



Universidad de Concepción
Dirección de postgrado
Facultad de Ingeniería- Programa de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con Mención en
Ingeniería Química

Consecuencias Catalíticas de la Adición de Galio en la Síntesis de Metanol Sobre Catalizadores De Cobre

Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con
Mención en Ingeniería Química

Manuel Ignacio Figueroa Rivas

Concepción- Chile

Septiembre, 2017

Profesores Guía: Alejandro Karelovic Burotto
Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

Profesor Co-Guía: Romel Jiménez Concepción
Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

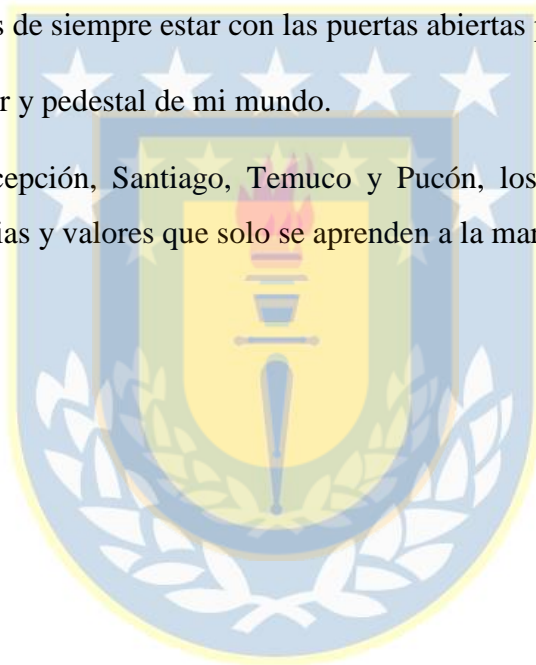
Agradecimientos

Un agradecimientos a todos los funcionarios del laboratorio de “Carbocat” del departamento de ingeniería química de la Universidad de Concepción como Vero, Rose, Don Segundo y Karen, que con su dedicación, apoyo y cariño siempre le dan un toque de alegría al laboratorio.

A los profesores Romel, Alejandro y Teresita que siempre están presentes con todo su humor y conocimiento. Además de siempre estar con las puertas abiertas para cualquier cosa.

A mi familia por su amor y pedestal de mi mundo.

A mis amigos de Concepción, Santiago, Temuco y Pucón, los cuales llenan una parte importante de experiencias y valores que solo se aprenden a la marcha.



Sumario

En el presente trabajo se estudió la reacción de hidrogenación de CO_2 sobre catalizadores de Cu/SiO_2 y CuGa/SiO_2 , mediante un análisis infrarrojo, en condiciones de reacción (In-situ).

Los catalizadores fueron previamente preparados en el laboratorio de “Carbocat” del DIQ-UdeC mediante el método de microemulsión inversa. Con este método se logró tener un mayor control sobre el tamaño de partículas en los catalizadores, estos tienen un 10% de peso de Cu.

Los experimentos sobre los catalizadores para la hidrogenación del CO_2 , se realizaron a temperaturas entre 180 y 240°C, a presión fue de 5 Bar y cambiando la razón de H_2/CO_2 . Durante la reacción se implementó un análisis infrarrojo por medio de una celda DRIFTS (la cual se encontraba el catalizador), acoplada a un espectrómetro de masa, el cual se encontraba a la salida de la celda.

Los resultados de los espectros infrarrojos mostraron que en condiciones de reacción, el Cu no cambia su estado de oxidación, ni por la adición de Ga. Por otro lado, el galio posee un efecto sobre el mecanismo de reacción, lo que se atribuye una mayor abundancia de especies formiatos, en comparación con el catalizador Cu/SiO_2 . Este cambio del mecanismo se debe al efecto del spillover del hidrógeno (transferencia de hidrógeno desde el metal al soporte).

Tabla de contenidos

SUMARIO	III
----------------	------------

ÍNDICE DE FIGURAS	VII
--------------------------	------------

ÍNDICE DE TABLAS	X
-------------------------	----------

1 INTRODUCCIÓN	1
-----------------------	----------

2 ANTECEDENTES	3
-----------------------	----------

2.1 CATALIZADOR	3
------------------------	----------

2.1.1 CARACTERÍSTICAS DE UN CATALIZADOR SÓLIDO	4
--	---

2.1.2 CARACTERÍSTICAS DEL CATALIZADOR	5
---------------------------------------	---

2.1.3 ESTABILIDAD	5
-------------------	---

2.2 RÉGIMEN CINÉTICO	5
-----------------------------	----------

2.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	7
---	----------

2.3.1 FUNDAMENTOS	7
-------------------	---

2.4 ESPECTROSCOPIA DE “REFLECTANCIA DIFUSA” (DRIFTS)	7
---	----------

2.4.1 ESPECTRO INFRARROJO DE TRANSMISIÓN DIFUSA	8
---	---

2.4.2 MONITOREO DE VELOCIDADES DE REACCIÓN IN-SITU	8
--	---

2.5 REGIONES ESPECTRALES IMPORTANTES EN EL IR	8
--	----------

2.5.1 REGIÓN DE VIBRACIÓN DE EXTENSIÓN X-H (4000-2500 cm^{-1})	8
--	---

2.5.2 REGIÓN DEL TRIPLE ENLACE	9
--------------------------------	---

2.5.3 REGIÓN DEL DOBLE ENLACE	9
-------------------------------	---

2.6 SEÑAL INFRARROJA	9
-----------------------------	----------

2.7 SÍNTESIS DE METANOL	10
--------------------------------	-----------

2.7.1 REACCIONES SECUNDARIAS EN HIDROGENACIÓN DE CO_2	11
--	----

2.7.2 CATALIZADORES USADOS PARA LA HIDROGENACIÓN DEL CO_2	11
--	----

2.7.3 PROMOTOR CATALÍTICO PARA LA HIDROGENACIÓN	11
---	----

2.8 MECANISMO DE FORMACIÓN DE METANOL	12
--	-----------

3	<u>HIPÓTESIS DEL TRABAJO</u>	15
4	<u>OBJETIVOS</u>	16
4.1	OBJETIVO GENERAL	16
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
5	<u>TRABAJO EXPERIMENTAL</u>	17
5.1	PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	17
5.2	CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	17
5.3	DISEÑO EXPERIMENTAL	18
5.4	ENSAYOS DE HIDROGENACIÓN DE CO ₂	20
5.4.1	EL PRETRATAMIENTO	20
5.4.2	ENSAYOS CATALÍTICOS	20
5.5	EXPERIMENTOS IN-SITU DRIFTS	21
5.6	MUESTRA DE FONDO (BACKGROUND)	22
5.7	ESPECTRÓMETRO DE MASA	23
6	<u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	24
6.1	RESULTADOS CINÉTICOS	24
6.2	RESULTADOS DRIFTS IN SITU	25
6.3	ESPECIE FORMIATO EN CATALIZADORES	26
6.3.1	ESPECIE FORMIATO EN GALIO	28
6.4	ESPECIE CO EN LOS CATALIZADORES	31
6.4.1	VARIACIÓN DE LA PRESIÓN DE H ₂	34
6.5	DERIVACIÓN DE LAS CINÉTICAS DE REACCIÓN DEL MONÓXIDO DE CARBONO Y METANOL	36
6.5.1	VELOCIDAD DE FORMACIÓN DE CO	36
6.5.2	VELOCIDAD DE FORMACIÓN DE METANOL	38
6.6	ENERGÍA DE ACTIVACIÓN	38

7	<u>CONCLUSIONES</u>	<u>43</u>
8	<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	<u>44</u>
9	<u>ANEXO</u>	<u>49</u>
9.1	DERIVACIÓN DE LA ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE LA SÍNTESIS DE METANOL USANDO SUPOSICIONES LANGMUIR-HINSHELWOOD	49
9.1.1	HIDROGENACIÓN DEL FORMIATO ES EL RDS(A)	49
9.1.2	HIDROGENACIÓN DEL ÁCIDO FÓRMICO ES EL RDS (B)	49
9.1.3	HIDROGENACIÓN DEL METOXI ES RDS(C)	50
9.2	DERIVACIÓN DE LA ECUACIÓN DE VELOCIDAD RWGS USANDO LANGMUIR-HINSHELWOOD	51
9.3	CALIBRACIÓN DE CONTROLADORES DE FLUJO	52
9.3.1	SISTEMA 1	53
9.3.2	SISTEMA 2	55



Índice de Figuras

❖ <i>Figura 2.1: Comparación del ciclo catalítico con y sin catalizador, en una reacción química [11].</i>	3
❖ <i>Figura 2.2: Reflectancia Difusa.</i>	7
❖ <i>Figura 2.3: Espectro infrarrojo de la hidrogenación del CO₂ [29, 30].</i>	10
❖ <i>Figura 5.1: Fotografía de sistema experimental cinético.</i>	18
❖ <i>Figura 5.2: Sistema de reacción para ensayos catalíticos.</i>	19
❖ <i>Figura 5.3: Celda infrarroja DRIFTS.</i>	22
❖ <i>Figura 5.4: Background de una muestra a 240°C y 35 ml/ min de H₂.</i>	22
❖ <i>Figura 5.5: Espectrómetro de masa OmniStar PFEIFFER VACUUM</i>	23
❖ <i>Figura 6.1: Orden de reacción de los catalizadores de Cu/SiO₂ (cuadrados) y CuGa/SiO₂ (círculos). Las velocidades intrínsecas del CO y metanol en (a) variando la Presión parcial de H₂ (P CO₂=200 kPa), en (b) Presión parcial de CO₂ (P H₂=400k).A 260°C y presión total de 8 bar [43].</i>	24
❖ <i>Figura 6.2: Espectro DRIFTS de la hidrogenación de CO₂ sobre catalizadores de Cu/SiO₂ y CuGa/SiO₂ cuyas condiciones de reacción son: T=240°C, P=500kPa, H₂/CO₂=3.</i>	25
❖ <i>Figura 6.3: Resultados in situ-DRIFTS a 210°C y 500 kPa con alimentación H₂/CO₂ = 3 (35 mL/min).</i>	26
❖ <i>Figura 6.4: Espectro infrarrojo correspondiente a la vibración del enlace C-H sobre el catalizador de CuGa5/SiO₂ a T=240°C, P=500KPa. En el panel (a) la presión parcial del CO₂ es 50 kPa y va cambiando la presión de H₂ [entre 145 hasta 393 kPa]. Por otro lado en el panel (b) la presión parcial de H₂ es de 321 kPa y va cambiando la presión de CO₂ [entre 14 hasta 107 kPa] [43].</i>	27
❖ <i>Figura 6.5: Peak de Formiato adsorbido en el catalizador de Cu- Ga/SiO₂ a 240°C y 500 kPa.</i>	28

❖ <i>Figura 6.6: Espectro FTIR in-situ observado en el catalizador (a) Cu/SiO₂ y (b) Cu/TiO₂ a una temperatura de 373 K, 300kPa, H₂/CO₂=3, flujo de 100ml/min [47].</i>	29
❖ <i>Figura 6.7: Espectro FTIR in-situ observado en la señal 1659 cm⁻¹ para el catalizador de CuGa5/SiO₂ a una temperatura de 240°C, 500 kPa en donde la presión parcial de H₂ (321kPa) es constante para el caso (a) y presión constante de CO₂ (50kPa) para el caso (b) .</i>	30
❖ <i>Figura 6.8: Variación del número de onda de la especie carbonilo en superficie, en función de la presión parcial del CO₂, para un catalizador de Cu-ZnAl₂O₄ [53].</i>	32
❖ <i>Figura 6.9: Señal del CO variando la presión de CO₂ en el catalizador de Cu-Ga/SiO₂ a 240°C.</i>	32
❖ <i>Figura 6.10: Señal del CO_(g) variando la presión de CO₂ en el catalizador de Cu/SiO₂ a 240°C.</i>	33
❖ <i>Figura 6.11: Relación de la absorbancia del peak de CO absorbido, variando la presión de CO₂ en el catalizador de CuGa/SiO₂ a 240°C.</i>	33
❖ <i>Figura 6.12: Relación de la absorbancia del peak de CO absorbido, variando la presión de CO₂ en el catalizador de Cu/SiO₂ a 240°C.</i>	34
❖ <i>Figura 6.13: Señal del carbonilo variando la presión de H₂ en el catalizador de CuGa/SiO₂ a 240°C y CO₂ cte.</i>	35
❖ <i>Figura 6.14: Señal del carbonilo variando la presión de H₂ en el catalizador de Cu/SiO₂ a 240°C y CO₂ cte.</i>	35
❖ <i>Figura 6.15: Espectro DRIFT del peak de CO a 2077 cm⁻¹ en el catalizador de CuGa/SiO₂, durante la hidrogenación de CO₂ a una T=240°C, P=500 kPa en donde: (a) presión constante de CO₂ (107 kPa) y (b) Presión constante de H₂ (321kPa) [43].</i>	37
❖ <i>Figura 6.16: Hidrogenación de la especie Formiato previamente absorbido en el catalizador de CuGa/SiO₂, a T=240°C, P=500kPa.</i>	39
❖ <i>Figura 6.17: Velocidad de hidrogenación del formiato (HCOO) en el catalizador CuGa/SiO₂ a 35 ml/min de H₂.</i>	40
❖ <i>Figura 6.18: Velocidad de hidrogenación del formiato (HCOO) en el catalizador Cu/SiO₂ a 35 ml/min de H₂.</i>	40

❖ <i>Figura 6.19: Energía de activación de la especie formiato en el catalizador CuGa/SiO₂ y Cu/SiO₂ con un flujo de 35ml H₂.</i>	41
❖ <i>Figura 9.1: Controladores de flujo</i>	52
❖ <i>Figura 9.2: Calibración de hidrógeno.</i>	53
❖ <i>Figura 9.3: Calibración del CO₂.</i>	53
❖ <i>Figura 9.4: Calibración del Helio.</i>	54
❖ <i>Figura 9.5: Calibración de Argón.</i>	54
❖ Figura 9.6: Calibración de H₂.	55
❖ <i>Figura 9.7: Calibración de Ar.</i>	55
❖ <i>Figura 9.8: Calibración de Helio.</i>	56



Índice de Tablas

- *Tabla 2.1: Pasos elementales de la reacción de hidrogenación de metanol [37]. En donde “*” denota sitio vacante y “X*” significa especie adsorbida. 12*
- *Tabla 2.2: Pasos elementales para la reacción redox de water-gas shift inversa [37]. En donde “*” denota sitio vacante y “X*” significa especie adsorbida..... 14*
- *Tabla 5.1: Propiedades físicas de la preparación de catalizadores [41]...... 17*
- *Tabla 6.2: Energía de activación aparente de las especies formiato en los catalizadores de cobre..... 41*



1 Introducción

Actualmente, el mundo se ha centrado en la creciente demanda energética, por lo que los principales temas de interés y preocupación muchos países se relacionan con la búsqueda de nuevas fuentes de energía. El desarrollo del transporte, aumento de la población y del sector industrial, han producido un dramático crecimiento en el consumo mundial de energía desde 911 MTCE (millones de toneladas de crudo equivalente) [1] , lo que nos vuelve muy dependientes de los combustibles fósiles. En noticias de la última década la OPEP (Organización de Países Exportadores de Petróleo) postulo que el 2015 había un consumo de 92,7 millones de barriles diarios y se estima que para el 2016 la cifra habrá aumento hasta los 95,2 millones de barriles diarios [2]. El consumo energético también conlleva a la emisión elevada de gases a la atmósfera, como monóxido de carbono, hidrocarburos (como el metano), óxidos de nitrógeno (NO_x), dióxido de azufre (SO_2), ozono (O_3), y principalmente dióxido de carbono, siendo este último unas de las causas más importantes del calentamiento global. Por otro lado, el CO_2 es también una fuente de carbono de bajo costo, no es tóxico y se encuentra presente dentro de los gases que emite mayormente la industria química. En consecuencia, se están dedicando a la búsqueda de tecnologías que permitan disminuir el nivel de dióxido de carbono en la atmósfera. Una de estas alternativas es utilizándolo como materia prima para la obtención de productos con un alto valor agregado o en combustibles que al ser utilizados tendrían un menor impacto neto en las emisiones de CO_2 [3].

Una de estas alternativas que ha tenido un mayor énfasis ha sido la hidrogenación de dióxido de carbono hacia la obtención de metanol. Actualmente, el metanol (CH_3OH) es producido en grandes volúmenes por la industria química (La demanda mundial alcanza aproximadamente las 50 Mtons/año [4]), además que puede ser usado como materia prima para la producción de solventes, plásticos, resinas y pinturas.

El metanol como combustible es factible ya que en condiciones normales, podemos encontrarlo en estado líquido y sintetizarlo por la reacción de Fischer-Tropsch [5].

La reacción de hidrogenación de dióxido de carbono para la síntesis de metanol es la reacción (1.1).



También existe otras reacciones de por medio, como la formación de monóxido de carbono por medio de la reacción (1.2) de desplazamiento agua- gas (o water gas shift)



El metanol es una reacción exotérmica, por lo que sus conversiones se verán limitadas por el equilibrio termodinámico a altas temperaturas. Esto justifica el uso de catalizadores (catálisis heterogénea) para elevar su velocidad de formación de metanol a baja temperatura. La reacción de metanol, ecuación (1.2) también ha sido estudiada sobre múltiples catalizadores en base a Cu, Zn, Cr y Pd, los cuales también han tenido buena actividad [6].

