Nano Energy* 111: 2023. doi: 10.1016/j.nanoen.2023.108404.
25. **Hannagan RT, Giannakakis G, Flytzani-Stephanopoulos M, Sykes ECH.** Single-Atom Alloy Catalysis. *Chemical Review* 120: 12044–12088, 2020.
26. **Wu X, Yan H, Zhang W, Zhang J, Xia G, Wang Y.** Unraveling the catalytically active phase of carbon dioxide hydrogenation to methanol on Zn/Cu alloy: Single atom versus small cluster. *Journal of Energy Chemistry* 61: 582–593, 2021. doi: 10.1016/j.jechem.2021.02.016.
27. **Yao C, Fan H, Adogwa A, Xiong H, Yang M, Liu F, Chen Z, Lou Y.** Recent advances in carbon dioxide selective hydrogenation and biomass valorization via single-atom catalysts. *Resources Chemicals and Materials* 2: 189–207, 2023. doi: 10.1016/j.recm.2023.05.003.
28. **Zhao H, Yu R, Ma S, Xu K, Chen Y, Jiang K, Fang Y, Zhu C, Liu X, Tang Y, Wu L, Wu Y, Jiang Q, He P, Liu Z, Tan L.** The role of Cu<sub>1</sub>-O<sub>3</sub> species in single-atom Cu/ZrO<sub>2</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Nature Catalysis* 5: 818–831, 2022. doi: 10.1038/s41929-022-00840-0.
29. **Wu W, Wang Y, Luo L, Wang M, Li Z, Chen Y, Wang Z, Chai J, Cen Z, Shi Y, Zhao J, Zeng J, Li H.** CO<sub>2</sub> Hydrogenation over Copper/ZnO Single-Atom Catalysts: Water-Promoted Transient Synthesis of Methanol. *Angewandte Chemie - International Edition* 61, 2022. doi: 10.1002/anie.202213024.
30. **Grabow LC, Mavrikakis M.** Mechanism of methanol synthesis on Cu through CO<sub>2</sub> and CO hydrogenation. *ACS Catalysis* 1: 365–384, 2011. doi: 10.1021/cs200055d.
31. **Wijngaarden RJ, Kronberg A, Westerterp KR.** *Industrial catalysis: optimizing catalysts and processes.* Wiley-VCH, 1998.
32. **Vannice MA.** Kinetics of Catalytic Reactions. *Springer*, 2005.
33. **Knözinger H, Knözinger K.** Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts. *Wiley-VCH*, 2018.
34. **Chorkendorff I, & NJW.** Concepts of modern catalysis and kinetics. *John Wiley & Sons*, 2017.
35. **Fierro G, Lo Jacono M, Inversi M, Cioci F, Lavecchia R.** Study of the reducibility of copper in CuO-ZnO catalysts by temperature-programmed reduction. *Applied Catalysis* 137: 327-348, 1996. doi: 10.1016/0926-860X(95)00311-8.
36. **Lei H, Hou Z, Xie J.** Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared via a solvent-free routine. *Fuel* 164: 191–198, 2016. doi: 10.1016/j.fuel.2015.09.082.
37. **Gao J, Boahene PE, Hu Y, Dalai A, Wang H.** Atomic layer deposition ZnO over-coated Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Catalysts* 9, 2019. doi: 10.3390/catal9110922.
38. **Dang D, Wang X, Yang X, Wu C.** Photodeposition and hydrogenation activity of Pt nanosites on the TiN support: Photo-assisted metal-support synergy. *Molecular Catalysis* 497, 2020. doi: 10.1016/j.mcat.2020.111206.
39. **Liu H, Song T, Wang Y, Zhang X, Cui L, Liu T, Yuan Z.** Efficient electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CO via mechanochemical synthesized copper-based composite metallic oxide catalyst. *Journal of Porous Materials.* doi: 10.21203/rs.3.rs-3209816/v1.

40. **Cai M, Subramanian V, Sushkevich V V., Ordonsky V V., Khodakov AY.** Effect of Sn additives on the CuZnAl-HZSM-5 hybrid catalysts for the direct DME synthesis from syngas. *Applied Catalysis A: General* 502: 370–379, 2015. doi: 10.1016/j.apcata.2015.06.030.
41. **Chen W, Xu H, Ma X, Qi L, Zhou Z.** Synergistic trimetallic Ni–Cu–Sn catalysts for efficient selective hydrogenation of phenylacetylene. *Chemical Engineering Journal* 455, 2023. doi: 10.1016/j.cej.2022.140565.
42. **Twigg M, Spencer MS.** Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions. *Applied Catalysis A: General* 212: 161-174, 2001.
43. **Díez-Ramírez J, Dorado F, De La Osa AR, Valverde JL, Sánchez P.** Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol at Atmospheric Pressure over Cu/ZnO Catalysts: Influence of the Calcination, Reduction, and Metal Loading. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 56: 1979–1987, 2017. doi: 10.1021/acs.iecr.6b04662.
44. **Grunwaldt JD, Molenbroek AM, Topsøe NY, Topsøe H, Clausen BS.** In situ investigations of structural changes in Cu/ZnO catalysts. *Journal of Catalysis* 194: 452–460, 2000. doi: 10.1006/jcat.2000.2930.
45. **Paredes-Nunez A, Lorito D, Burel L, Motta-Meira D, Agostini G, Guilhaume N, Schuurman Y, Meunier F.** CO Hydrogenation on Cobalt-Based Catalysts: Tin Poisoning Unravels CO in Hollow Sites as a Main Surface Intermediate. *Angewandte Chemie - International Edition* 57: 547–550, 2018. doi: 10.1002/anie.201710301.
46. **Zeng S, Shan S, Lu A, Wang S, Caracciolo DT, Robinson RJ, Shang G, Xue L, Zhao Y, Zhang A, Liu Y, Liu S, Liu Z, Bai F, Wu J, Wang H, Zhong CJ.** Copper-alloy catalysts: Structural characterization and catalytic synergies. *Catalysis Science and Technology* 11: 5712–5733, 2021. doi: 10.1039/d1cy00179e.
47. **Hu B, Yin Y, Liu G, Chen S, Hong X, Tsang SCE.** Hydrogen spillover enabled active Cu sites for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation over Pd doped CuZn catalysts. *Journal of Catalysis* 359: 17–26, 2018. doi: 10.1016/j.jcat.2017.12.029.
48. **Zhao F, Fan L, Xu K, Hua D, Zhan G, Zhou SF.** Hierarchical sheet-like Cu/Zn/Al nanocatalysts derived from LDH/MOF composites for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 33: 222–232, 2019. doi: 10.1016/j.jcou.2019.05.021.
49. **Medina J, Figueroa M, Manrique R, Rodríguez J, Srinivasan P, Bravo-Suárez J, Baldovino V, Jiménez R, Karelavic A.** Catalytic consequences of Ga promotion on Cu for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Catalysis Science and Technology* 7: 3375–3387, 2017. doi: 10.1039/c7cy01021d.
50. **Clarke DB, Bell AT.** An infrared study of methanol synthesis from CO<sub>2</sub> on clean and potassium-promoted Cu/SiO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis* 154: 314-328, 1995. doi: 10.1006/jcat.1995.1173.

## 9. Anexos

### 9.1 Criterios régimen cinético

#### 9.1.1 Criterio de Weisz-Prater

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

$$N_{W-P} = \frac{\Re R_p^2}{C_s D_{eff}} \quad (17)$$

La velocidad observada  $\Re$  se obtuvo de los datos experimentales. Los radios de partícula  $R_p$  fueron tamizados para tener un diámetro de entre 106 y 380  $\mu\text{m}$ , por lo tanto, se escoge la condición más desfavorable, el mayor diámetro, por lo que  $R_p = 1,9 \cdot 10^{-2}$  cm. Se asumen que la concentración en la superficie  $C_s$  es igual a la concentración de  $\text{CO}_2$  en el seno del lecho catalítico, además considerando el comportamiento de los gases ideales, se tiene que:

$$C_s \approx C_0 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{RT} \quad (18)$$

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

$$D_{eff} = D_{Kn} = \frac{\bar{v} \cdot d_p}{3} \quad (19)$$

Donde  $\bar{v}$  es la velocidad media del gas que se calcula como:

$$\bar{v} = \left( \frac{8 \cdot k_B \cdot T}{\pi \cdot MM} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

Con  $k_B$  igual a la constante de Boltzmann y  $MM$  a la masa molar del reactivo

A continuación, se presenta un ejemplo de cálculo para la síntesis de metanol en la condición máxima de operación, es decir, a 6,9 atm y 280 °C, para el catalizador CuZn-0.2:

$$C_s = \frac{6,9 \text{ atm} \cdot 0,25}{82,06 \frac{\text{atm} \cdot \text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 553,15 \text{ K}} = 3,80 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

Ahora se calcula la velocidad media del gas considerando una masa molar,

$$\bar{v} = \left( \frac{8 \cdot 1,3806 \cdot 10^{-16} \frac{\text{ergios}}{\text{K}} \cdot 553,15 \text{ K}}{3,14 \cdot 44,01 \text{ amu} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \frac{\text{g}}{\text{amu}}} \right)^{\frac{1}{2}} = 51573 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

Teniendo esto en cuenta y considerando un diámetro de poro de 4 nm, la difusividad efectiva se estima como

$$D_{\text{eff}} = \frac{51573 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \cdot 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}}{3} = 0,00688 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

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:

$$N_{W-P} = \frac{2,59 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{cm}^3} \cdot (1,90 \cdot 10^{-2})^2}{3,80 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \cdot 0,00688 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}}$$

### 9.1.2 Criterio de Mears

Para calcular la existencia de limitaciones de transporte se utilizó el criterio de mears, el cual se define según la ecuación (13)

$$\left| \frac{-\Delta H_{\text{rx}} r_{\text{obs}} R_p E_a}{h_f T_b^2 R} \right| < 0,15 \quad (21)$$

Donde  $\Delta H_{\text{rx}}$  corresponde a la entalpia de reacción del metanol,  $r_{\text{obs}}$  y  $E_a$  son la velocidad observada y la energía de activación para el metanol, los cuales fueron obtenidos de manera experimental,  $R_p$  es el radio de la partícula del catalizador y  $T_b$  es la temperatura en el seno del fluido.

Como se mencionó anteriormente, es necesario conocer el valor del número de Nusselt para poder obtener el coeficiente de transferencia de calor entre el gas y la partícula del catalizador, el cual se calcula según la ecuación (14)

$$Nu = \frac{d_p h_f}{k} = 2 + 0,6 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \quad (22)$$

Para esto se debe calcular los números de Reynolds y Prandlt, por lo que se hará un ejemplo de cálculo bajo las condiciones de 280 °C y 8 bar. En primer lugar, para el numero de Reynolds que se calcula según:

$$Re = \frac{\rho_f \cdot u \cdot d_p}{\mu_f} \quad (23)$$

Es necesario conocer la densidad del fluido, la cual se calcula con la expresión para mezcla de gases ideales:

$$\rho_f = \frac{P \cdot \bar{M}}{R \cdot T_b} \quad (24)$$

Donde  $\bar{M}$  es la masa molar promedio igual a  $10,41 \frac{g}{mol}$  y reemplazando se obtiene:

$$\rho_f = \frac{7,89 \text{ atm} \cdot 10,41 \frac{g}{mol}}{0,082 \frac{\text{atm m}^3}{\text{Kmol K}} \cdot 553,15 \text{ K}} = 1,811 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

La velocidad del fluido en el lecho, relaciona el flujo volumétrico en condiciones de reacción, el área transversal del reactor y la porosidad del solido bajo la siguiente ecuación

$$u = \frac{F_{rx}}{\epsilon \cdot A_t} \quad (25)$$

El reactor utilizado posee un área transversal de  $1,23 \text{ cm}^2$ , la porosidad tiene un valor de 0,9 y el flujo volumétrico se calcula según:

$$F_{rx} = F_{amb} \cdot \frac{T_{rx}}{T_{amb}} \cdot \frac{P_{amb}}{P_{rx}}$$

$$F_{rx} = 20 \frac{mL}{min} \cdot \frac{553,15K}{298,15K} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{7,89 \text{ atm}} \cdot \frac{1min}{60 \text{ s}} = 0,078 \frac{cm^3}{s}$$

Por lo tanto, la velocidad del fluido para el catalizador

$$u = \frac{0,078 \frac{cm^3}{s}}{0,9 \cdot 1,23 cm^2 \cdot \frac{100 cm}{1 m}} = 7,07 \cdot 10^{-4} \frac{m}{s}$$

Como ultimo valor del Reynolds, se obtiene la viscosidad del fluido, la cual corresponderá al valor de la mezcla de los reactantes en la reacción, que fueron obtenidos de la base de datos de NIST.

$$u_f = 16,75 \mu Pa \cdot s$$

De esta forma, el número de Reynolds para las condiciones límites para el catalizador de CuZn-0.02 sera:

$$Re = \frac{1,811 \frac{Kg}{m^3} \cdot 7,07 \cdot 10^{-4} \frac{m}{s} \cdot 0,00038 m}{16,75 \mu Pa \cdot s \cdot \frac{1 \mu Pa}{10^6 Pa}} = 0,02905$$