A nivel industrial la síntesis de metanol se lleva a cabo sobre catalizadores de cobre y óxido de zinc soportados en alúmina (Cu/ZnO/Al₂O₃) [4] .Sin embargo, estos catalizadores tienen una baja selectividad hacia el metanol.

Para aumentar la selectividad de la síntesis de metanol se han empleados promotores en los catalizadores. Uno de los promotores estudiados es el Ga. Estos estudios indican que la adición de Ga a los catalizadores de cobre, aumenta la actividad catalítica favor de la velocidad de formación de metanol [7, 8].

Anteriormente en el grupo de laboratorio de catálisis y carbones de la Universidad de Concepción se hicieron estudios cinéticos [9], en donde uno ingresa los reactivos (en forma de gases) sobre un reactor de flujo y a la salida de este se encuentra conectado un espectrómetro, el cual detecta los productos a la salida del reactor, para luego determinar la velocidad de reacción. Para determinar la velocidad se debe conocer el paso cinéticamente relevante, además de los pasos elementales y, lo más importante, los intermediarios que se forman durante la reacción. Para lograr la detección de estos intermediarios, el experimento se realizó en una celda infrarroja. De esta forma se pudo determinar los intermediarios presentes en la reacción de hidrogenación de CO₂, sobre un catalizador de Cu y Cu-Ga, además de las variaciones de presión y temperatura sobre estos, con la finalidad de obtener información de los efectos de estos en los catalizadores y sus diferencias con el uso y no uso del promotor galio. Esto permitirá, finalmente, explicar la actividad, selectividad y pasos

cinéticamente relevantes en función de las condiciones de reacción y de las propiedades físico-químicas de los catalizadores.

2 Antecedentes

2.1 Catalizador

Un catalizador es una sustancia que reduce la barrera de energía potencial que los reactantes requieren para formar productos. Esta disminución de energía está reflejada en la energía de activación para la reacción, y en consecuencia, en un aumento de la velocidad de reacción. Aunque un catalizador puede aumentar la velocidad de una reacción, nunca modifica el equilibrio o punto final de la misma, que está regido solamente por la termodinámica. Es decir, con o sin catalizador, la constante de equilibrio para la reacción es siempre la misma, si es que la temperatura y la presión permanecen constantes [10]. En catálisis se tiene reacciones homogéneas y heterogéneas. Este trabajo se enfoca en el uso de catalizadores heterogéneos, es decir, los que se encuentran en distinto estado (sólido, líquido, gas) a los reactivos y productos. En **Figura 2.1**, dos reactivos A y B forman el producto P. Como se visualiza en la imagen, el catalizador adsorbe los reactivos para que ocurra la reacción química con una energía potencial menor a la requerida sin la presencia del catalizador; el producto P, después de haberse formado, se libera desde la superficie del catalizador, dejando a este último libre para nuevas moléculas de los reactivos sin adsorber.

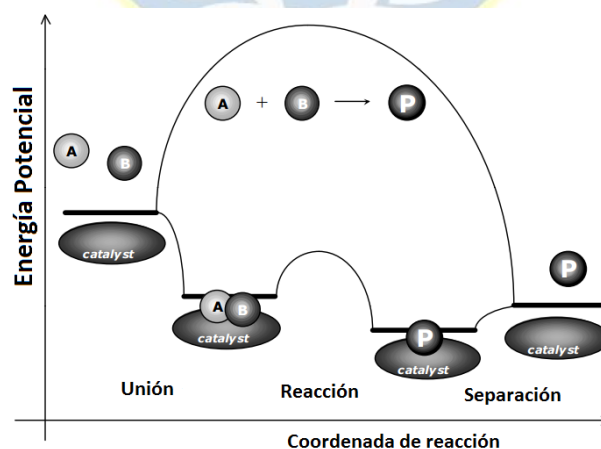


Figura 2.1: Comparación del ciclo catalítico con y sin catalizador, en una reacción química [11].

2.1.1 Características de un catalizador sólido

Un catalizador sólido está conformado por dos componentes:

2.1.1.1 Fase activa

En la fase activa, su función es catalizar una determinada reacción química. Las fases activas pueden ser metales, óxidos metálicos, sulfuros metálicos o carburos metálicos.

2.1.1.2 Soporte catalítico

El soporte catalítico juega un rol significativo en la actividad de catalizadores soportados sobre el mismo. El soporte proporciona una gran área superficial y estabilidad en la dispersión del componente activo [12]. Además de aumentar la superficie activa del catalizador, el soporte puede ofrecer otras virtudes entre las que cabe mencionar: mejora la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de los sitios activos por efecto de la alta temperatura; facilita la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas (oxidaciones), evitando así la acumulación de calor y la elevación de la temperatura en el interior de pastillas porosas, lo que pone en peligro la estabilidad del catalizador; mejora las propiedades mecánicas del catalizador [13, 14].

2.1.1.3 Promotor catalítico

Los promotores son especies químicas que incorporadas a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permiten mejorar las propiedades catalíticas. Dichas sustancias por sí solas son poco activas, o no lo son, pero adicionadas a un catalizador aumentan significativamente su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación [15].

Los promotores suelen incorporarse a la composición del catalizador en pequeñas concentraciones y se clasifican en texturales y químicos. Los promotores químicos son aditivos que mejoran la actividad y/o selectividad del componente activo. Por otro lado, los promotores texturales tienen la misión de estabilizar el sistema metal-soporte, esto facilitan la preparación de los catalizadores, aumentando la dispersión durante la reacción [16].

2.1.2 Características del catalizador

- El catalizador debe exhibir una buena selectividad hacia los productos deseados y la minimización de subproductos indeseables.
- El catalizador debe alcanzar tasas adecuadas de reacción en las condiciones de reacción deseadas del proceso (recordando que el logro de una buena selectividad suele ser más importante que el logro de una alta actividad catalítica).
- El catalizador debe mostrar un rendimiento estable en las condiciones de la reacción, durante largos períodos de tiempo, o debe ser posible recuperar un buen rendimiento por medio de un tratamiento adecuado del catalizador desactivado, después de períodos cortos.
- El catalizador debe tener una buena accesibilidad de los reactivos y de los productos a los sitios activos de tal manera que altas tasas pueden ser alcanzadas por volumen de reactor [13].

2.1.3 Estabilidad

La estabilidad química, térmica y mecánica de los catalizadores determina su tiempo de vida en reactores industriales. Son numerosos los factores que influyen en la estabilidad, entre los principales se encuentran la descomposición, la coquificación y el envenenamiento que causan la desactivación de catalizadores [17]. En el caso de los catalizadores de níquel, usualmente utilizados en la metanación de CO y CO₂, la disolución de átomos de carbono adsorbidos en superficies planas de cristales de níquel conduce a la formación de filamentos de coque y, en consecuencia, a la rápida desactivación de los catalizadores. La velocidad de formación de coque es mucho menor en metales nobles [12].

2.2 Régimen cinético

Una expresión cinética precisa rara vez se puede obtener, si esta es influenciada por las limitaciones de transferencia de masa (interna y externa) y de calor entre las partículas de catalizador, por lo que es necesario establecer condiciones experimentales que garanticen

que los datos obtenidos de la velocidad sean adquiridos bajo un estricto régimen de control cinético [18].

Para verificar que no existen limitaciones difusionales externas (entre el seno del fluido y la superficie externa de la partícula) y de calor, se utilizará el criterio de Mears [19, 20].

$$\frac{Rr_p n}{k_m C_0} < 0,15 \quad (2.1)$$

$$\left| \frac{-\Delta H_{rxn} Rr_p E_a}{hT^2 R_g} \right| < 0,15 \quad (2.2)$$

En que,

R: Velocidad de reacción observada por unidad de volumen de catalizador.

r_p : Radio medio de partículas.

n: Orden de reacción.

k_m : Coeficiente de transferencia de materia.

C_0 : Concentración de reactivo en el seno del fluido.

H_{rxn} : Calor de reacción.

E_a : Energía de activación.

h: Coeficiente de transferencia de calor en la fase gas.

T: Temperatura en el seno del fluido.

R_g : Constante de gases ideales.

Para descartar la existencia de gradientes de concentración dentro de la partícula de catalizador, se plantea un criterio similar al de Mears, llamado criterio de Weisz-Prater [20, 21].

$$N_{w-p} = \frac{Rr_p^2}{C_s D_{eff}} \leq 0,3 \quad (2.3)$$

Donde, además de las variables ya conocidas, C_s es la concentración del reactivo en la superficie externa de la partícula, y D_{eff} es la difusividad efectiva en los poros del catalizador.

2.3 Espectroscopia de infrarrojo

2.3.1 Fundamentos

La espectroscopia molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Dependiendo de la región del espectro en el que se trabaje y, por tanto, de la energía de radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda) esta interacción será de diferente naturaleza: excitación de electrones, vibraciones moleculares y rotaciones moleculares [22]. A medida que la molécula adsorbe la radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Las transiciones entre dos estados rotacionales requieren de muy poca energía, por lo que solo es posible observarlas específicamente en el caso de muestras gaseosas.

La espectroscopia infrarroja in-situ (IR) es un método espectroscópico para el rango espectral de infrarrojos que se puede utilizar en entornos definidos durante la preparación, modificación, función, y reacción o el análisis en el entorno estudiado [23], en este caso sobre un catalizador sólido.

2.4 Espectroscopia de “Reflectancia Difusa” (DRIFTS)

La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión como se muestra en la *Figura 2.2*, y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son débiles absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda [24].

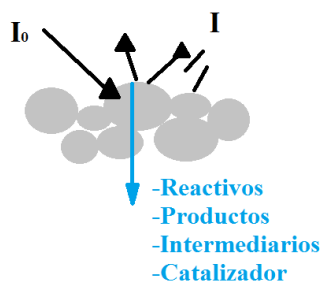


Figura 2.2: Reflectancia Difusa.

[Elaboración propia sacado de la definición [24]].

2.4.1 Espectro infrarrojo de transmisión difusa

Esta técnica se puede aplicar a muestras sin tratar de superficies rugosas o convertidas en polvo y dispersadas en una matriz no absorbente de la radiación IR como el KBr o el KCl. Para obtener un buen espectro es conveniente que el tamaño de los granos de muestra sean muy pequeños y con una distribución de tamaño lo más estrecha posible [25].

2.4.2 Monitoreo de velocidades de reacción In-situ

La espectroscopia infrarroja permite identificar grupos funcionales presentes en una determinada muestra. Bajo este concepto, se pueden dar usos cualitativos y cuantitativos a esta herramienta. Si combinamos la aplicación cuantitativa con la variable de tiempo es posible monitorear el progreso de una reacción química [26].

Mediante la toma de un espectro se identifican los grupos funcionales, cada uno con se encuentra expresado en el espectrograma por medio de picos. Estos varían su altura y área en función de la concentración en que se encuentran [27].

Al monitorear una reacción química se obtiene una serie de espectros a diferentes tiempos. Cuando se superponen dichos espectros se observa que algunos de los picos varían en altura y área. Los picos que crecen representan grupos funcionales de productos, por otro lado si disminuyen, son reactivos o grupos funcionales intermediarios.

2.5 Regiones espectrales importantes en el IR

El IR medio se suele estudiar en cuatro zonas [28]:

2.5.1 Región de vibración de extensión X-H ($4000-2500\text{ cm}^{-1}$)

Esta absorción corresponde a la extensión de enlaces con hidrógeno (alcoholes, aminas y enlaces C-H), y no se ve muy afectada por el resto de la molécula por lo que las bandas son bastante constantes en esa zona.

Las vibraciones de los enlaces C-H en los grupos metilo y metileno son las más características a la hora de identificar un compuesto como orgánico conteniendo al menos un centro alifático, y aparecen entre $3000-2850\text{ cm}^{-1}$.

El enlace O-H produce una banda ancha en el rango 3700-3600 cm^{-1} , que probablemente es una de las más dominantes y características entre las absorciones de grupos funcionales. Si hay enlace por puente de hidrógeno (muy frecuente aunque en distinta extensión) se produce un ensanchamiento de las bandas y una ligera disminución en la frecuencia de absorción. La distinción entre alcoholes primarios, secundarios y terciarios se hace con la ayuda de las bandas de enlaces C-O- y O-H.

El enlace N-H se suele observar entre 3400 y 3300 cm^{-1} y generalmente es una absorción más aguda que la O-H. Los compuestos con el grupo NH_2 presentan una estructura doblete mientras que las aminas secundarias tienen una única banda aguda.

2.5.2 Región del triple enlace

En esta región (2500-2000 cm^{-1}) absorbe un número muy limitado de compuestos, de modo que su presencia se hace fácilmente evidente ($-\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{O}$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{N}^+ \equiv\text{C}-$ -). Mientras que el enlace $-\text{C}\equiv\text{C}-$ se presenta como una banda muy débil, las demás son de intensidad media.

2.5.3 Región del doble enlace

Las bandas principales (2000-1550 cm^{-1}) se deben al grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ (1830-1650 cm^{-1}) y al doble enlace $\text{C}=\text{C}$, siendo la primera mucho más intensa que la segunda y una de las más fáciles de reconocer en el espectro. Otras bandas en esta zona son la $\text{C}=\text{N}$ y la flexión de aminas y alcoholes.

2.6 Señal infrarroja

En los espectros calculados se observarán como gráficos en los cuales el eje x representa las regiones espectrales en las que se encuentran los compuestos y el eje “y” representa la altura del peak medida en absorbancia. Un ejemplo de los espectros obtenidos se encuentra en la *Figura 2.3*, la cual muestra la señal del CO_2 (g) a los 2300 cm^{-1} y sobre los 3600 cm^{-1} , la cual se denomina señal sobretono (overtone).

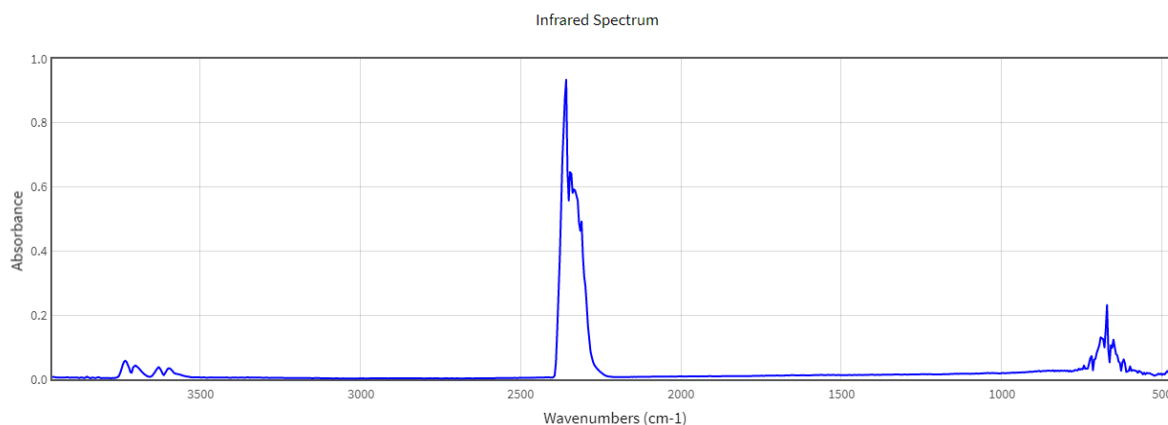


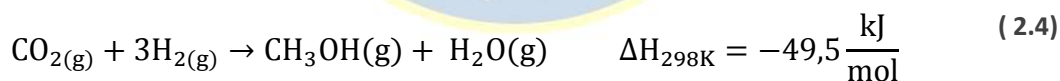
Figura 2.3: Espectro infrarrojo de la hidrogenación del CO₂ [29, 30].

2.7 Síntesis de metanol

El metanol fue descubierto en por R. Boyle en 1661, pero fue después que recibió su nombre cuando se definió el nombre “Metil” en 1835. Más adelante este se sintetizó mediante la destilación de la madera por lo que se conoció como “Espirito de madera” [31].

Hoy en día el metanol se produce a escala industrial a través de una mezcla de gas de síntesis (90%*H*₂, 5%*CO*₂, 5%*CO*) a presiones de 50-100 bar y temperaturas entre 200-300°C sobre catalizadores de *Cu/ZnO/Al*₂*O*₃ [4].

A partir de dióxido de carbono, el metanol puede ser obtenido de la reacción con hidrógeno, como lo muestra la ecuación (2.4).



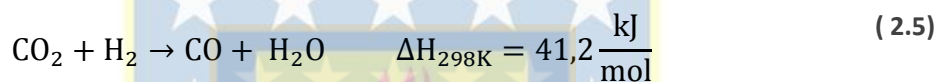
Desde el punto de vista termodinámico, la síntesis de metanol (ecuación (2.4)) es exotérmica e involucra una disminución en el número de moles de gas, así que de acuerdo al principio de Le Châtelier, las bajas temperaturas y altas presiones favorecen la conversión [32].

La actividad de los catalizadores de cobre en la síntesis de metanol se ve disminuida cuando se utilizan alimentaciones puras de dióxido de carbono e hidrógeno, producto de la formación de otros productos mediante reacciones paralelas. Una de las principales razones

para la disminución de la actividad es la presencia del agua. El agua que se forma a partir de la hidrogenación de CO₂ se adsorbe en los sitios activos de cobre y por lo tanto inhibe la adsorción de CO₂ en el siguiente ciclo de reacción. Por lo tanto es importante que esté presente el CO para que reaccione con el agua y se regeneren los sitios activos para la adsorción del CO₂ [33].