Ahora para el numero de Prandlt con un  $c_p$  de la mezcla igual a  $33,49 \frac{kJ}{mol K}$  y una conductividad térmica de la mezcla igual a  $0,227 \frac{J}{mol K}$  se tiene que:

$$Pr = \frac{C_p \mu}{k} = \frac{33,49 \frac{kJ}{mol K} \cdot 16,75 \mu Pa \cdot s}{0,227 \frac{J}{mol K}} = 0,236$$

Con esto, el número de Nusselt es:

$$Nu = 2 + 0,6 \cdot 0,02905^{\frac{1}{2}} \cdot 0,236^{\frac{1}{3}} = 2,06$$

De la definición de Nusselt se despeja el valor del coeficiente de transferencia de calor:

$$h_f = \frac{Nu \cdot k}{d_p} = 1,23 \frac{kJ}{m^2 \cdot s \cdot K}$$

Finalmente reemplazando en el criterio de Mears considerando el catalizador de CuZn-0,02:

$$\frac{-49,16 \frac{kJ}{mol} \cdot 2,59 \cdot 10^{-2} \frac{mol}{m \cdot s} \cdot 1,90 \cdot 10^{-4} \cdot 36,20 \frac{kJ}{mol \cdot K}}{1,23 \frac{kJ}{m^2 \cdot s \cdot K} \cdot 553,15 K \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \frac{kJ}{mol \cdot K}} = 2,78 \cdot 10^{-6} < 0,15$$

Por lo que se cumple el criterio.

## 9.2 Cálculos calibración TPR

Software del equipo utilizado entrega el perfil TPR (Temperatura vs H<sub>2</sub> consumido). Con ayuda de MATLAB es posible calcular el área bajo la curva, para luego relacionar el área con los moles de H<sub>2</sub> consumidos mediante la ecuación de reducción de CuO

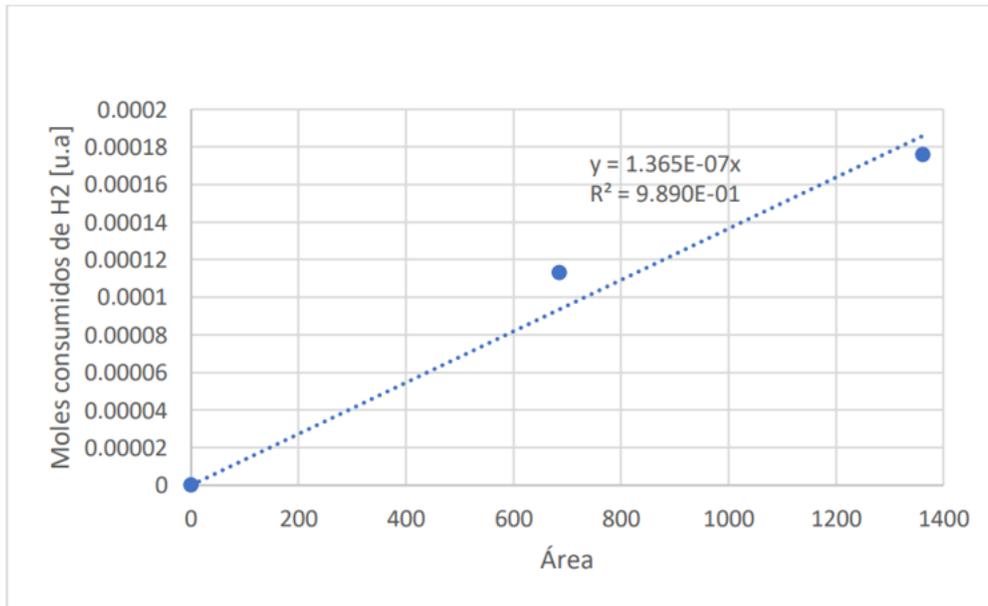


Se realizaron 2 análisis TPR con muestras de distinto peso de CuO y se les calculo el área bajo la curva. Y al tener la masa de cada muestra y su masa molar (79,545 g/mol), es posible cálculos moles cargados.

**Tabla 9-1.** Valores de CuO para calibración que relaciona área de TPR con H<sub>2</sub> consumido

Muestra	Área bajo la curva	Masa (g)	Moles (mol)
CuO <sub>1</sub>	685,26	0,009	1,13 · 10 <sup>-4</sup>
CuO <sub>2</sub>	1361,64	0,0014	1,76 · 10 <sup>-4</sup>

Junto con la ecuación de reducción de CuO, es posible utilizar la relación estequiométrica donde se consume 1 mol de H<sub>2</sub> por 1 mol de CuO. Luego, al graficar los moles de H<sub>2</sub> consumidos con el área bajo la curva, se obtiene la ecuación de la recta, en donde la pendiente representa el número que se utilizará en la calibración para relacionar el resto de las áreas de los catalizadores con los moles de hidrógeno consumidos.



**Figura 9-1.** Calibración para relacionar el área los catalizadores con la cantidad de H<sub>2</sub> consumido.

Como la ecuación de la recta es

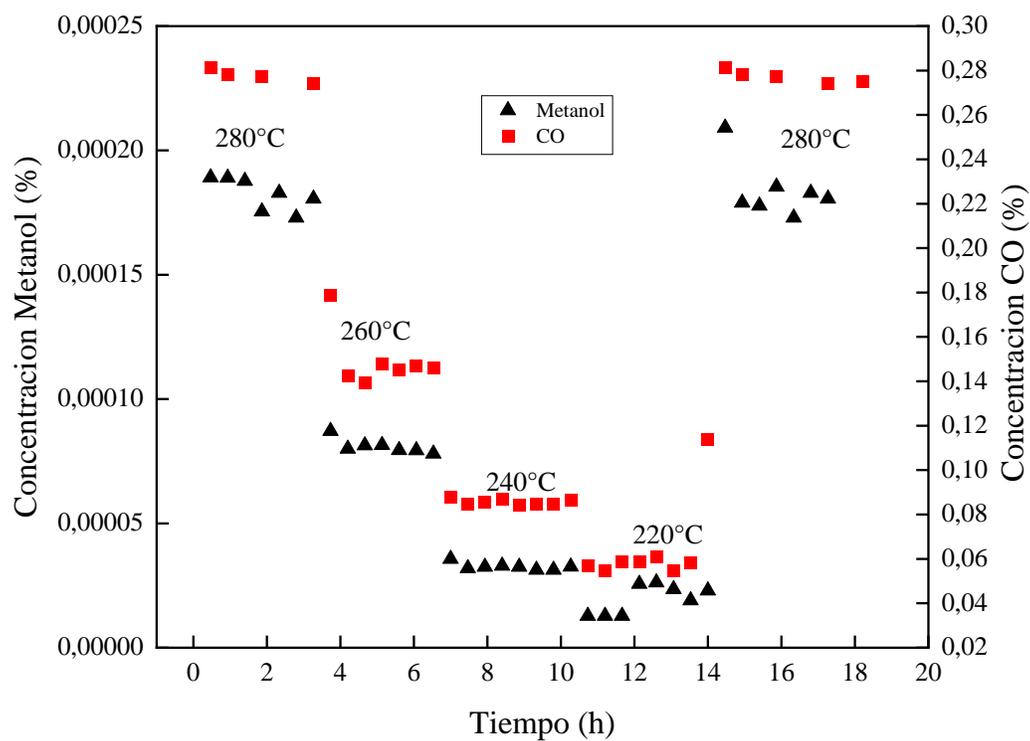
$$y = mx + b$$

Donde x e y son coordenada, m es la pendiente y b es el punto de intersección con el eje y.

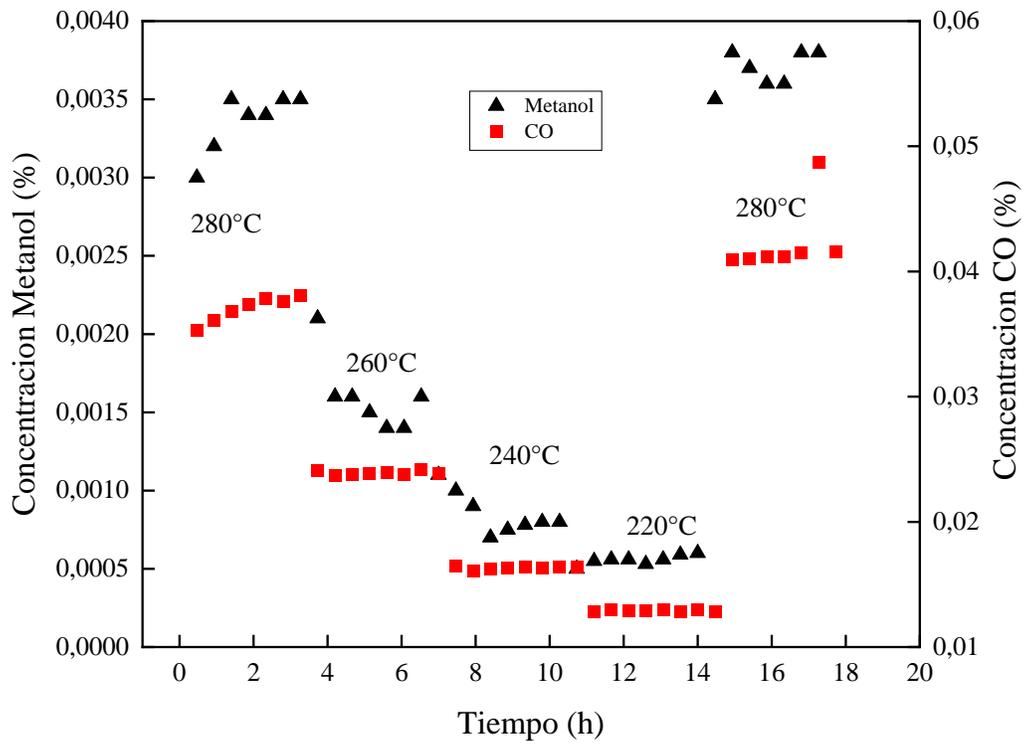
Al ser la intersección igual a cero y la pendiente 1,365E-07, se obtiene una muy buena aproximación de la cantidad de moles de hidrogeno consumidos, al multiplicar el área bajo la curva del TPR de los catalizadores con la pendiente.

Finalmente, se calculan los moles reducidos de cobre por cada catalizador mediante la relación estequiométrica antes mencionada, en donde se consume 1 mol de H<sub>2</sub> por 1 mol de Cu.