2.7.1 Reacciones secundarias en hidrogenación de CO₂

Dentro de las reacciones que ocurren en un reactor en la cual ingresa dióxido de carbono e hidrógeno, parte del CO₂ se convierte en CO por medio de la reacción de r-WGS (reverse wáter gas shift), ecuación (2.5).



Para la síntesis de metanol, la R-WGS es una reacción endotérmica, la cual exhibe una disminución en la conversión a medida que disminuye la temperatura. Es por lo anterior que la síntesis de metanol se prefiere llevar a cabo a bajas temperaturas, principalmente para aumentar la formación de metanol y también para prevenir la sinterización de los catalizadores [34].

2.7.2 Catalizadores usados para la hidrogenación del CO₂

En la hidrogenación de CO₂, los catalizadores más utilizados son el Cu, Zn, Cr y Pd los cuales evitan la producción de hidrocarburos, maximiza la selectividad y mejora el rendimiento. Entre los catalizadores tenemos el Cu/ZnO, este es conocido por su alta actividad y selectividad [6], además de ser actualmente el catalizador comercial de esta reacción.

2.7.3 Promotor catalítico para la hidrogenación

En las reacciones de hidrogenación para una mezcla de gas de síntesis, se han estudiados muchos promotores [3, 4, 7, 8], en énfasis con el Zn [3, 4] y el Ga [7, 8]. En particular se ha demostrado claramente que el Ga tiene un fuerte efecto promotor, tanto en la actividad de los catalizadores de cobre hacia la síntesis de metanol, como también en su

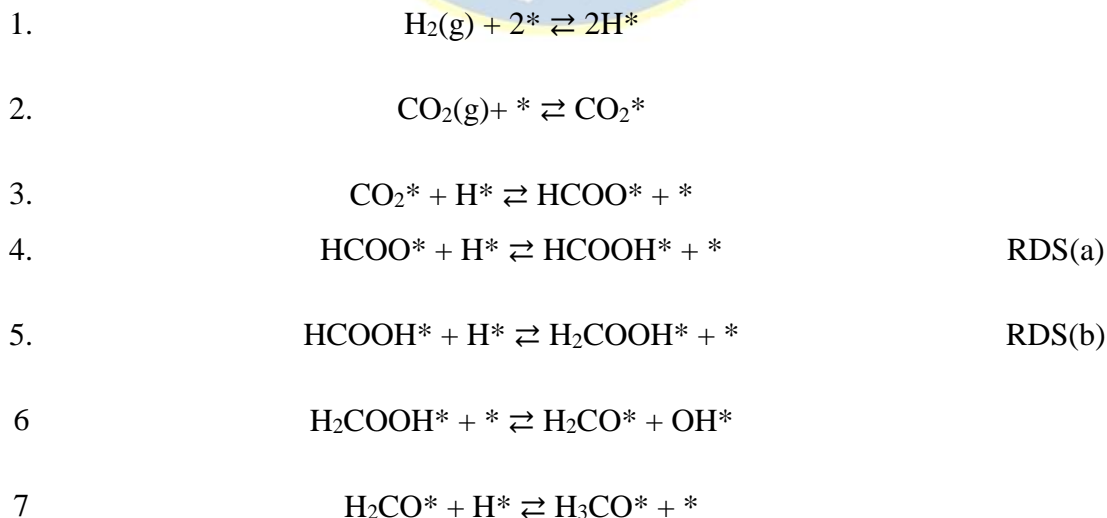
estabilidad [7]. La alta actividad de estos materiales en la hidrogenación de CO₂ estaría relacionada con la presencia de la especie Ga₂O₃ en la superficie del catalizador, la cual provocaría un aumento en la razón Cu⁺/Cu⁰ en la superficie del catalizador durante la reacción. Así, el efecto estaría dado por una interacción a escala atómica entre el cobre y el óxido de galio contiguo al metal [7, 8].

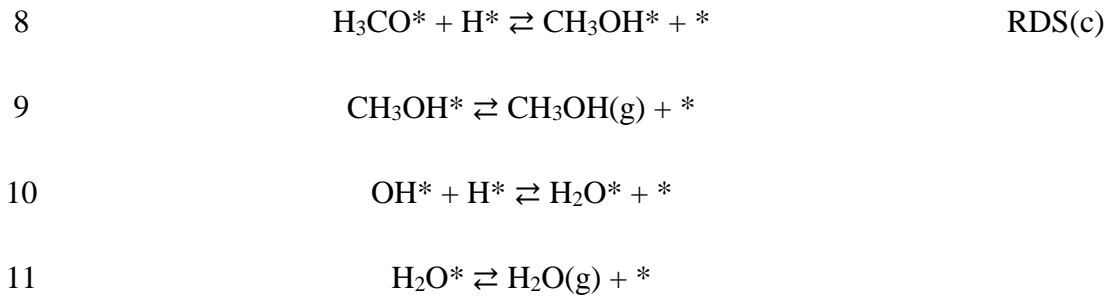
2.8 Mecanismo de formación de metanol

El mecanismo para el proceso de síntesis de metanol se ha sujeto a un constante debate debido a los intermediarios que participan la reacción en cuestión, además que si la reacción Water-gas shift (RWGS) es paralela o no a esta [11, 35-38]

El mecanismo presento por Grabow [37] se muestra en la **Tabla 2.1** para hidrogenación de metanol y **Tabla 2.2** para Water-gas Shift que se utilizaran en este trabajo. En este sugiere que el metanol es formado por vía el intermediario de formiato (HCOO*), el CO₂ es absorbido por el catalizadores y el H₂ es disociado en hidrógeno atómico en la superficie. Las derivaciones de las velocidades de reacción mediante suposiciones Langmuir-Hinshelwood se verán presentados en los resultados debido a los datos cinéticos eh infrarrojos obtenidos de estos.

Tabla 2.1: Pasos elementales de la reacción de hidrogenación de metanol [37]. En donde “*” denota sitio vacante y “X*” significa especie adsorbida.





Pasos cinéticamente relevantes: (a) Hidrogenación del Formiato (b) Hidrogenación del ácido fórmico (c) Hidrogenación del metoxy.

Para determinar la velocidad de formación de metanol, se han propuestos 3 pasos cinéticamente relevantes. El primero es en base al trabajo de Kunkes [38] y colaboradores, los cuales en base a una sustitución isotópica del Hidrógeno por Deuterio (H/D), sugiere que la hidrogenación del formiato (paso 4 de la **Tabla 2.1**) es el paso cinéticamente relevante (RDS(a)), además que se asumen que todos los demás pasos se encuentran equilibrados

$$r_{MeOH} = k_4 K_1 K_2 K_3 P_{CO_2} P_{H_2} \theta_*^2 \quad (2.6)$$

Si consideramos la hidrogenación del ácido fórmico (HCOOH^*) como el paso cinéticamente relevante (RDS(b)) [39] tenemos que la velocidad queda como:

$$r_{MeOH} = k_4 K_1 K_2 K_3 P_{CO_2} P_{H_2}^{1.5} \theta_*^2 \quad (2.7)$$

Por otro lado si consideramos que la hidrogenación del H_3CO^* es el paso cinéticamente relevante (RDS(c)) obtenemos que la cinética se expresa como:

$$r_{MeOH} = K_1^{1.5} \sqrt{k_8 k_{10} K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 K_7} P_{CO_2}^{0.5} P_{H_2}^{1.5} \theta_*^2 \quad (2.8)$$

La deducción de las velocidades de formación de metanol (2.6), (2.7) y(2.8) se pueden apreciar en el apéndice.

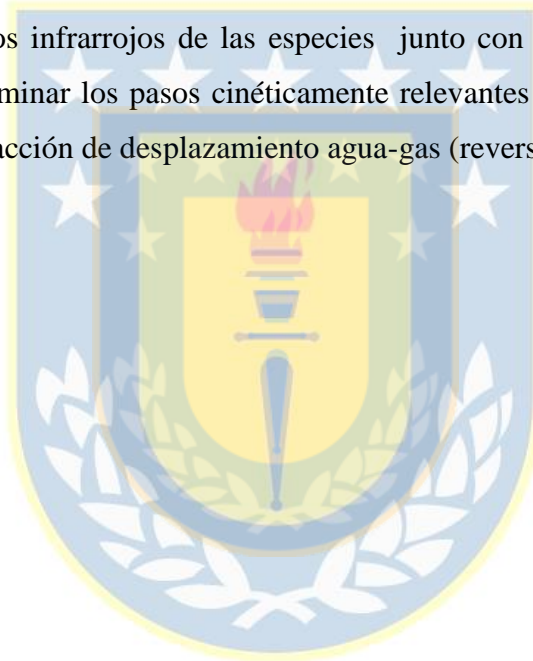
Por otro lado en la Tabla 2.2 se muestra los pasos elementales para la RWGS

Tabla 2.2: Pasos elementales para la reacción redox de water-gas shift inversa [37]. En donde “*” denota sitio vacante y “X*” significa especie adsorbida.



3 Hipótesis del Trabajo

- La adición de Galio sobre catalizadores de Cu/SiO₂ posee una influencia positiva sobre la velocidad de formación de metanol.
- La presencia de Galio da lugar a la adsorción de nuevas especies intermediarias (formiatos).
- Los espectros infrarrojos de las especies junto con el mecanismo propuesto, logran determinar los pasos cinéticamente relevantes para la hidrogenación de CO₂ y la reacción de desplazamiento agua-gas (reverse wáter-gas shift).



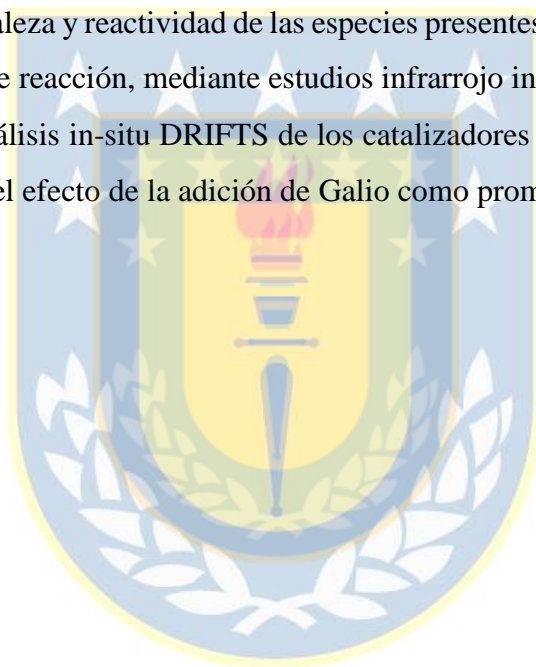
4 Objetivos

4.1 Objetivo general

Estudiar la reacción de hidrogenación de CO_2 sobre los catalizadores Cu/SiO_2 y CuGa/SiO_2 en su actividad catalítica y selectividad para la formación de metanol.

4.2 Objetivos específicos

- Determinar los efectos de cambios de presión y temperatura del sistema sobre el mecanismo de reacción de hidrogenación de CO_2 , sobre los catalizadores Cu/SiO_2 y CuGa/SiO_2 .
- Estudiar la naturaleza y reactividad de las especies presentes en la superficie catalítica en condiciones de reacción, mediante estudios infrarrojo in-situ.
- Comparar los análisis in-situ DRIFTS de los catalizadores a las mismas condiciones para determinar el efecto de la adición de Galio como promotor de la reacción.



5 Trabajo experimental

5.1 Preparación de catalizadores

Se prepararon catalizadores Cu(10% p/p)/SiO₂ y Cu(10% p/p)-Ga/SiO₂ por el método de microemulsiones inversas [40] en el laboratorio de “Carbocat” por Juan Medina [41]. Se usó SiO₂ (Alfa Aesar, 100 m²/g) como soporte para aislar el efecto del metal y el promotor, dado que SiO₂ es inerte en la síntesis de metanol [42]. La fase orgánica (hexano) y el surfactante (Brij L-4, Sigma Aldrich) se mezclaron y luego de unos minutos de agitación se añadió una solución acuosa que contiene el o los precursores metálicos (Nitratos de cobre y galio, 0,65 M). Una vez que se estabiliza el sistema, se agrega hidracina (80 % v/v en agua) como agente reductor para formar las nanopartículas (razón molar Hidracina/Metal = 10). Luego se agrega el soporte y se agita por 12 horas. El sólido se separa mediante filtración al vacío y se seca a 105°C por 12 horas. Finalmente se calcina a 350°C (a una velocidad de 2°C/min) por 4 horas con una rampa de calentamiento de 5°C/min.

5.2 Caracterización de catalizadores

Los catalizadores usados en este trabajo corresponden al Cu/SiO₂ y CuGa5/SiO₂ en donde el diámetro de partícula del cobre fue determinado por TEM y por quimisorción del N₂O. Las características de los catalizadores se encuentran en la **Tabla 5.1**.

Tabla 5.1: Propiedades físicas de la preparación de catalizadores [41].

Catalizadores	Cu Cargado (% wt)	Promedio de Cu d _p TEM (nm)	Promedio de Cu d _p N ₂ O (nm)	Cu fraccional Dispersión ^a
Cu/SiO ₂	9.9	5.0	3.9	0.27
CuGa1/SiO ₂	10.4	6.3	5.9	0.17
CuGa2/SiO ₂	10.5	n.d.	6.5	0.16
CuGa5/SiO ₂	9.7	6.3	6.6	0.16
CuGa10/SiO ₂	10.3	n.d.	6.3	0.16

^aBase a los datos de quimisorción

5.3 Diseño experimental

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en los laboratorios de “Carbocat” del departamento de Ingeniería química de la Universidad de Concepción, utilizando el sistema que se muestra en la Figura 5.1.

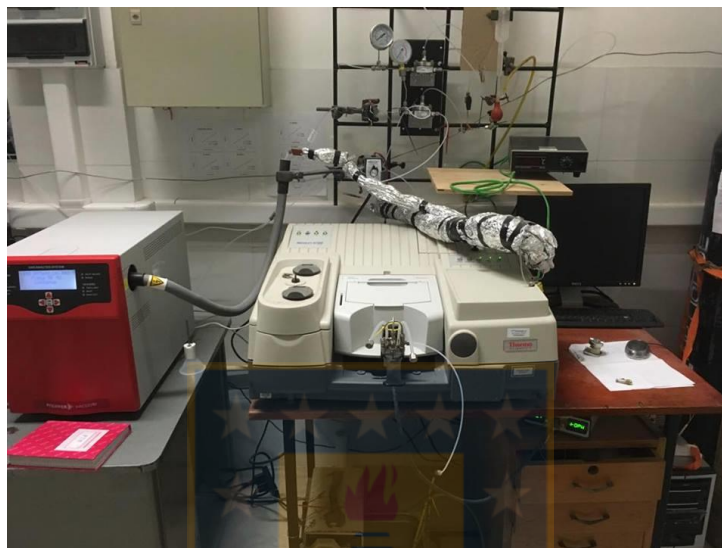


Figura 5.1: Fotografía de sistema experimental cinético.
[Elaboración propia].

Dentro del equipo DRIFTS se encuentran dos celdas, la primera es donde se deposita el catalizador y en donde pasaron los gases de reacción y la segunda celda queda vacía, la cual no interfiere en la reacción.

Los gases de alimentación se encuentran divididos en dos sistemas (Figura 5.2): el sistema 1 y 2. El sistema 1 se encuentra con gases de CO_2 , H_2 , He y Ar, estos son los encargados de la reacción de hidrogenación del CO_2 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2$), además de mantener un flujo de 35 ml/min dentro de la celda, por otro lado, el sistema 2 ese encuentran los gases de H_2 , He y Ar, estos se encargan de purgar, limpiar y reducir el catalizador. Cada gas se encuentra manipulado por un controlador de flujo Brooks (modelo 5850EM) y Kofloc (modelo 8500).

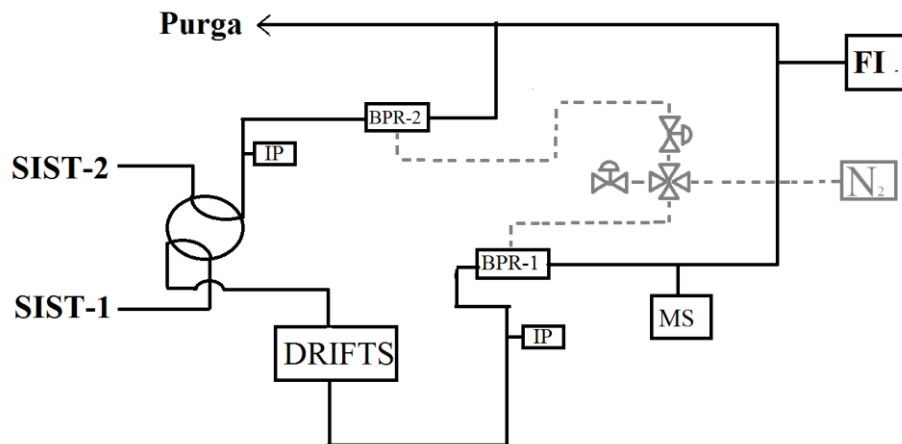


Figura 5.2: Sistema de reacción para ensayos catalíticos

DRIFTS: Celda de análisis infrarrojo
 BPR: válvulas de presión en el sistema
 MS: Espectrómetro de masa
 FI: indicador de flujo
 IP: Indicador de presión
 [Elaboración Propia].