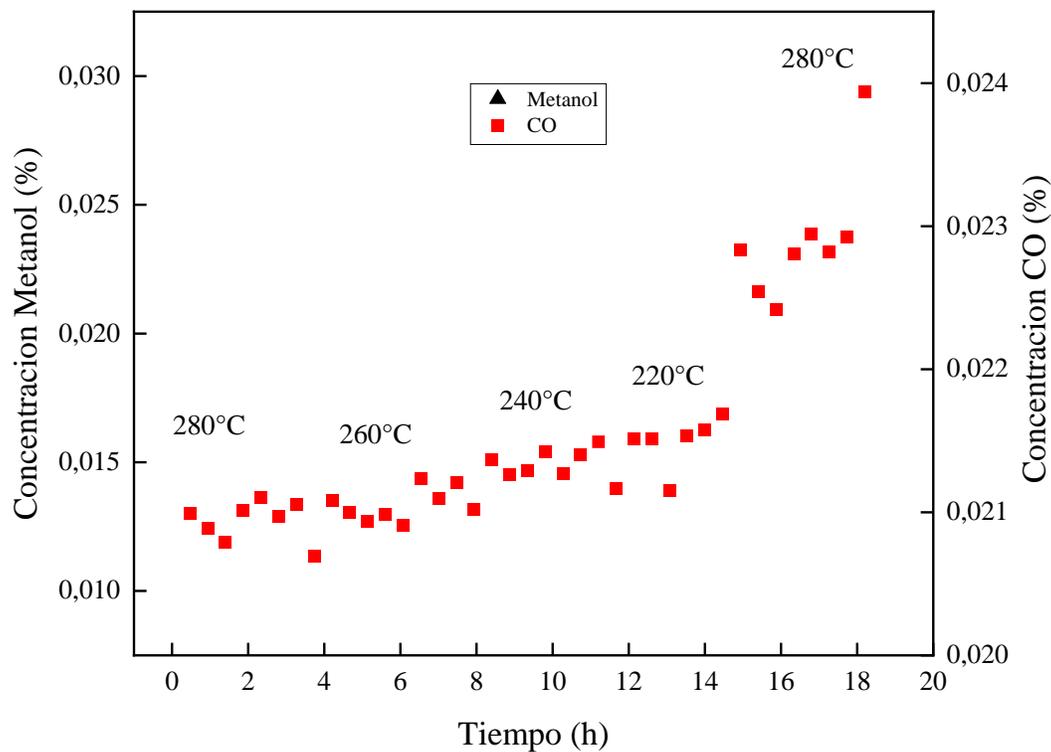
### 9.3 Estados estacionarios



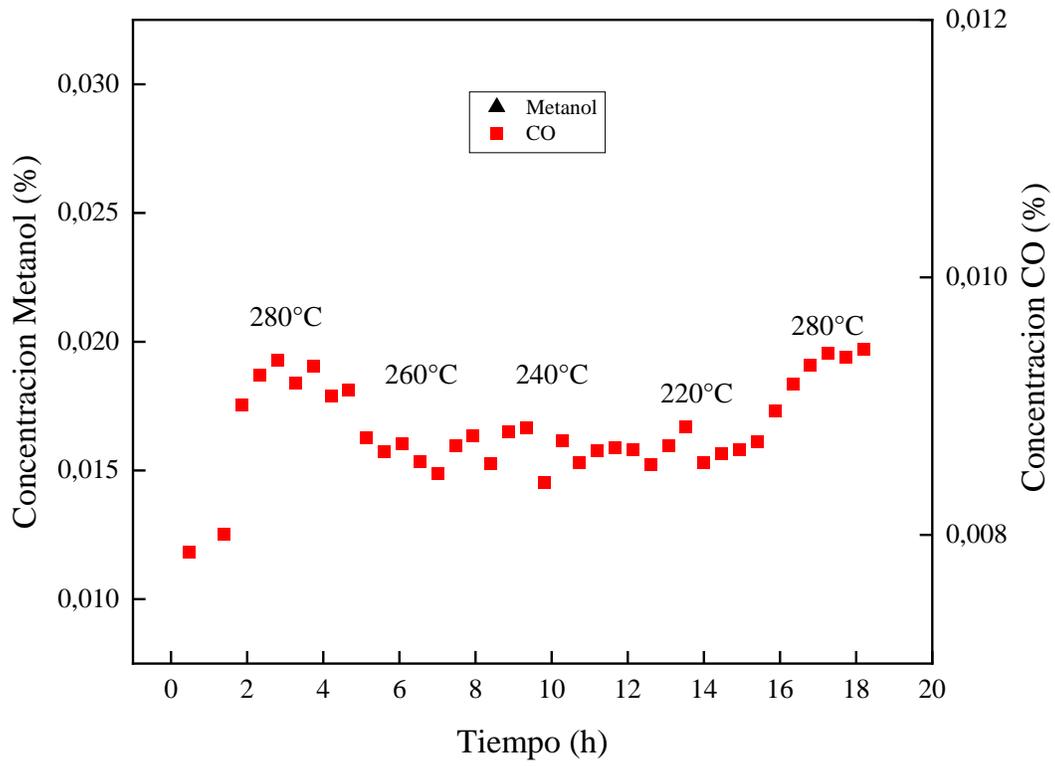
**Figura 9-2.** Velocidades de reacción para Metanol y CO en función del tiempo para CuSiO<sub>2</sub>. Condiciones de reacción: P= 8 bar, 20mL/min, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3/1.



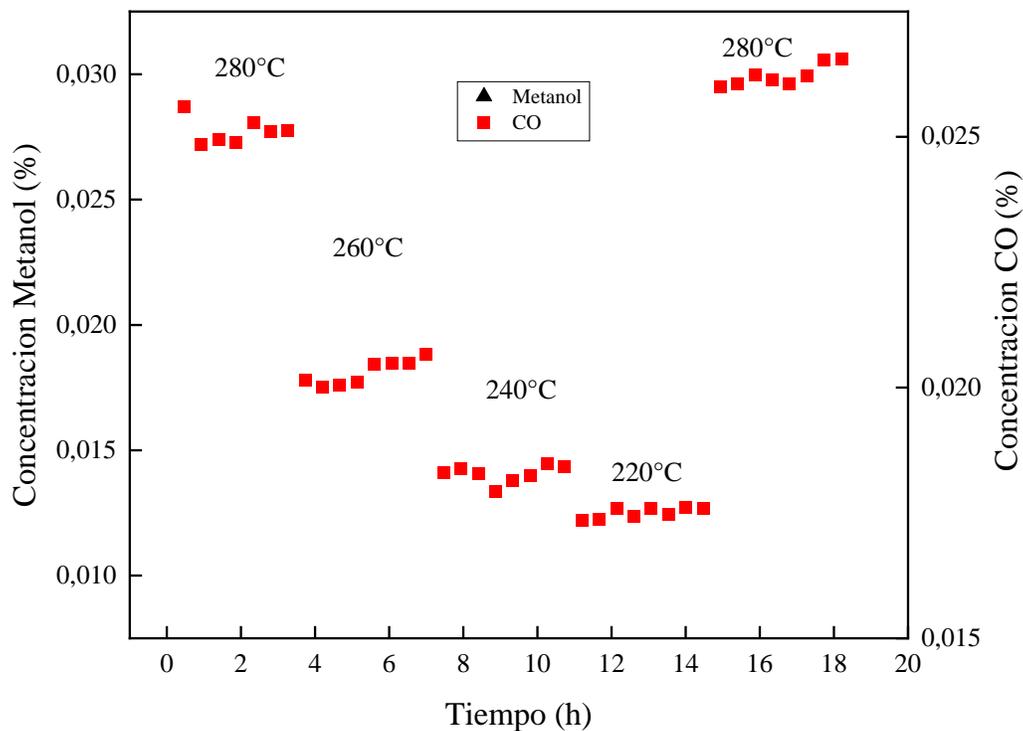
**Figura 9-3.** Velocidades de reacción para Metanol y CO en función del tiempo para CuZn-0,01. Condiciones de reacción: P= 8 bar, 20mL/min, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3/1



**Figura 9-4.** Velocidades de reacción para Metanol y CO en función del tiempo para CuSn-0,01. Condiciones de reacción: P= 8 bar, 20mL/min, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3/1