Tanto el sistema 1 como el 2 pueden entrar a la celda pero no al mismo tiempo. Esto se debe a que estos flujos están conectados a una válvula de 4 vías. Esta válvula nos permite discernir qué flujo de gas de los sistemas queremos que ingrese a la celda DRIFTS,

Los gases del sistema 1 en el momento de la reacción fluyen a la celda DRIFTS donde se deposita el catalizador, se controla la temperatura y se realiza la reacción química. Después de salir por la celda DRIFTS pasa por una válvula de presión que ayudan a ajustar la presión total dentro del sistema, para luego ser analizados por el espectrómetro de masa y finalmente ser purgado a la atmósfera.

5.4 Ensayos de hidrogenación de CO₂

El procedimiento experimental se divide en dos partes: El pretratamiento y el ensayo catalítico:

5.4.1 El pretratamiento

El pretratamiento se hace antes de los ensayos catalíticos y consiste en una reducción con H₂ puro:

- Introducir el catalizador a la celda DRIFT.
- Pasar un flujo (35 mL/min) de H₂
- Subir la temperatura 2°C/min hasta 300°C
- Dejar cerca de 90 minutos la temperatura de 300°C y el flujo de hidrógeno.
- Enfriar de la temperatura de reducción hasta la temperatura a la que se desea reaccionar.
- Una vez llegada a la temperatura deseada, utilizar el infrarrojo para calcular un background de la muestra.

El pretratamiento consiste en una reducción del catalizador para lograr su reacción, esta podemos hacerla es hasta los 300°C. Los catalizadores fueron calcinados hasta 350°C pero nosotros podemos calentar hasta 300°C, porque es la temperatura máxima que puede aguantar la celda infrarroja.

5.4.2 Ensayos catalíticos

El objetivo de los ensayos es determinar la actividad catalítica del catalizador cuando logra el estado estacionario. Para ello tenemos la celda infrarroja DRIFTS, la cual muestra la señales de los gases que se encuentran dentro del catalizador, la toma de muestra de esta termina hasta que estas dejen de variar en el tiempo, ósea lleguen a un estado estacionario.

Además del infrarrojo tenemos un espectrómetro de masa que nos ayuda a determinar los gases que salen por medio de su detección de corriente iónica.

El procedimiento se efectúa cuando el catalizador ya ha sido reducido y se encuentra a la temperatura de reacción. En el sistema tenemos un bypass de 4 vías, el cual nos permite

determinar que flujo estamos alimentando y cual se va a la purga. En los flujos se encuentran dos válvulas de presión, las cuales nos permiten ajustar la presión del sistema. Durante los ensayos se demostró que la presión para que se observaran mejor la señal en el infrarrojo es de 5 bar.

Los pasos siguientes son la continuación de la reducción:

- Dejar ambos sistemas (1 y el sistema 2) con un flujo de 35 ml, uno con la reacción y el siguiente con el hidrógeno con el que se reduce el sistema.
- Subir cuidadosamente la presión hasta que el indicador llegue a 4 bar (el sistema ya está a 1 bar + los 4 bar de la válvula de presión).
- Cambiar el bypass para dejar pasar el flujo de reacción a la temperatura deseada.
- Sacar ensayos infrarrojos con intervalos prolongados de tiempo por cada toma de datos, hasta lograr que estos no cambien y lleguen a un estado estacionario.
- Cambiar las razón del flujo de CO_2/H_2
- Repetir la toma de datos infrarrojos para la nueva razón.

5.5 Experimentos In-situ DRIFTS

Se llevó a cabo la espectroscopia infrarroja por transformación de Fourier (in-situ DRIFTS) en un espectrómetro infrarrojo Nicolet 6700 (Thermo Scientific) equipado con un detector MCT y un divisor de haz KBr. Los espectros se obtuvieron mediante un barrido de 200 exploraciones con una resolución de 4 cm^{-1} y presentadas en unidades de absorbancia. Los experimentos se llevaron a cabo usando una cámara ambiental DRIFT de colector inteligente con ventanas ZnSe (*Figura 5.3*). Las muestras se colocaron sin empaquetar o diluir dentro de la celda. Los catalizadores recuperados después de experimentos en reactor de lecho fijo se trituraron finamente y se cargaron sobre el soporte de la muestra. Una vez que el catalizador se colocó en la célula, se enjuagó con He (35 ml / min) durante 10 min y después se redujo en un flujo (35 ml / min) de H_2 durante 1 h a 300°C (velocidad de calentamiento $5^\circ\text{C} / \text{Min}$). Se siguió este procedimiento para asegurar la reducción de la superficie ya que después de las pruebas catalíticas el catalizador se expuso brevemente al

aire. Después de la reducción, la celda se enfrió a la temperatura de reacción y se admitió el flujo reactivo (35 ml / min).

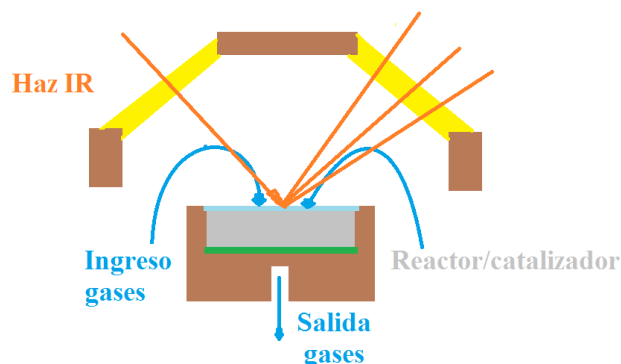


Figura 5.3: Celda infrarroja DRIFTS
[Elaboración propia].

5.6 Muestra de Fondo (Background)

El background (o muestra de fondo) es la toma de datos inicial que hacemos antes de cada toma, antes que dejemos fluir el gas de reacción. Este es usado como fondo base el cual nos permite diferenciar las señales del catalizador (antes de reacción) y los gases absorbidos en este. Un ejemplo del background se puede apreciar en la Figura 5.4.

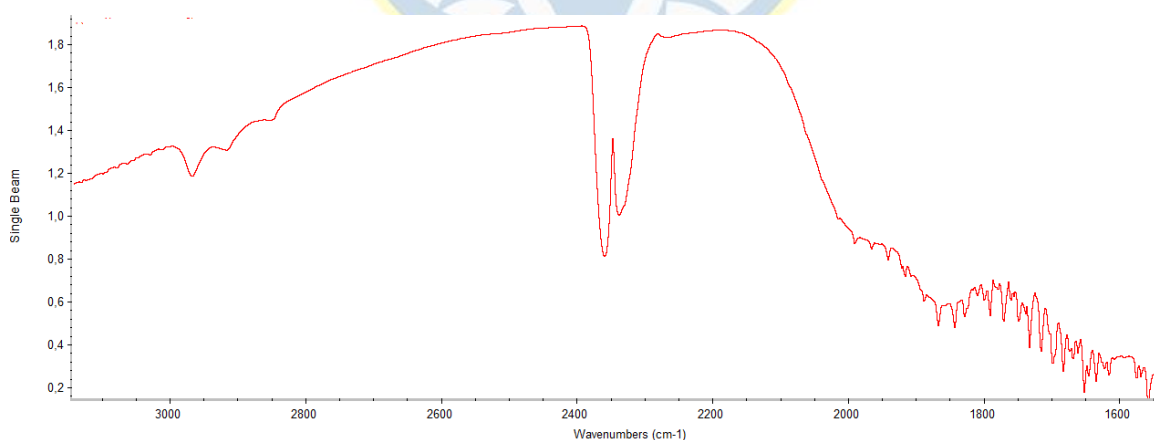


Figura 5.4: Background de una muestra a 240°C y 35 ml/ min de H₂.

[Elaboración propia].

5.7 Espectrómetro de masa

El sistema de medición de concentración de gases corresponde un espectrómetro de masas marca OmniStar PFEIFFER VACUUM (*Figura 5.5*), capaz de medir de manera continúa la concentración de compuestos en un rango de 1 a 300 uma. El instrumento entrega un valor de intensidad de corriente eléctrica (A), representativo de la concentración del compuesto detectado de acuerdo con su peso molecular. La magnitud de la intensidad de corriente, propia de cada compuesto, es directamente proporcional a la concentración presente del mismo al ingresar en el equipo. Así, una calibración adecuada de intensidad de corriente vs concentración (o presión parcial del gas detectado), para cada compuesto relevante en la hidrogenación de CO₂, permite evaluar de forma continua las variaciones de concentración que se producen en los gases participantes de la reacción. Es habitual que con el paso del tiempo se produzca una desviación del valor de corriente eléctrica entregada por el espectrómetro. Esta desviación se genera por desgaste del equipo, y afecta en forma proporcional a la corriente eléctrica medida para cualquier compuesto detectado. Para corregir esta desviación, suponiendo un error proporcional en cada medida, es que se utiliza un gas patrón a una concentración conocida en todas las mezclas de gases (en este trabajo se utiliza Ar a un 10% v/v como gas patrón). Dividiendo el valor de corriente eléctrica medida para cada gas, por el valor de corriente que entrega el equipo para el gas patrón, se corrige el error de desviación. La calibración de corriente eléctrica vs concentración para cada gas, debe incluir la corrección por el gas patrón.

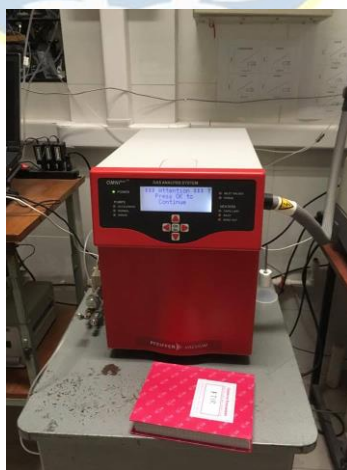


Figura 5.5: Espectrómetro de masa OmniStar PFEIFFER VACUUM

[Elaboración propia].

6 Resultados y discusión

6.1 Resultados cinéticos

Lo primero es mostrar los resultados cinéticos, los cuales fueron obtenidos por Medina [41] para demostrar la actividad catalítica de los catalizadores. Las velocidades (TOF) se presentaron por medio de un estudio de orden de reacción de manera que $TOF_i = kP_{H_2}^a P_{CO_2}^b$ corresponde a la velocidad intrínseca del CO o CH₃OH, a y b corresponde al orden de reacción aparentes, con respecto al H₂ y CO₂ (Figura 6.1).

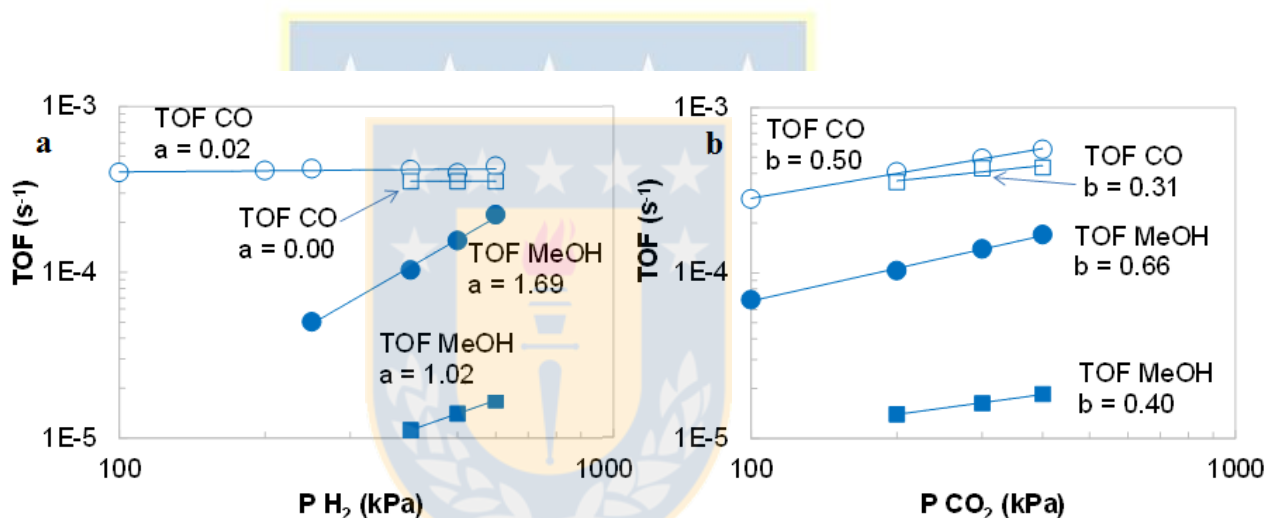


Figura 6.1: Orden de reacción de los catalizadores de Cu/SiO₂ (cuadrados) y CuGa/SiO₂ (círculos). Las velocidades intrínsecas del CO y metanol en (a) variando la Presión parcial de H₂ (P CO₂=200 kPa), en (b) Presión parcial de CO₂ (P H₂=400k).A 260°C y presión total de 8 bar [43].

Al estudiar la se observa claramente el efecto del galio para el aumento de la velocidad de formación de metanol. Por otro lado tenemos que la velocidad de formación de CO no se ve afectada por el cambio de presión de H₂, por lo cual su cinética es afectada sólo por la presión del CO₂ que ingresa al sistema.

6.2 Resultados DRIFTS in situ

Los estudios fueron realizados sobre dos catalizadores Cu/SiO₂ y CuGa/SiO₂, a temperaturas de 180, 210 y 240°C, sobre flujo de 35 ml/min, de hidrógeno, helio y mezcla de CO₂/H₂.

En la se muestra el espectro obtenido durante el estado de reacción de los catalizadores (240°C y 5 bar). La superficie del Cu/SiO₂ es muy limpia, por lo cual las especies detectadas se localizan en los sitios de Cu. Cerca de los 3000 cm⁻¹ se detectan dos peaks, los de 2850 y 2927 cm⁻¹ los cuales se asigna a la vibración del enlace C-H correspondiente a la especie formiato absorbido en el Cu [44]. El peak ancho que aparece en 2300 cm⁻¹ el cual corresponde al CO₂ en fase gas, el cual se encuentra rodeando la celda DRIFTS, así como el CO₂ dentro de esta. El CO absorbido en el cobre se puede evidenciar en la banda que aparece en los 2077 cm⁻¹. El peak que aparece en los 2058 cm⁻¹ que se muestra en el catalizador con galio se atribuye al CO absorbido sobre el Cu[45]. Por otro lado para el catalizador de CuGa/SiO₂, se observa un aumento de las especies en la región del enlace C-H, en comparación con el Cu/SiO₂, por lo cual que el galio aumenta la formación de especies formiatos.

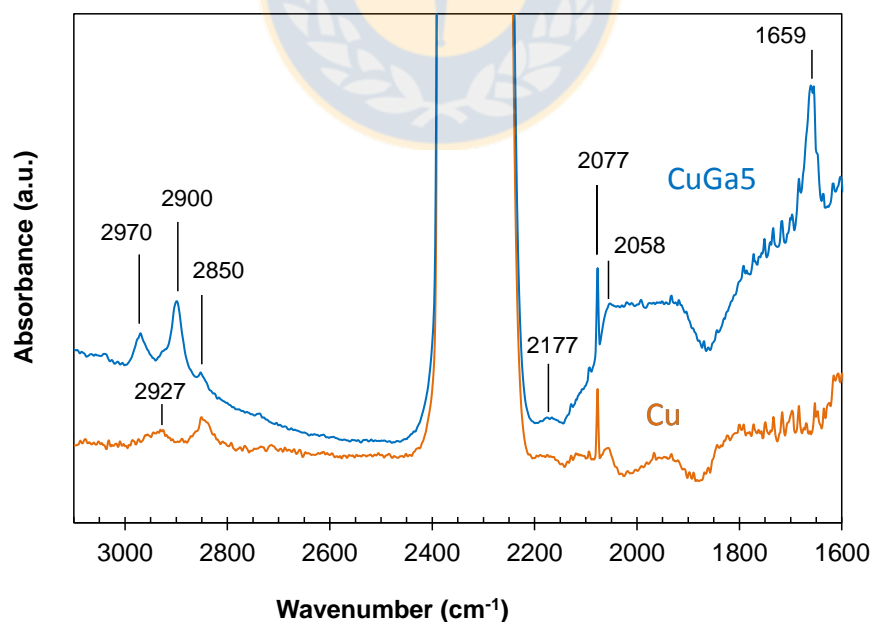


Figura 6.2: Espectro DRIFTS de la hidrogenación de CO₂ sobre catalizadores de Cu/SiO₂ y CuGa/SiO₂ cuyas condiciones de reacción son: T=240°C, P=500kPa, H₂/CO₂=3 [43].

Para el intervalo de estudio se acoto que de las señales fueran entre 3100 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , ya que pasado los 3100 cm^{-1} se encuentra una señal la cual corresponde al CO_2 , esta se denomina overtones y estas no cambian con el catalizador, un ejemplo de estos se encuentra en la *Figura 2.3*. Por otro lado en las señales bajo los 1500 cm^{-1} el espectro entrega un ruido que es difícil diferenciar con una señal de peak. Las señales que se observan en el rango 3100 y 1600 cm^{-1} serán descritas a continuación con sus respectivos análisis.

6.3 Especie formiato en catalizadores

Los resultados in situ DRIFTS para la región correspondiente a las vibraciones C-H (Figura 6.3). En el caso del catalizador Cu/SiO_2 se evidencia la formación de especies formiato (HCOO) adsorbidas sobre Cu, cuyas bandas características aparecen a 2927 y 2850 cm^{-1} [44]. Cuando la reacción se efectúa sobre el catalizador modificado con Ga, se observa la aparición de nuevas bandas, a 2970 cm^{-1} y la más intensa a 2900 cm^{-1} . Estas corresponden a especies formiato adsorbidas sobre Ga_2O_3 [46].

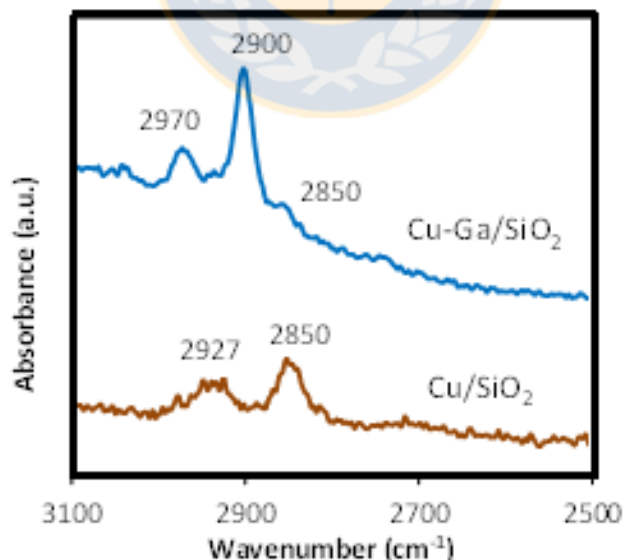


Figura 6.3: Resultados in situ-DRIFTS a 210°C y 500 kPa con alimentación $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ ($35\text{ mL}/\text{min}$).
[Elaboración propia].

Se estudió el efecto del cambio de las presiones parciales de CO_2 y H_2 sobre las especies en superficie sobre el catalizador de CuGa5/SiO_2 ya que presentan una mejor señal de peak y menos ruido en el espectro que en comparación con el catalizador de Cu/SiO_2 . En la *Figura 6.4* muestra la respuesta del grupo formiato a los diferentes cambios de la presión parcial de CO_2 y H_2 .

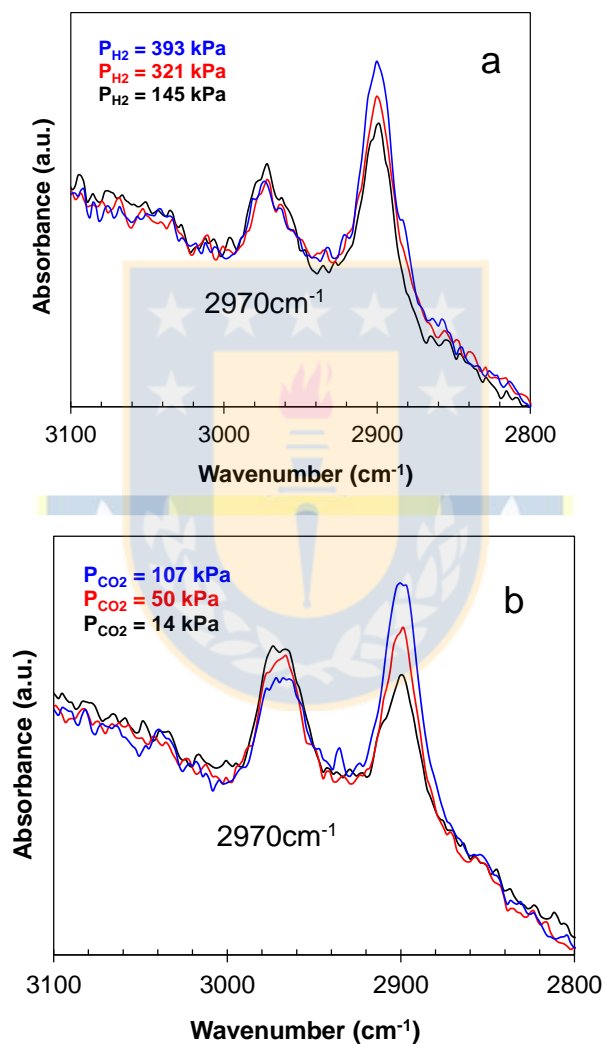


Figura 6.4: Espectro infrarrojo correspondiente a la vibración del enlace C-H sobre el catalizador de CuGa5/SiO_2 a $T=240^\circ\text{C}$, $P=500\text{KPa}$. En el panel (a) la presión parcial del CO_2 es 50 kPa y va cambiando la presión de H_2 [entre 145 hasta 393 kPa]. Por otro lado en el panel (b) la presión parcial de H_2 es de 321 kPa y va cambiando la presión de CO_2 [entre 14 hasta 107 kPa] [43].

La *Figura 6.4 (a)* muestra el aumento del peak 2900 cm^{-1} a medida que aumenta la presión parcial de H_2 , mientras que el peak 2970 cm^{-1} no se encuentra influenciado por el cambio de la presión de H_2 . Del mismo modo con el aumento de la presión de CO (*Figura 6.4 (b)*) aumenta del peak de 2900 cm^{-1} , mientras que el peak 2970 cm^{-1} disminuye ligeramente. Esto implica una diferencia entre las dos especies superficiales. El hecho que el peak a 2900 cm^{-1} se incremente por el aumento de las presiones parciales de H_2 o CO_2 sugiere que el paso de formación de formiato en superficie está equilibrado (ecuación 3 de la **Tabla 2.1**). Por otro lado la poca variación del peak 2970 cm^{-1} indica que este grupo de formiato se encuentra fuertemente enlazado en el catalizador y no participa en la reacción (espectador).

6.3.1 *Especie Formiato en galio*

Los espectros infrarrojos recogidos, se encontró una señal en la banda 1659 cm^{-1} , la cual solo se encontró en el catalizador de $\text{CuGa}_5/\text{SiO}_2$, *Figura 6.5*. Al analizar este efecto pudimos encontrar los trabajos de Kyoko [47], *Figura 6.6*, especies formiatos absorbidos en catalizadores de cobre en distintos soportes..

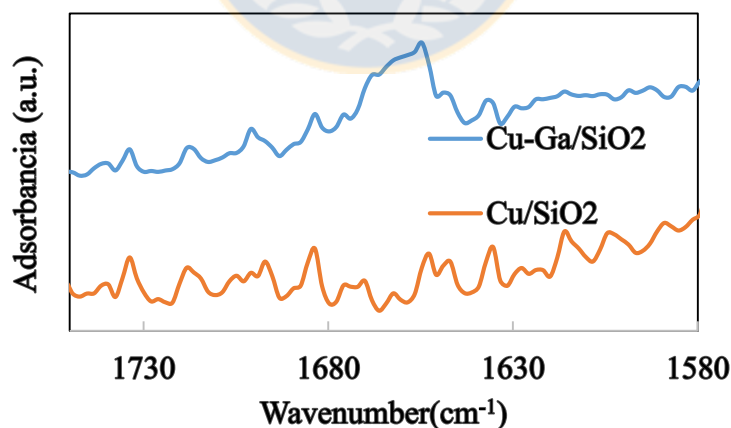


Figura 6.5: Peak de Formiato adsorbido en el catalizador de Cu- Ga/SiO₂ a 240°C y 500 kPa.

[Elaboración Propia].

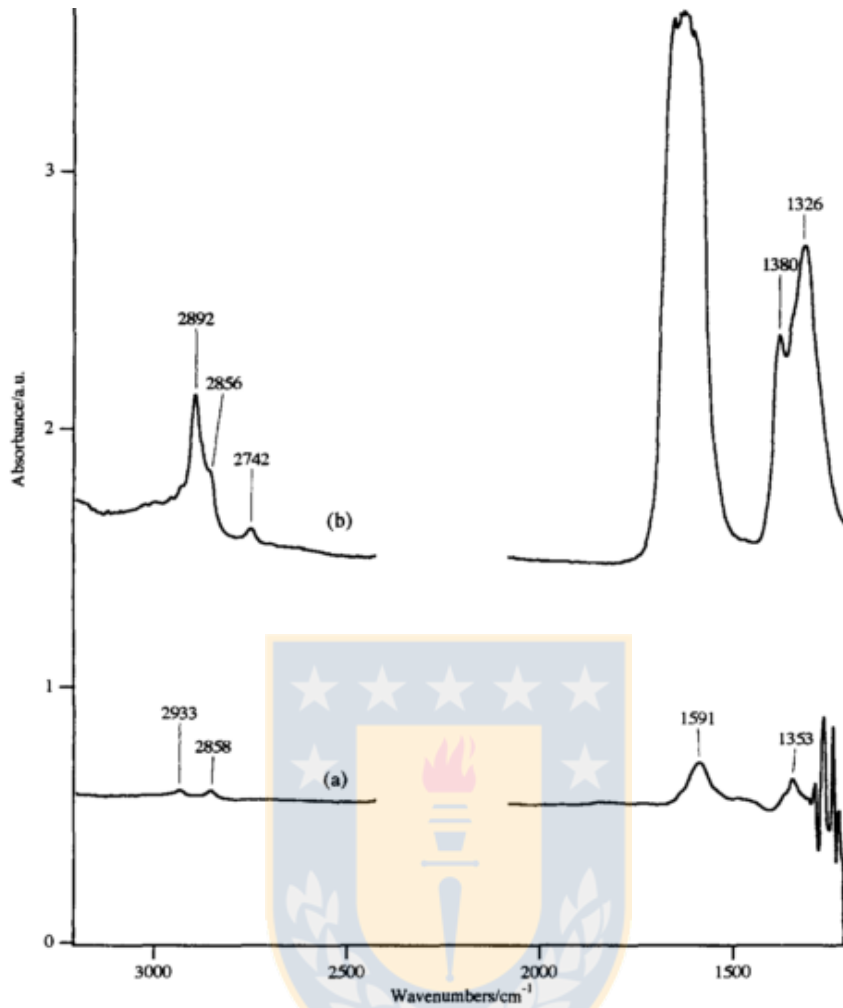


Figura 6.6: Espectro FTIR in-situ observado en el catalizador (a) Cu/SiO₂ y (b) Cu/TiO₂ a una temperatura de 373 K, 300kPa, H₂/CO₂=3, flujo de 100ml/min [47].

Al comparar las señales de formiatos en los dos catalizadores con distinto soporte, podemos ver que el soporte SiO₂ muestra poca visibilidad para los formiatos en los 1600 cm⁻¹, del mismo modo que en nuestro catalizador (*Figura 6.5*), por lo que la adición del galio aumenta la absorción de los formiatos, del mismo modo que el soporte de TiO₂ (*Figura 6.6*).

Además se efectuaron cambios de presión al sistema como lo muestra la *Figura 6.7*, en ella se observa que al aumentar la presión de CO₂ por sobre los 50 kPa a una presión de H₂ de 321 kPa, el cambio es despreciable, de la misma manera si aumentamos la presión por sobre los 321 kPa (a una presión de CO₂ constante de 50 kPa) aumenta la señal del peak 1659 cm⁻¹.

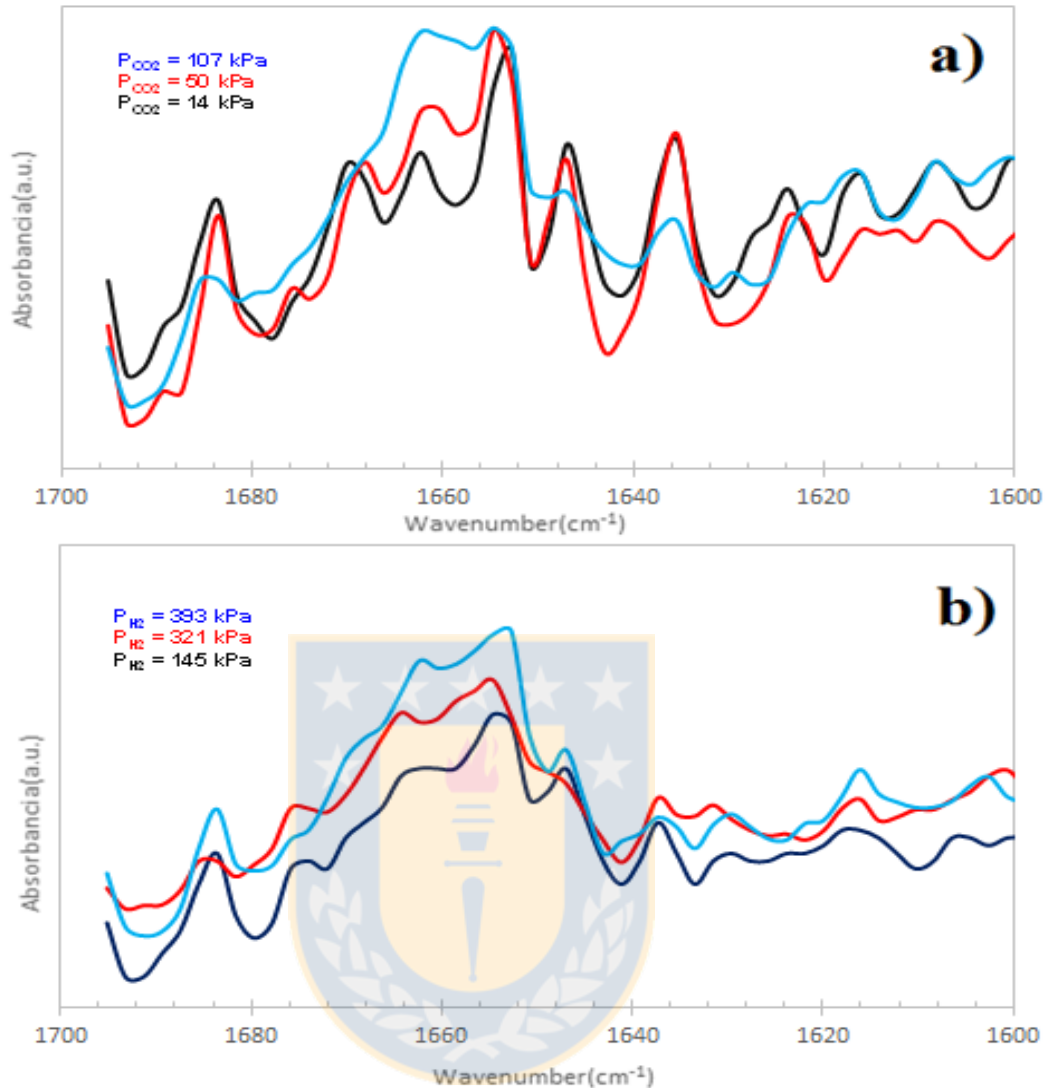


Figura 6.7: Espectro FTIR in-situ observado en la señal 1659 cm^{-1} para el catalizador de $\text{CuGa}_5/\text{SiO}_2$ a una temperatura de 240°C , 500 kPa en donde la presión parcial de H_2 (321kPa) es constante para el caso (a) y presión constante de CO_2 (50kPa) para el caso (b) [Elaboración Propia].

Esto se atribuye a que el óxido de galio proporciona sitios de absorción para el CO_2 y los intermediarios presentes, en cambio los sitios del cobre [48] se encarga de la disociación del hidrógeno, el cual reacciona con los intermediarios presentes en el Ga_2O_3 . Este efecto del hidrógeno se denomina *spillover* de hidrógeno [49] y se presenta en catalizadores de Cu/ZrO_2 y $\text{Pd}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ [49-51].

Uno de las ventajas que posee el galio como promotor es la capacidad de hidrogenar sin la necesidad de tener un metal activo pero lo hace en menor grado, la combinación entre el galio y un metal ayuda para la reacción.

6.4 Especie CO en los catalizadores

En la reacción de CO_2/H_2 , se estudió la banda de absorción del carbonilo (CO), la cual puede presentar una variación en el número de onda en la señal infrarroja, como en el caso de Pritchard [52] y Le pertier [53]. Esta variación se debe al estado de oxidación del cobre (Figura 6.8). Para los catalizadores de Cu/SiO_2 y $\text{Cu-Ga}/\text{SiO}_2$ no se observó una variación en la posición de la banda CO a distintas presiones de CO_2 y temperatura de 240°C (Figura 6.9 y Figura 6.10). Ambas bandas se mantuvieron en los 2077 cm^{-1} , esto indica que la presencia de galio no afecta el estado de oxidación de Cu^0 , manteniendo éste un carácter metálico durante la reacción, según el trabajo de Pritchard [52], el Cu reducido es de la especie Cu (111), además que el Cu/SiO_2 tampoco se redujo el Cu.

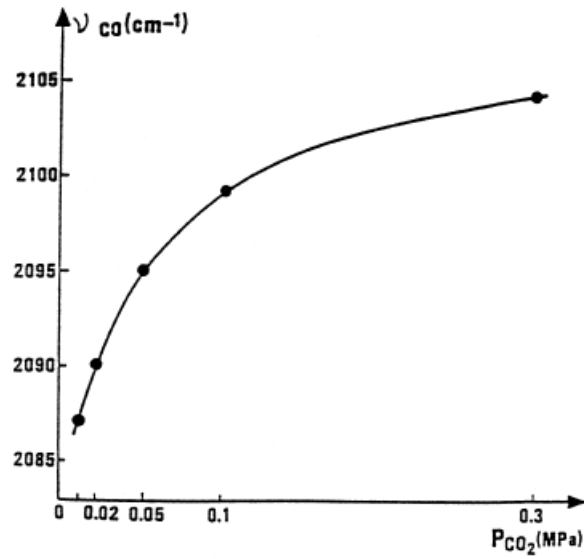


Fig. 1. Variations of the wavenumber of the surface carbonyl species as a function of the partial pressure of CO_2 in the case of the $Cu-ZnAl_2O_4$ catalyst. $P_{H_2} = 0.7$ MPa, $T = 250^\circ C$.