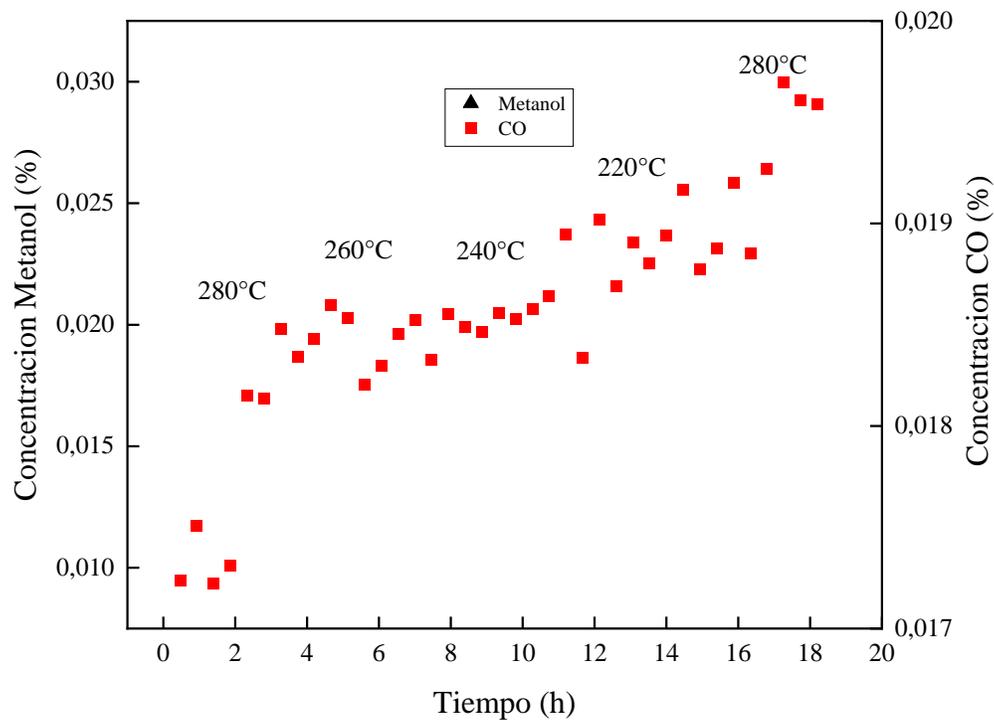


**Figura 9-5.** Velocidades de reacción para Metanol y CO en función del tiempo para CuSn-0,2. Condiciones de reacción: P= 8 bar, 20mL/min, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3/1



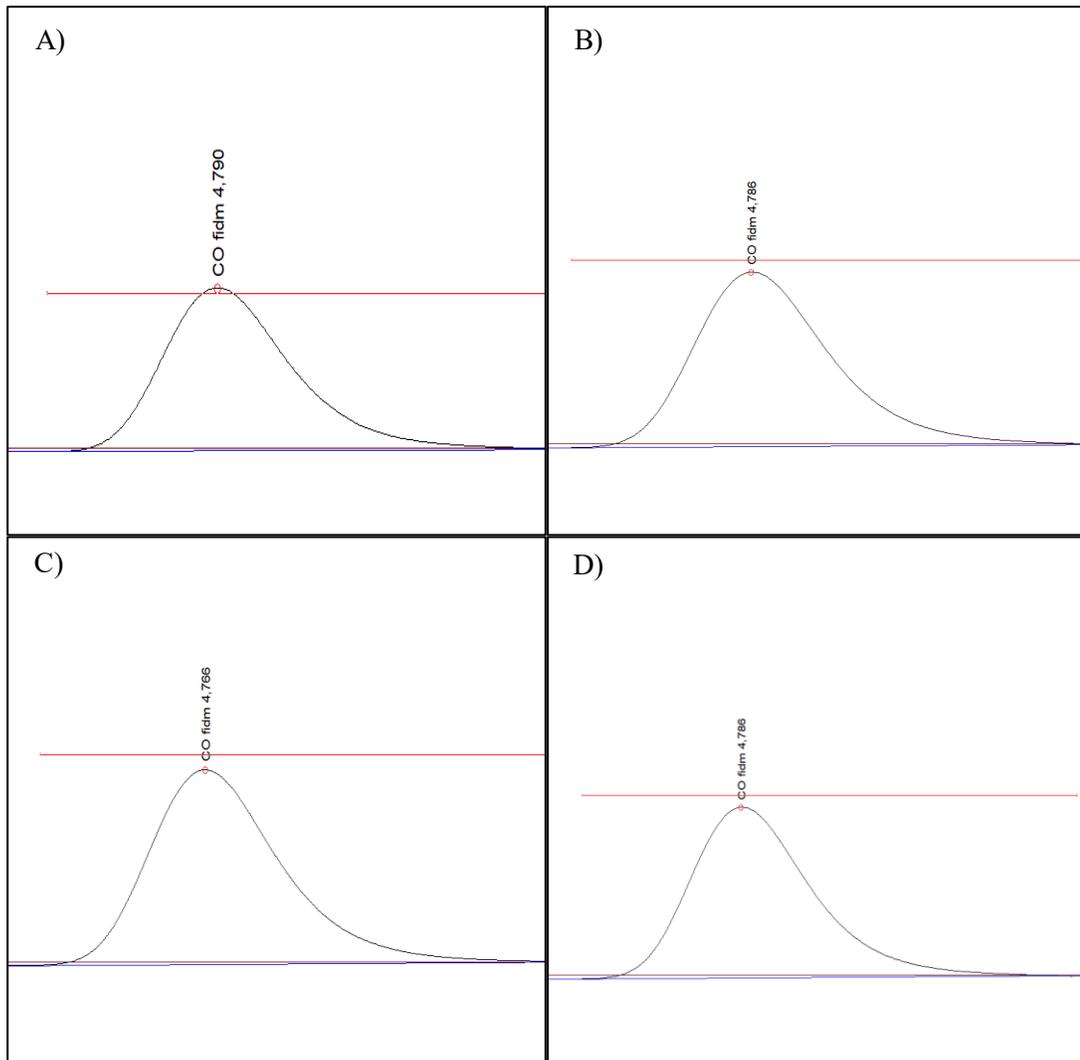
**Figura 9-6.** Velocidades de reacción para Metanol y CO en función del tiempo para CuZnSn-0,01.

Condiciones de reacción: P= 8 bar, 20mL/min, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3/1.