Figura 6.8: Variación del número de onda de la especie carbonilo en superficie, en función de la presión parcial del CO_2 , para un catalizador de $Cu-ZnAl_2O_4$ [53].

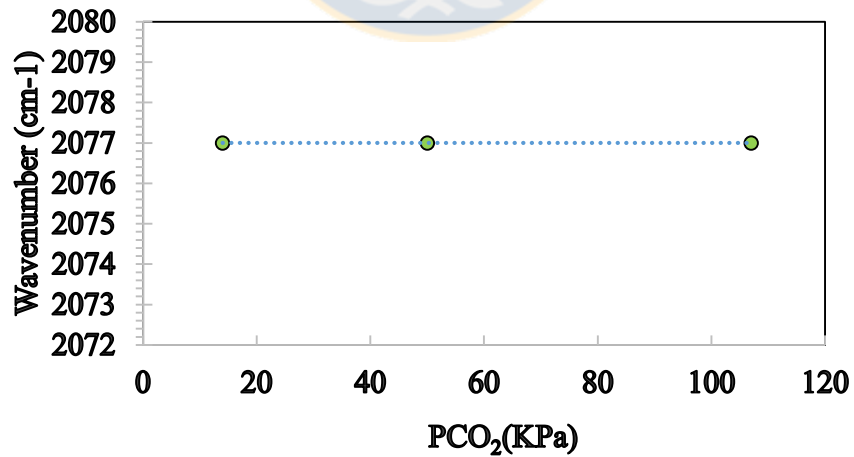


Figura 6.9: Señal del CO variando la presión de CO_2 en el catalizador de $Cu-Ga/SiO_2$ a $240^\circ C$.

[Elaboración propia].

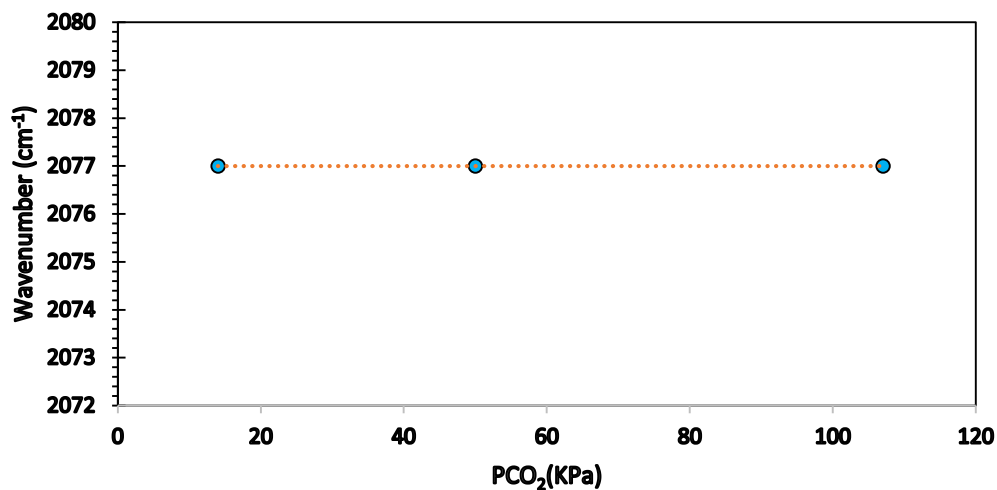


Figura 6.10: Señal del CO_(g) variando la presión de CO₂ en el catalizador de Cu/SiO₂ a 240°C.

[Elaboración propia].

Aunque no se presenciaron cambios en la posición de los peak de CO, estos sí presentaron cambios, relacionados con las alturas de las absorbancias cuando se varió la presión de CO₂ (Figura 6.11 y Figura 6.12).

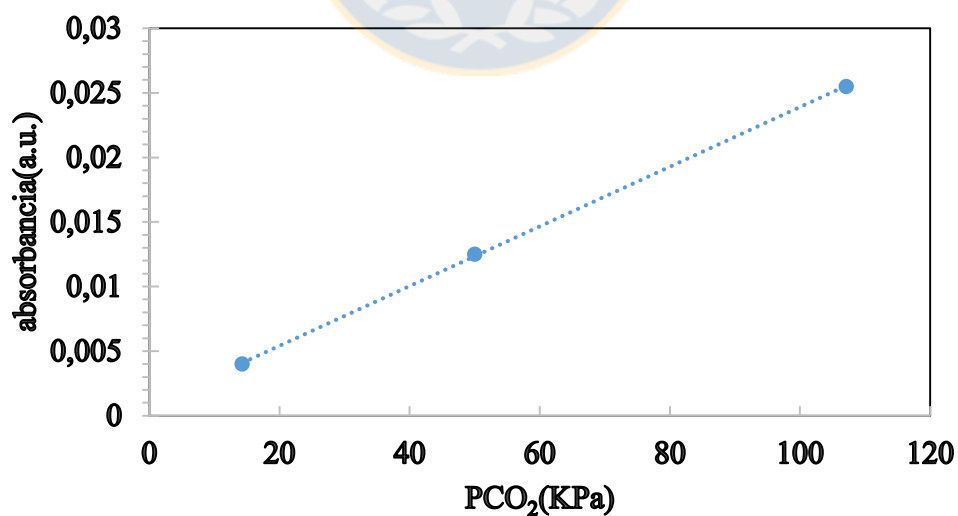


Figura 6.11: Relación de la absorbancia del peak de CO absorbido, variando la presión de CO₂ en el catalizador de CuGa/SiO₂ a 240°C.

[Elaboración Propia].

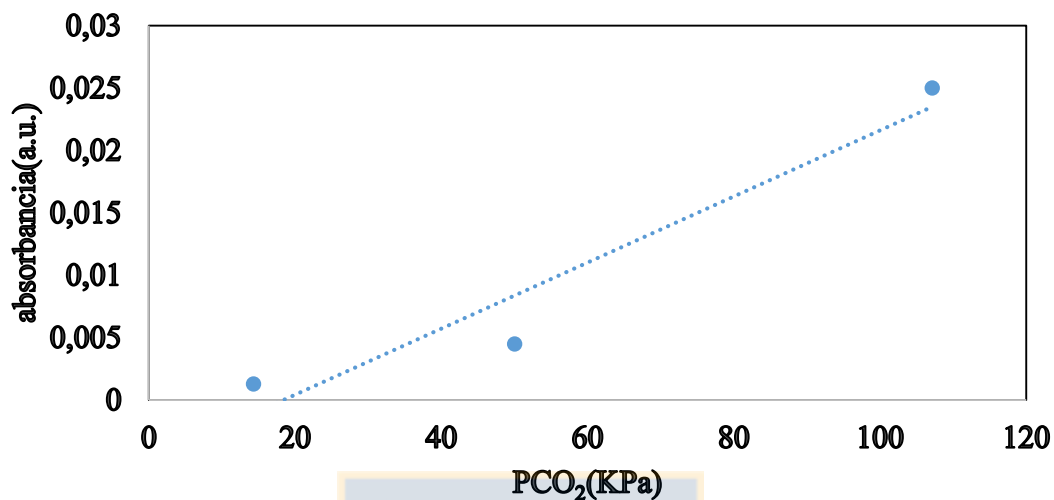


Figura 6.12: Relación de la absorbanza del peak de CO absorbido, variando la presión de CO₂ en el catalizador de Cu/SiO₂ a 240°C.

[Elaboración propia].

La absorbanza del peak de CO (Figura 6.11 y Figura 6.12) presenta una relación lineal con respecto a la presión de CO₂, pero podemos diferenciar que el catalizador con galio mejora la absorbanza, esta relación de la formación de CO con respecto a la presión CO₂ implica que la reacción de desplazamiento agua-gas (water gas shift) se encuentra presente.

6.4.1 Variación de la presión de H₂

Se realiza la comparación de la absorbanza de la banda correspondiente al carbonilo (peak 2077) a presiones de hidrógeno entre los 145 y 393 kPa sobre los catalizadores de CuGa/SiO₂ y Cu/SiO₂ (Figura 6.13 y Figura 6.14). Se observó que el cambio en la presión H₂ no afectó la absorbanza del carbonilo, por lo que este es afectado directamente por la presión de CO₂.

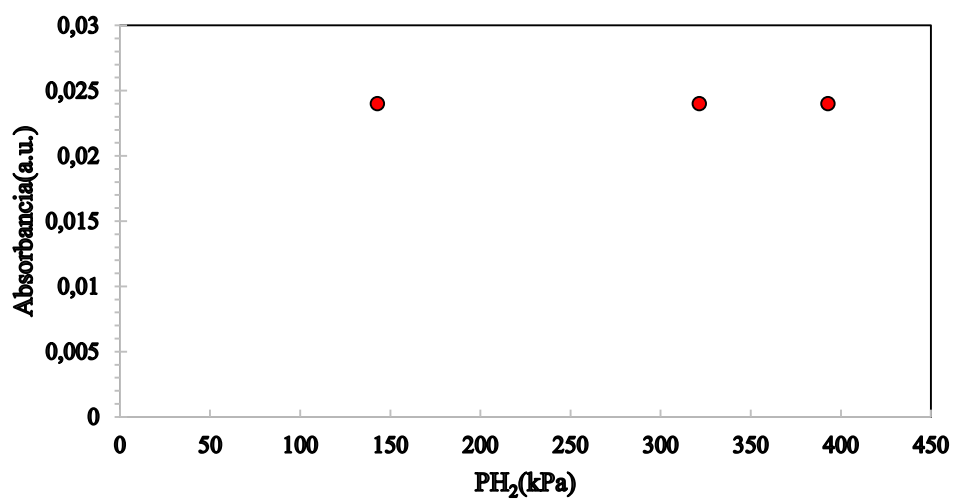


Figura 6.13: Señal del carbonilo variando la presión de H_2 en el catalizador de CuGa/SiO₂ a 240°C y CO₂ cte.
[Elaboración propia].

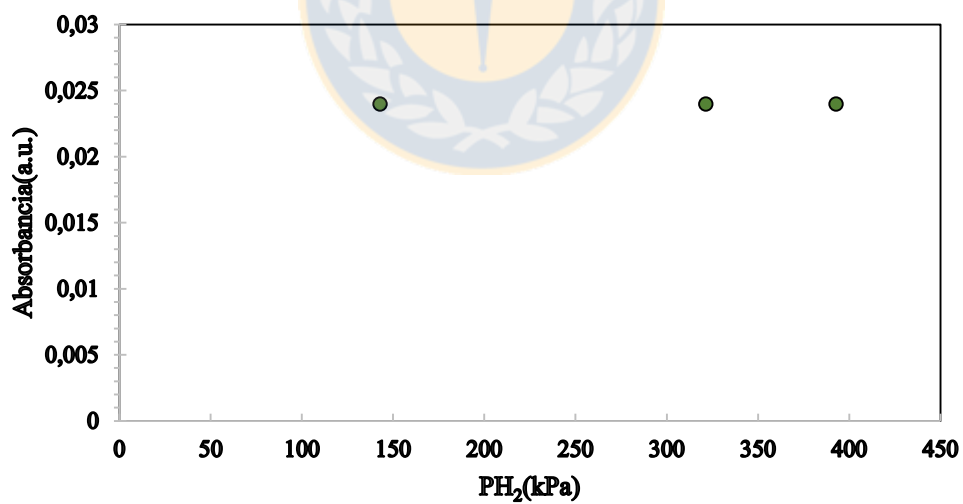


Figura 6.14: Señal del carbonilo variando la presión de H_2 en el catalizador de Cu/SiO₂ a 240°C y CO₂ cte.
[Elaboración propia].

6.5 Derivación de las cinéticas de reacción del monóxido de carbono y metanol

Para la derivación de las velocidades de formación del CO y CH₃OH emplearemos los datos infrarrojos de las especies encontradas en los catalizadores y nos ayudaremos con los datos cinéticos de orden de reacción mostrados en la sección 6.1, cuyo resumen de resultados se presenta en *Tabla 6.1*, en donde $TOF_i = kP_{H_2}^a P_{CO_2}^b$ corresponde a la velocidad intrínseca del CO o CH₃OH, a y b corresponde al orden de reacción del H₂ y CO₂, respectivamente.

Tabla 6.1: Orden de reacción de la velocidad de formación de CO y metanol (CH₃OH).

Velocidad de formación de CO			Velocidad de formación de CH ₃ OH		
Catalizador	a	b	Catalizador	a	b
<i>Cu/SiO₂</i>	0,0	0,31	<i>Cu/SiO₂</i>	1,02	0,40
<i>CuGa5/SiO₂</i>	0,02	0,5	<i>CuGa5/SiO₂</i>	1,69	0,66

[Elaboración propia obtenida del [43]].

6.5.1 Velocidad de formación de CO

Los datos infrarrojos del CO sacados en la sección 6.4, muestran claramente el efecto que tiene el CO₂ sobre la señal de CO y como esta no se ve afectada por la presión de H₂, para ambos catalizadores, *Figura 6.15*.

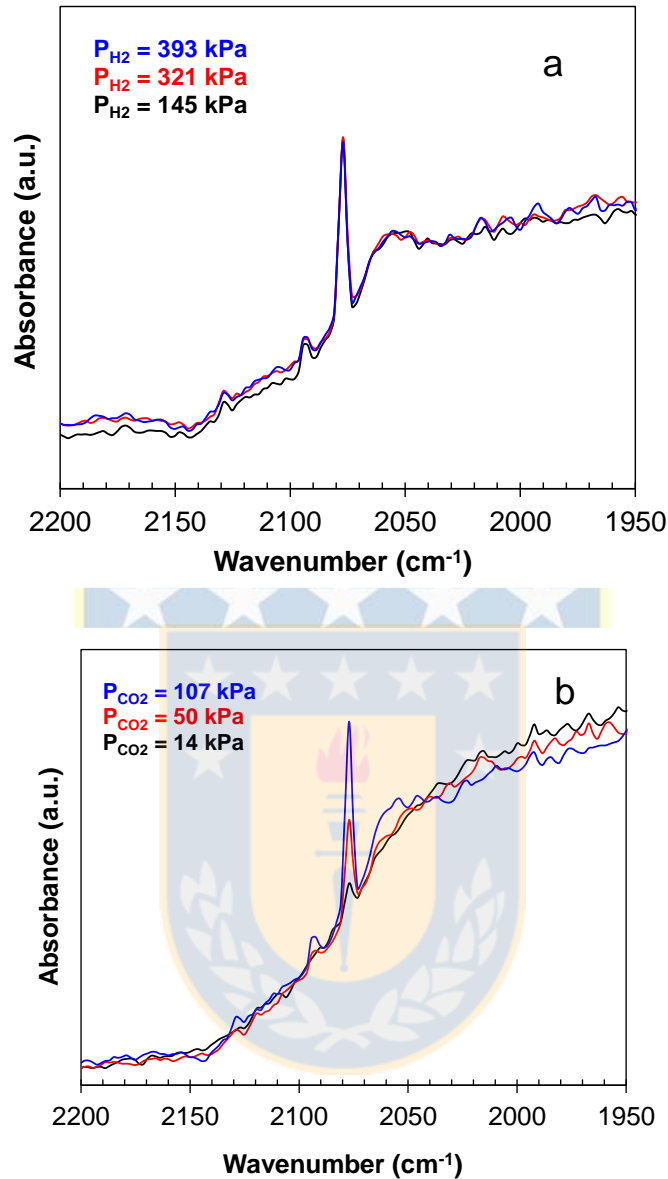


Figura 6.15: Espectro DRIFT del peak de CO a 2077 cm^{-1} en el catalizador de CuGa/SiO₂, durante la hidrogenación de CO₂ a una T=240°C, P=500 kPa en donde: (a) presión constante de CO₂ (107 kPa) y (b) Presión constante de H₂ (321kPa) [43].

En las *Figura 6.9* *Figura 6.10* se determinaron que el galio no tiene efecto sobre peak de CO, tanto en el estado de oxidación del cobre, como en la formación de monóxido de carbono. Gracias a esto, podemos suponer que la Reacción water gas shift (WGS) tiene lugar en sitios diferentes y que ocurre de manera paralela a la reacción de síntesis de metanol.

Por lo cual si consideramos la ecuación 3 de la **Tabla 2.2** como el paso cinéticamente relevante, tenemos que la velocidad de formación de CO queda como:

$$r_{CO} = \frac{k_3 K_2 P_{CO_2}}{(1 + K_4 P_{CO})^2} \quad (6.1)$$

En las Figura 6.11 Figura 6.12 se encontró una relación lineal entre la formación de CO y la presión parcial de CO₂, por lo cual la cinética deducida en la ecuación (6.1) confirma el equilibrio entre el CO absorbido y la presión de CO₂ en fase gas, además de esta especie como la más abundante en superficie.

6.5.2 Velocidad de formación de metanol

Para la síntesis de metanol, uno de intermediarios principal son los formiatos, para el caso del catalizador Cu/SiO₂ la señal es muy pequeña para notar la diferencia por lo que nos centraremos en el catalizador CuGa5/SiO₂. La velocidad de reacción de este catalizador mostró alta sensibilidad al cambio de presión tanto del CO₂ como la presión del H₂. Cuando se determinó el orden de las reacciones por medio de los datos cinéticos en la *Tabla 6.1*, se encontró para el H₂ un orden 1,69 y 0,66 para el CO₂. La ecuación de velocidad cinética que más se aproxima, sería la hidrogenación del grupo metoxilo, como paso cinéticamente relevante y quedaría como:

$$r_{MeOH} = K_1^{1.5} \sqrt{k_8 k_{10} K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 K_7 P_{CO_2}^{0.5} P_{H_2}^{1.5} \theta_*^2} \quad (6.2)$$

6.6 Energía de activación

Se implementó un flujo de hidrógeno (35 ml/min) para el desprendimiento de las especies absorbidas en los catalizadores. Se comparó el tiempo de limpieza de los catalizadores con un flujo de Helio, pero el hidrógeno era siempre superior, por lo cual

implica que las especies presentes reaccionaban con este y de esta forma se desprendían más rápido. El desprendimiento del formiato se puede observar en la *Figura 6.16* y como este va disminuyendo su peak a medida que aumentaba el tiempo en que es expuesto con el flujo de hidrógeno.