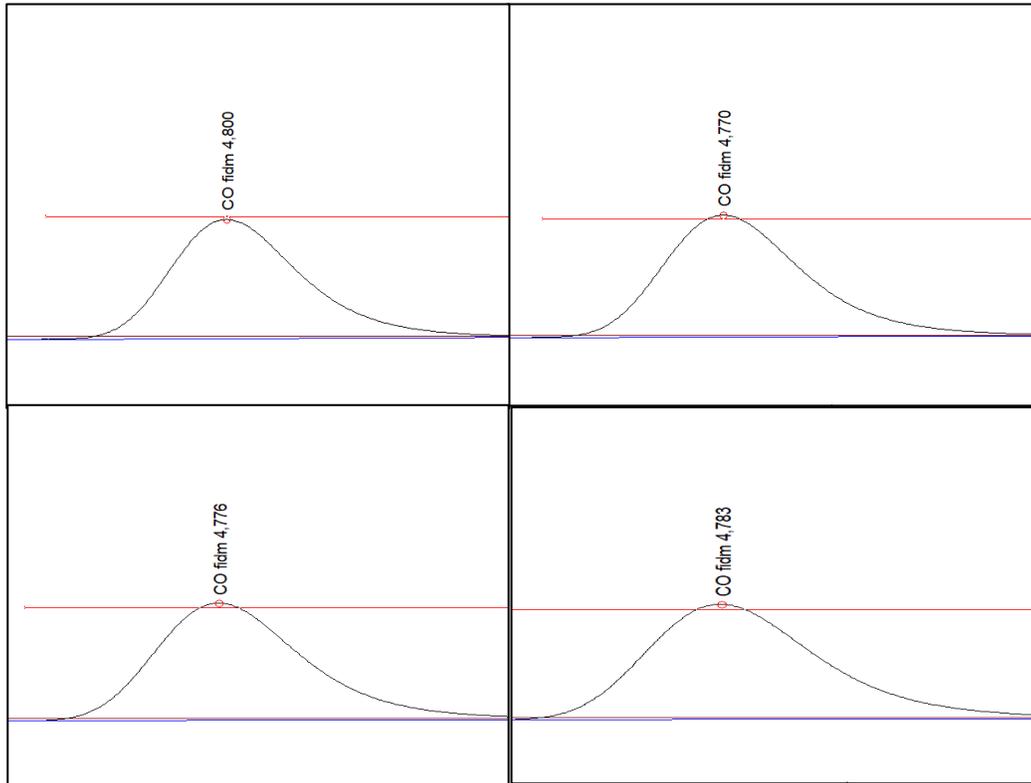


**Figura 9-7.** Velocidades de reacción para Metanol y CO en función del tiempo para CuZnSn-0,2.  
 Condiciones de reacción: P= 8 bar, 20mL/min, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3/1.

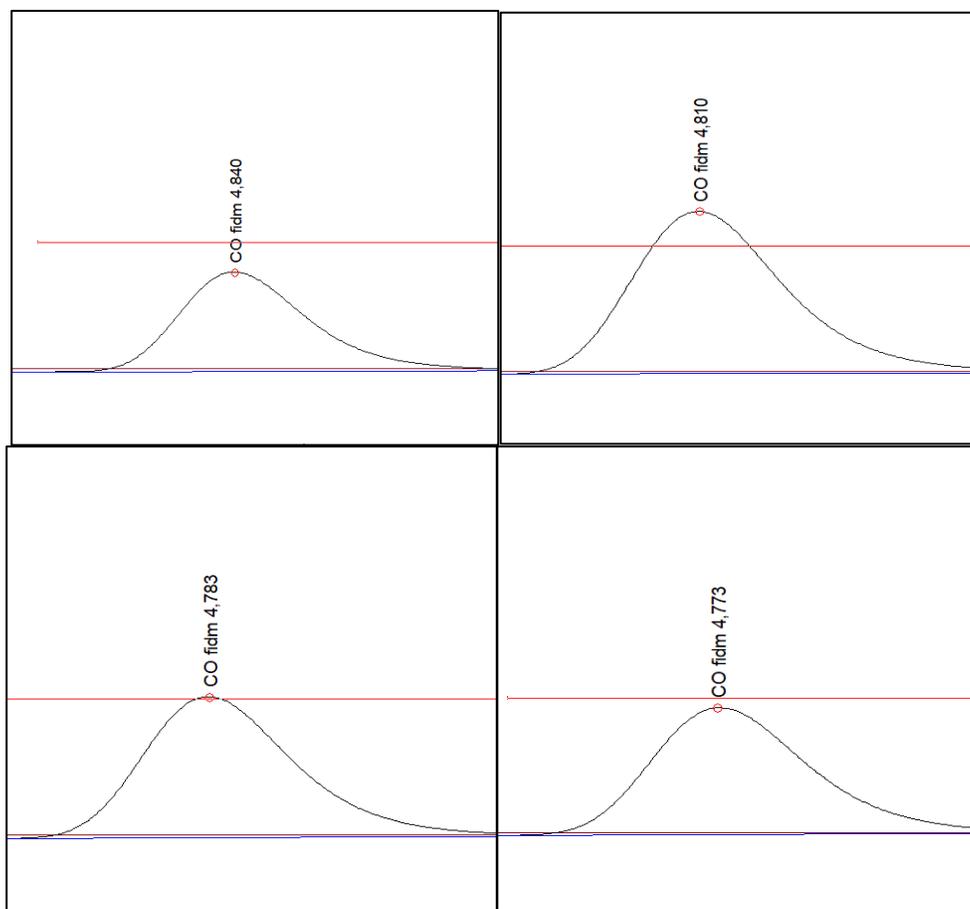
#### 9.4 Señal contaminada del cromatógrafo en los catalizadores de Sn



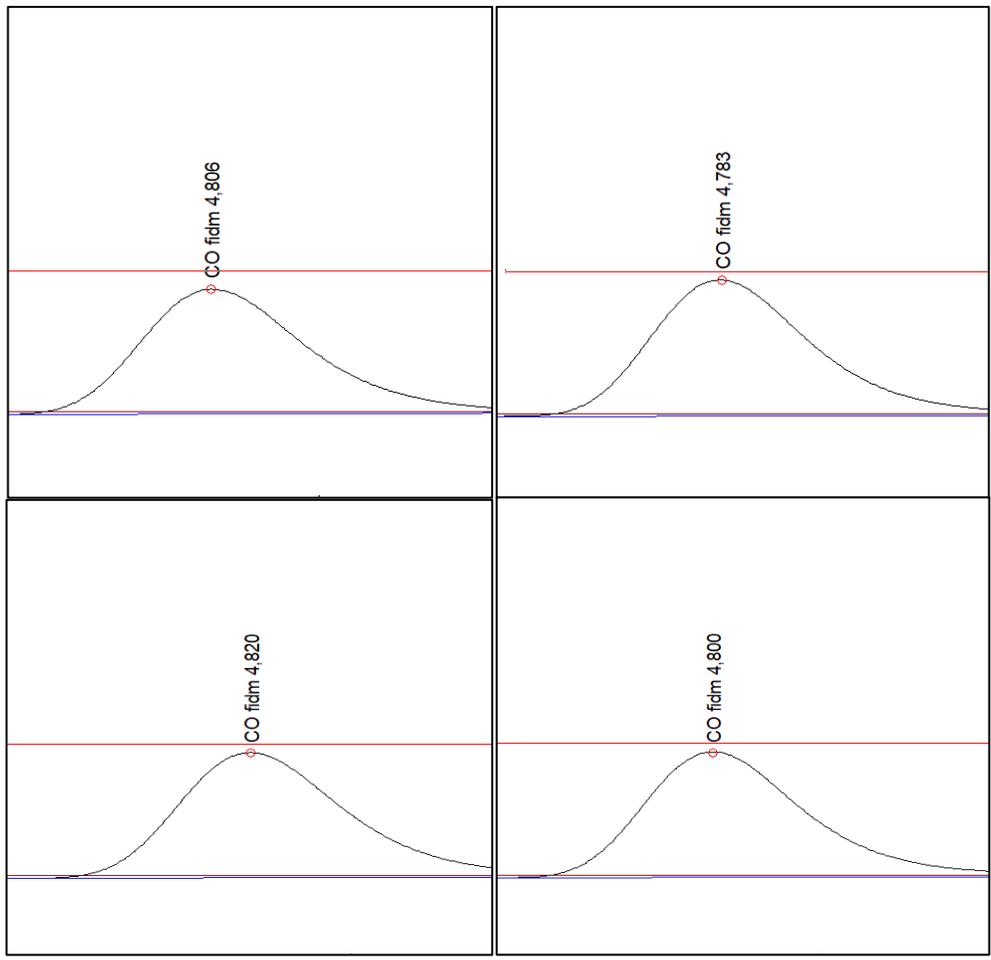
**Figura 9-8.** Peaks correspondientes al catalizador CuSn-0,2 para la reacción RWGS para A) 280 °C, B) 260°C, C) 240°C y D) 220 °C. Condiciones de reacción: P=8 bar, Flujo total=20mL/min, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3