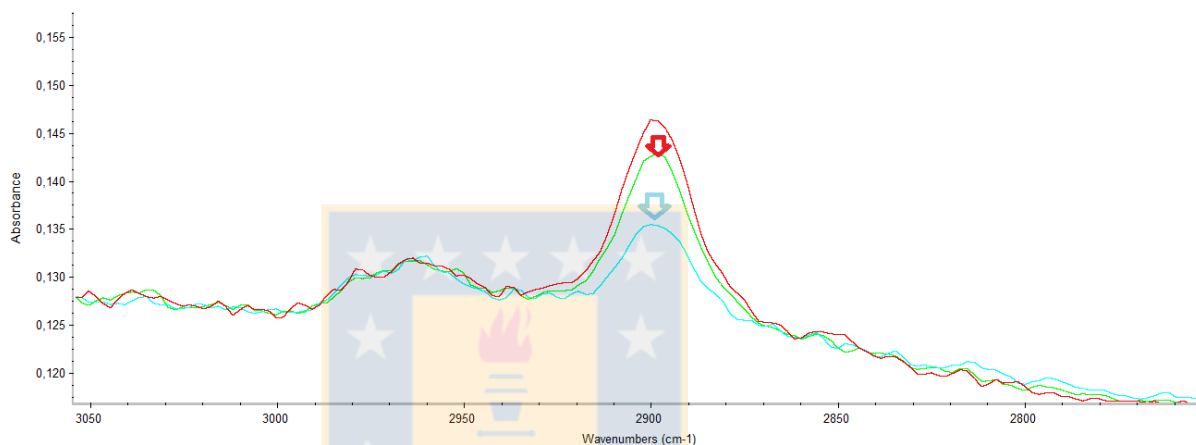


Figura 6.16: Hidrogenación de la especie Formiato previamente absorbido en el catalizador de CuGa/SiO₂, a T=240°C, P=500kPa.
[Elaboración propia].

Para ello se hizo un estudio de velocidad para la especie formiato, el cual compara intensidad de la señal con respecto al tiempo en que esta va desapareciendo (*Figura 6.17* y *Figura 6.18*).

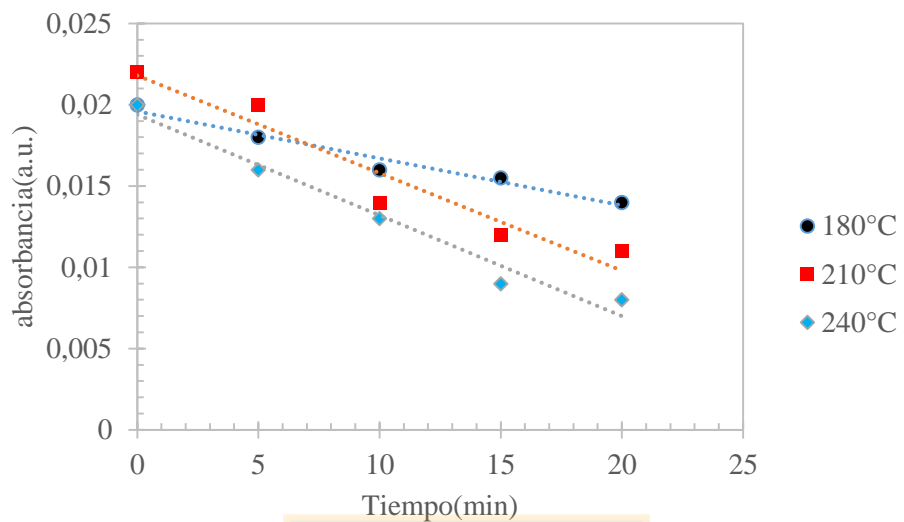


Figura 6.17: Velocidad de hidrogenación del formiato (HCOO) en el catalizador CuGa/SiO₂ a 35 ml/min de H₂.
[Elaboración propia].

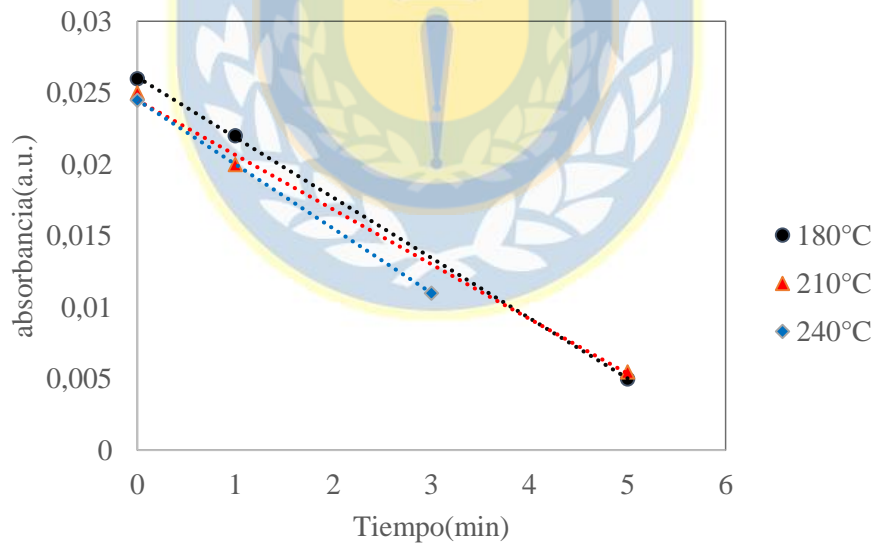


Figura 6.18: Velocidad de hidrogenación del formiato (HCOO) en el catalizador Cu/SiO₂ a 35 ml/min de H₂.
[Elaboración propia].

Gracias a que la hidrogenación del formiato presentaba una tendencia lineal, determino la velocidad por medio de la pendiente y con ella la energía de activación para el formiato, *Figura 6.19*.

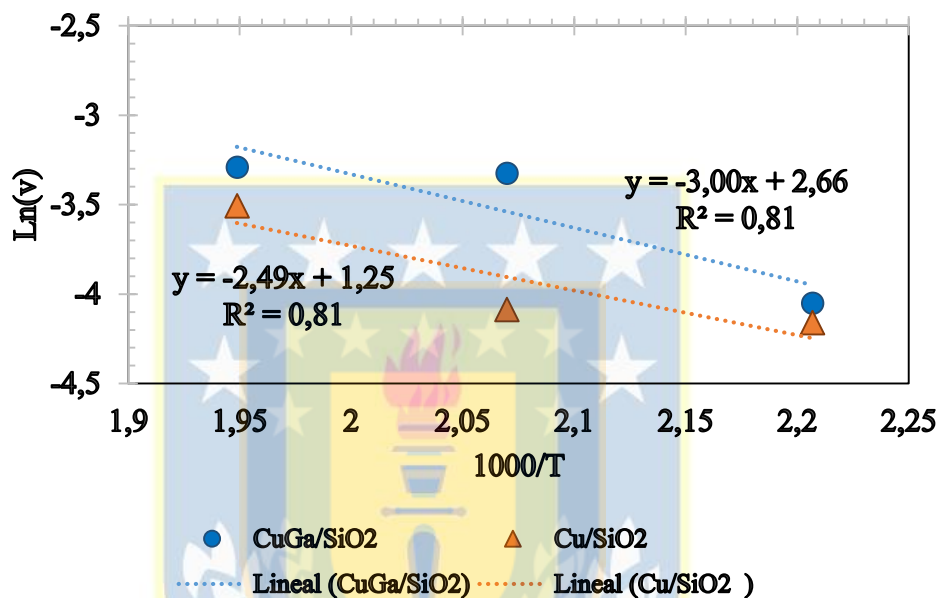


Figura 6.19: Energía de activación de la especie formiato en el catalizador CuGa/SiO₂ y Cu/SiO₂ con un flujo de 35ml H₂.
[Elaboración propia].

Tabla 6.2: Energía de activación aparente de las especies formiato en los catalizadores de cobre

Catalizador	Peak	Especie	Eap(KJ/mol)
Cu-Ga/SiO ₂	2900	Formiato	25,104
Cu/SiO ₂	2850	formiato	20,502

[Elaboración propia].

Se logró estimar la energía de activación aparente para el metanol en los catalizadores, los cuales están entre 29 y 63 KJ/mol [41], por otro lado Karelovic y colaboradores (2012) experimentaron con catalizadores de Cu/ZnO. Los cuales obtuvieron valores de energías de activación aparente en el rango de 33,5-41,8 kcal/mol para la síntesis de metanol [54] y de 121-134 KJ/mol para la formación de CO. Como podemos apreciar, la energía de activación aparente del formiato se encuentran en el mismo orden de magnitud que la del metanol, esto también indica que este es parte del mecanismo para la formación de metanol.



7 Conclusiones

El estado de oxidación del cobre no es afectado durante la reacción ni por el efecto promotor del galio.

El efecto promotor del galio estaría relacionado con el aumento de sitios para los formiatos (HCOO) adsorbidos sobre Ga_2O_3 .

Se determinó que las velocidades de formación del metanol y monóxido de carbono ocurren de manera paralela y que el CO no se ve afectado por promotor de galio.

La banda del CO en el peak 2077 cm^{-1} solo fue afectada por el cambio de presión del CO_2 . Al determinar la velocidad de formación de CO, se encontró que es afectada por la presión del CO_2 de manera lineal, de la misma forma que la altura de las absorbancia del peak de CO en los infrarrojos.

La hidrogenación de las especies formiatos nos ayudó a determinar una energía de activación la cual se puede comparar con las calculadas en carbocat tanto en la síntesis de metanol como CO, de las cuales se presentan de igual orden de magnitud que las energías de activación aparente del metanol, esto implica que la energía de activación del formiato participa en la del metanol para el cálculo de esta.

8 Bibliografía

1. Katikaneni, S., A.M. Gaffney, and C. Song, *Fuel processing for fuel cell applications*. Catalysis Today, 2002. **77**(1–2): p. 1-2.
2. http://cincodias.com/cincodias/2015/08/11/mercados/1439292262_838101.html. 2015 [cited 2016 17-mar].
3. Li, L., et al., *Highly selective hydrogenation of CO₂ to methanol over CuO–ZnO–ZrO₂ catalysts prepared by a surfactant-assisted co-precipitation method*. Journal of Power Sources, 2015. **279**: p. 394-404.
4. Behrens, M., F. Studt, and I. Kasatkin, *The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃*, *Industrial Catalysts Science*, 2012. **336**(6083): p. 893-897.
5. Ponec, V., *Some Aspects of the Mechanism of Methanation and Fischer-Tropsch Synthesis*. Catalysis Reviews, 1978. **18**(1): p. 151-171.
6. Lim, H.-W., et al., *Modeling of the Kinetics for Methanol Synthesis using Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ Catalyst: Influence of Carbon Dioxide during Hydrogenation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(23): p. 10448-10455.
7. Toyir, J., et al., *Catalytic performance for CO₂ conversion to methanol of gallium-promoted copper-based catalysts: influence of metallic precursors*. Applied Catalysis B: Environmental, 2001. **34**(4): p. 255-266.
8. Saito, M., et al., *Development of copper/zinc oxide-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen*. Applied Catalysis A: General, 1996. **138**(2): p. 311-318.
9. Escobar, M., *Producción de Metano a partir de gas de síntesis utilizando catalizadores de Rodio soportados*, in *Depto. De Ing. Química* 2013, Universidad de concepción.
10. Levenspiel, O., *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, ed. R. S.A. 1987, Barcelona.
11. Chorkendorff, I. and J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. 2003: Wiley.
12. Rostrupnielsen, J.R. and J.H.B. Hansen, *CO₂-Reforming of Methane over Transition Metals*. Journal of Catalysis, 1993. **144**(1): p. 38-49.

13. G. Ertl, H.K., F. Schüth, J. Weitkamp,, *Handbook of heterogeneous catalysis*. second edition ed. 1996: Wiley-Vch.
14. Deutschmann, O., et al., *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
15. Carballo, L., *Introducción a la catálisis heterogénea*, in *Departamento de ingeniería química* 2002, Universidad nacional de Colombia Facultad de ingeniería, Bogotá.
16. Izquierdo, J., *Estructura y composición de los catalizadores sólidos, en cinética de las reacciones químicas*, 2004, Universidad de Barcelona: España.
17. Escobar, A., *Estudio del grado de oxidación del Rodio soportado durante la reacción de reformado seco de metano*, in *Depto. De Ing. Química* 2013, Universidad de Concepción.
18. Jiménez, R., *Reacciones catalíticas en superficie. Apuntes de clases*, 2013, Departamento de Ingeniería química Universidad de Concepción.
19. Fogler, H.S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, ed. Prentice-Hall. 1986.
20. Mears, D.E., *Diagnostic criteria for heat transport limitations in fixed bed reactors*. *Journal of Catalysis*, 1971. **20**(2): p. 127-131.
21. Weisz, P.B. and C.D. Prater, *Interpretation of Measurements in Experimental Catalysis*, in *Advances in Catalysis*, V.I.K. W.G. Frankenburg and E.K. Rideal, Editors. 1954, Academic Press. p. 143-196.
22. Wheeler, S.K., *The Essential Guide to Analytical Chemistry (Schwedt, G.)*. *Journal of Chemical Education*, 1999. **76**(4): p. 476.
23. Hinrichs, K., *In Situ Infrared Spectroscopy*, in *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, D. Li, Editor. 2013, Springer US: Boston, MA. p. 1-4.
24. Cabarico, A. <http://andrecabarico.blogspot.cl/2011/09/espectroscopia-infrarroja-y.html>. 2011 [cited 2016 29/Dic].
25. Ronald Sánchez , K.C., *Protocolo de operación y funcionamiento de un equipo infrarrojo y estudio de mercado del servicio de extenciones* in *Facultad de ingenierías Físico-químicas* 2006, Universidad industrial de santander: Escuela de ingeniería química, Bucaramanga.

26. Cesteros, L.C., *Aplicaciones de la FTIR al estudio de las interacciones polímero-polímero*, in *Revista Iberoamericana de Polímeros* 2004: Universidad del País Vasco.
27. Skoog, D.A., et al., *Principios de análisis instrumental*. 2000: McGraw-Hill.
28. Stuart, B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. 2004: John Wiley & Sons.
29. Köck, E.-M., et al., *In Situ FT-IR Spectroscopic Study of CO(2) and CO Adsorption on Y(2)O(3), ZrO(2), and Ytria-Stabilized ZrO(2)*. *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces*, 2013. **117**(34): p. 17666-17673.
30. Tecnología, N.I.o.S.a. <http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/>. 27/07/2017.
31. Bill, A., *Carbon dioxide hydrogenation to methanol at low pressure and temperature*, 1998, EPFL.
32. Joost G. van Bennekom and R.H.V.a.H.J. Heeres, *Biomethanol from Glycerol*, ed. P.a.A. Biodiesel - Feedstocks. 2012.
33. Joo, O.-S., et al., *Carbon Dioxide Hydrogenation To Form Methanol via a Reverse-Water-Gas-Shift Reaction (the CAMERE Process)*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999. **38**(5): p. 1808-1812.
34. Karelovic, A. and P. Ruiz, *The role of copper particle size in low pressure methanol synthesis via CO₂ hydrogenation over Cu/ZnO catalysts*. *Catalysis Science & Technology*, 2015. **5**(2): p. 869-881.
35. Yang, Y., et al., *Mechanistic studies of methanol synthesis over Cu from CO/CO₂/H₂/H₂O mixtures: The source of C in methanol and the role of water*. *Journal of Catalysis*, 2013. **298**(0): p. 10-17.
36. Rasmussen, P.B., et al., *Methanol synthesis on Cu(100) from a binary gas mixture of CO₂ and H₂*. *Catalysis Letters*, 1994. **26**(3-4): p. 373-381.
37. Grabow, L.C. and M. Mavrikakis, *Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO₂ and CO Hydrogenation*. *ACS Catalysis*, 2011. **1**(4): p. 365-384.
38. Felix Studt, M.B., Edward L. Kunkes, Nygil Thomas, Stefan Zander, Andrey Tarasov, Julia Schumann, Elias Frei, Joel B. Varley, Frank Abild-Pedersen, Jens K. Nørskov, Robert Schlögl, *The Mechanism of CO and CO₂ Hydrogenation to Methanol over Cu-Based Catalysts*. *ChemCatChem*, 2015. **328**: p. 43-48.