**Figura 9-9.** Peaks correspondientes al catalizador CuSn-0.01 para la reacción RWGS para A) 280 °C, B) 260°C, C) 240°C y D) 220 °C.



**Figura 9-10.** Peaks correspondientes al catalizador CuZnSn-0.01 para la reacción RWGS para A) 280 °C, B) 260°C, C) 240°C y D) 220 °C.



**Figura 9-11.** Peaks correspondientes al catalizador CuZnSn-0.2 para la reacción RWGS para A) 280 °C, B) 260°C, C) 240°C y D) 220 °C.

## 9.5 Difractograma de estructuras cristalinas SnO<sub>2</sub> y CuO

Para la identificación de las fases cristalinas de los difractogramas realizados a los catalizadores, se utilizó difractogramas patrones proporcionados por COD. Como se puede apreciar en las Figura 9-12 y Figura 9-13 para los compuestos SnO<sub>2</sub> y CuO respectivamente. Para el primero se puede observar que posee 2 peaks característicos en 26° y 33°, los cuales no se presentan en los resultados XRD, por lo que se descarta la existencia de esta especie en los catalizadores. En cuanto al CuO posee pesos característicos en 35° y 39° los cuales tampoco se aprecian en los resultados de este trabajo.

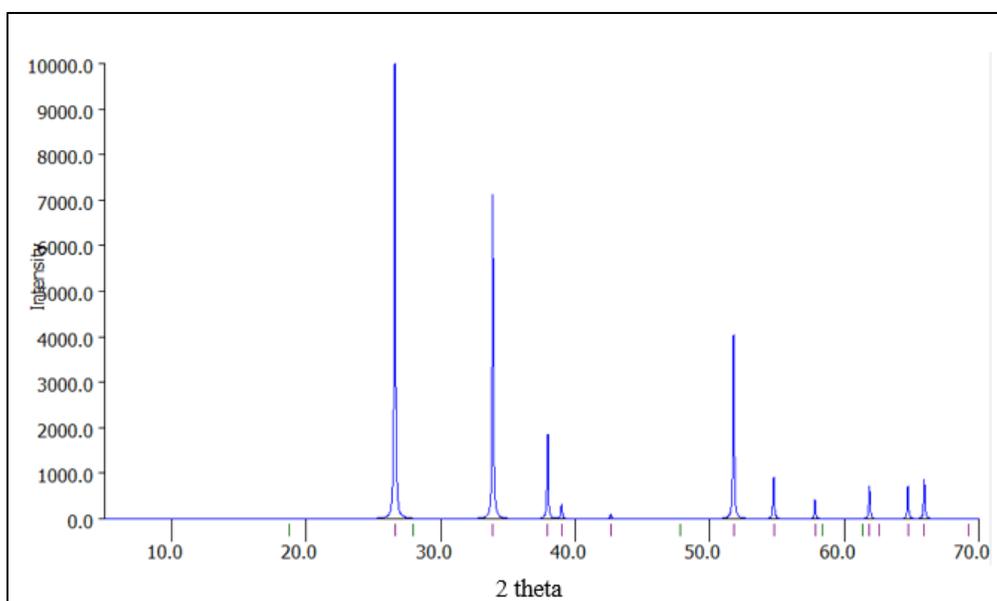
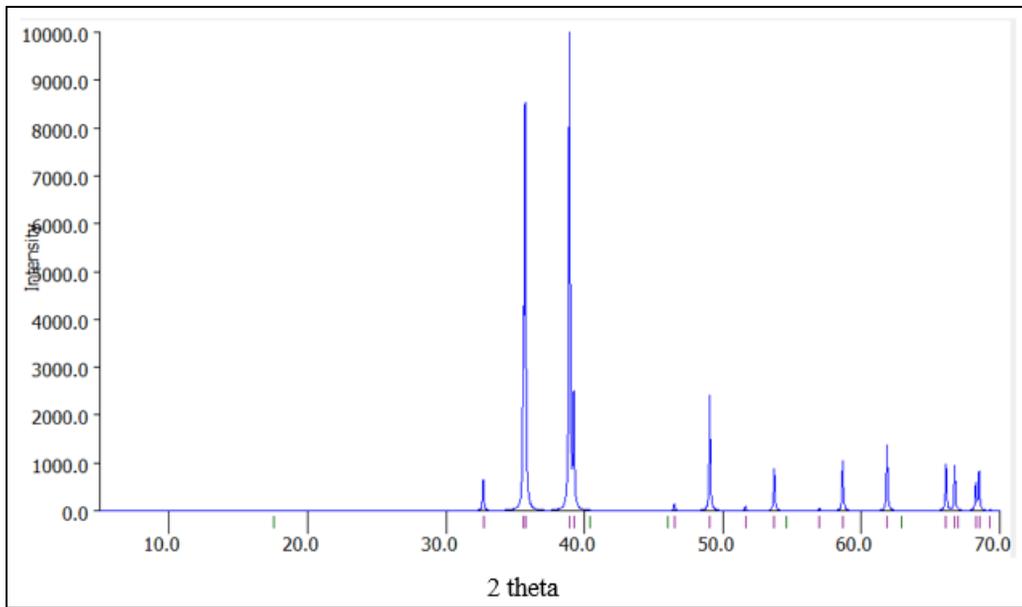


Figura 9-12. Difractograma del compuesto SnO<sub>2</sub>.



**Figura 9-13.** Difractograma del compuesto CuO.