39. Felix Studt, F.A.-P., Joel B. Varley, Jens K. Nørskov, *CO and CO₂ hydrogenation to methanol calculated using the BEEF-vdW functional*. *Catal Lett*, 2013. **143**(71-73).
40. Eriksson, S., et al., *Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis*. *Applied Catalysis A: General*, 2004. **265**(2): p. 207-219.
41. Villegas, J.C.M., *Catalizadores bimetálicos Cu-Ga/SiO₂ para la síntesis de metanol a partir de dióxido de carbono*, in *DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA 2016*, UNIVERSIDAD DE CONCEPCION: FACULTAD DE INGENIERIA.
42. Fisher, I.A., H.C. Woo, and A.T. Bell, *Effects of zirconia promotion on the activity of Cu/SiO₂ for methanol synthesis from CO/H₂ and CO₂/H₂*. *Catalysis Letters*, 1997. **44**(1): p. 11-17.
43. C Medina, J., et al., *Catalytic consequences of Ga promotion on Cu for CO₂ hydrogenation to methanol*. Vol. 7. 2017.
44. Saussey, J. and J.C. Lavalley, *An in situ FT-IR study of adsorbed species on a Cu-ZnAl₂O₄ methanol catalyst under 1 MPa pressure and at 525 K: effect of the H₂/CO/CO₂ feed stream composition*. *Journal of Molecular Catalysis*, 1989. **50**(3): p. 343-353.
45. Pritchard, J., T. Catterick, and R.K. Gupta, *Infrared spectroscopy of chemisorbed carbon monoxide on copper*. *Surface Science*, 1975. **53**(1): p. 1-20.
46. Collins, S.E., M.A. Baltanás, and A.L. Bonivardi, *An infrared study of the intermediates of methanol synthesis from carbon dioxide over Pd/β-Ga₂O₃*. *Journal of Catalysis*, 2004. **226**(2): p. 410-421.
47. Bando, K.K., et al., *In-situ FT-IR study on CO₂ hydrogenation over Cu catalysts supported on SiO₂, Al₂O₃, and TiO₂*. *Applied Catalysis A: General*, 1997. **165**(1): p. 391-409.
48. Michele Aresta, A.D., Eugenio Quaranta, *Reaction Mechanisms in Carbon Dioxide Conversion*, ed. Springer. 2016, New York.
49. Jung, K., A. Bell *Role of Hydrogen Spillover in Methanol Synthesis over Cu/ZrO₂*. *Journal of catalysis*, 2000. **193**, 207-223.

50. Wang, W., et al., *Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide*. Chemical Society Reviews, 2011. **40**(7): p. 3703-3727.
51. Chiavassa, D.L., et al., *Methanol synthesis from CO₂/H₂ using Ga₂O₃-Pd/silica catalysts: Kinetic modeling*. Chemical Engineering Journal, 2009. **150**(1): p. 204-212.
52. Burch, R., S. Chalker, and J. Pritchard, *In situ Fourier-transform infrared investigation of the interaction of CO-CO₂-H₂ with Cu catalysts at low temperatures and high pressures*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1991. **87**(11): p. 1791-1794.
53. F. Le Peltier, P.C., J. Saussey, M.M. Bettahar, J.C. Lavalley, *In-situ FT-IR spectroscopy and kinetic study of methanol synthesis from CO/H₂ over ZnAl₂O₄ and Cu-ZnAl₂O₄ catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1998. **132**: p. 91-100.
54. Karelavic, A., et al., *Effect of the structural and morphological properties of Cu/ZnO catalysts prepared by citrate method on their activity toward methanol synthesis from CO₂ and H₂ under mild reaction conditions*. Catalysis today, 2012. **197**(1): p. 109-118.

9 Anexo

9.1 Derivación de la ecuación de velocidad de la síntesis de metanol usando suposiciones Langmuir-Hinshelwood

9.1.1 Hidrogenación del Formiato es el RDS(a)

Considerando todos los demás pasos se encuentran en equilibrio:

$$\theta_H = \sqrt{K_1 P_{H_2}} \theta_* \quad (9.1-1)$$

$$\theta_{CO_2} = K_2 P_{CO_2} \theta_* \quad (9.1-2)$$

$$\theta_{HCOO} = \frac{K_3 \theta_{CO_2} \theta_H}{\theta_*} \quad (9.1-3)$$

La velocidad de formación de metanol es la ecuación 4 de la **Tabla 2.1**:

$$r_{MeOH} = k_4 \theta_{HCOO} \theta_H \quad (9.1-4)$$

Reemplazando las ecuaciones (9.1[1 al 3]) dentro de la ecuación (9.1-4)

$$r_{MeOH} = k_4 K_1 K_2 K_3 P_{CO_2} P_{H_2} \theta_*^2 \quad (9.1-5)$$

9.1.2 Hidrogenación del ácido fórmico es el RDS (b)

En este caso se asume que las Eq. 1-4 de la **Tabla 2.1** se consideran en equilibrio:

$$\theta_{HCOOH} = \frac{K_4 \theta_{HCOO} \theta_H}{\theta_*} \quad (9.1-6)$$

La RDS definida como la velocidad de formación de metanol:

$$r_{MeOH} = k_5 \theta_{HCOOH} \theta_H \quad (9.1-7)$$

En consecuencia si reemplazamos la ecuación 9.1 A.1-6 en la ecuación 9.1-7 y utilizamos las ecuaciones A.1-[1 al 3] tenemos que la ecuación de velocidad queda como:

$$r_{MeOH} = k_5 K_1^{3/2} K_2 K_3 K_4 P_{CO_2} P_{H_2}^{3/2} \theta_*^2 \quad (9.1-8)$$

9.1.3 *Hidrogenación del Metoxi es RDS(c)*

Si consideramos la velocidad de formación de metanol la RDS(c) tenemos:

$$r_{MeOH} = k_8 \theta_{H_3CO} \theta_H \quad (9.1-9)$$

Considerando los demás pasos en equilibrio tenemos que:

$$\theta_{H_2COOH} = \frac{K_5 \theta_{HCOOH} \theta_H}{\theta_*} \quad (9.1-10)$$

$$\theta_{H_2CO} = \frac{K_6 \theta_{H_2COOH} \theta_*}{\theta_{OH}} \quad (9.1-11)$$

$$\theta_{H_3CO} = \frac{K_7 \theta_{H_2CO} \theta_H}{\theta_*} \quad (9.1-12)$$

Si combinamos las ecuaciones 9.1-[10 al 12] tenemos que:

$$\theta_{H_3CO} = \frac{K_5 K_6 K_7 \theta_{HCOOH} \theta_H^2}{\theta_{OH} \theta_*} \quad (9.1-13)$$

Adicionalmente, si reemplazamos la ecuación (9.1-13), en la ecuación de velocidad de producción de metanol (9.1-9), resulta ser igual que la velocidad de producción de agua (**Tabla 2.1** ecuación 10), en consecuencia tenemos la siguiente relación:

$$r_8 = r_{10} \quad (9.1-14)$$

$$k_8 \theta_{H_3CO} \theta_H = k_{10} \theta_{OH} \theta_H \quad (9.1-15)$$

Si combinamos las ecuaciones 9.1-13 and 9.1-15, y usamos las relaciones en equilibrio (9.1-1 hasta 9.1-3 y 9.1-6) Se obtiene:

$$\theta_{H_3CO}^2 = \frac{k_{10}}{k_8} K_1^2 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 K_7 P_{CO_2} P_{H_2}^2 \theta_*^2 \quad (9.1-16)$$

Si introducimos está en la ecuación A.1-9 se obtiene:

$$r_{MeOH} = K_1^{1.5} \sqrt{k_8 k_{10} K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 K_7} P_{CO_2}^{0.5} P_{H_2}^{1.5} \theta_*^2 \quad (A.1-17)$$

9.2 Derivación de la ecuación de velocidad RWGS usando Langmuir-Hinshelwood

Ahora bien si suponemos que el paso cinéticamente relevante es $\text{CO}_2^* + * \rightleftharpoons \text{CO}^* + \text{O}^*$ tenemos que la velocidad de formación de CO:

$$r_{\text{CO}} = k_3 \theta_{\text{CO}_2} \theta_* \quad (9.2-1)$$

Step 2.2 Se considera en equilibrio:

$$\theta_{\text{CO}_2} = K_2 P_{\text{CO}_2} \theta_* \quad (9.2-2)$$

Si reemplazamos en la ecuación RWGS tenemos

$$r_{\text{CO}} = k_3 K_2 P_{\text{CO}_2} \theta_*^2 \quad (9.2-3)$$

Si asumimos que el CO es más abundantes que los demás intermediarios, y que los sitios libres son significantes.

$$1 = \theta_* + \theta_{\text{CO}} \quad (9.2-4)$$

Si asumimos que el paso 4 de la **Tabla 2.2** se considera en equilibrio:

$$\theta_{\text{CO}} = K_4 P_{\text{CO}} \theta_* \quad (9.2-5)$$

Combinando las ecuaciones 9.2-3 hasta 9.2-5, la ecuación de velocidad RWGS es:

$$r_{\text{CO}} = \frac{k_3 K_2 P_{\text{CO}_2}}{(1 + K_4 P_{\text{CO}})^2} \quad (9.2-6)$$

9.3 Calibración de controladores de flujo

En esta sección se muestran los gráficos de calibración de los controladores de flujo que se emplearán para la administración de gases en la celda, estos se encuentran divididos por sistema 1 y 2, además que por el uso de varias calibraciones se implementaron dos tipos de controladores los cuales se presentan en la *Figura 9.1*.

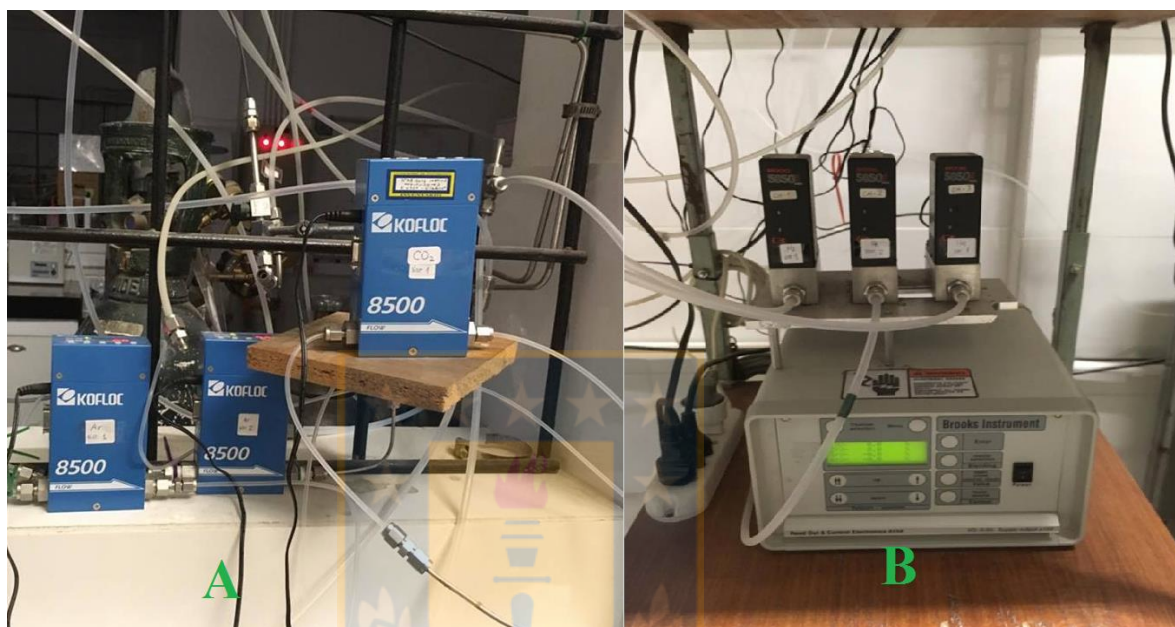


Figura 9.1: Controladores de flujo

a) Controlador KOFLOC 8500

b) controlador Brooks 5850

[Elaboración propia].

9.3.1 Sistema 1

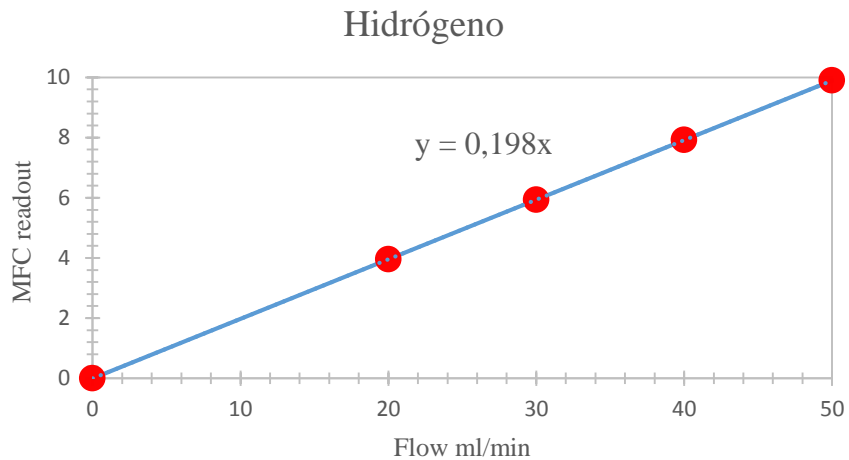


Figura 9.2: Calibración de hidrógeno.

[Elaboración propia].

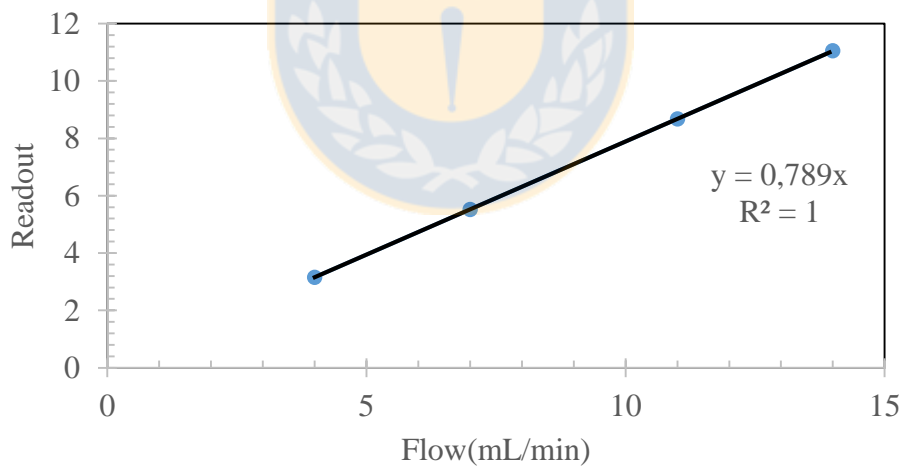


Figura 9.3: Calibración del CO₂.

[Elaboración propia].

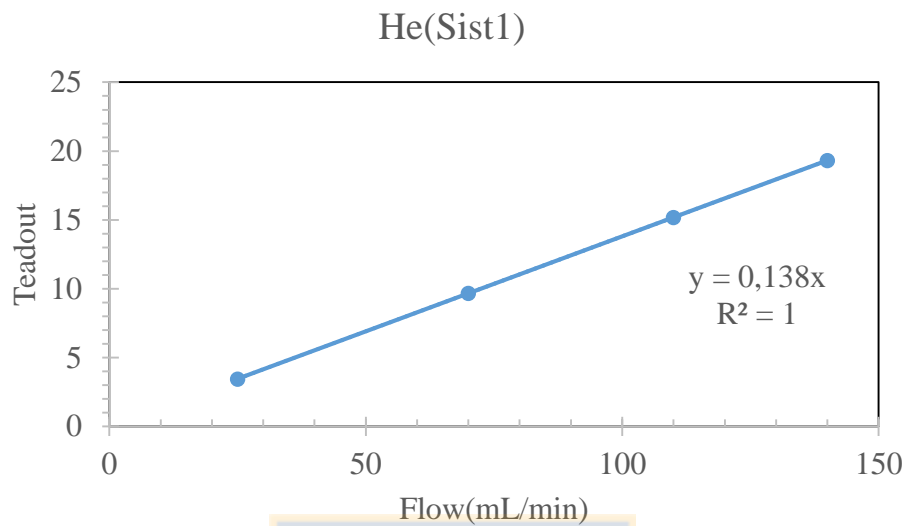


Figura 9.4: Calibración del Helio
[Elaboración propia].

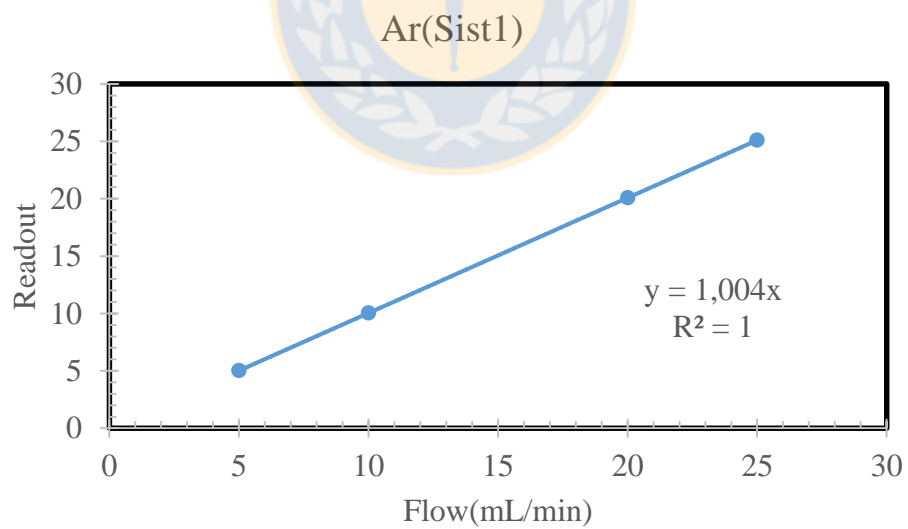


Figura 9.5: Calibración de Argón.
[Elaboración propia].

9.3.2 Sistema 2

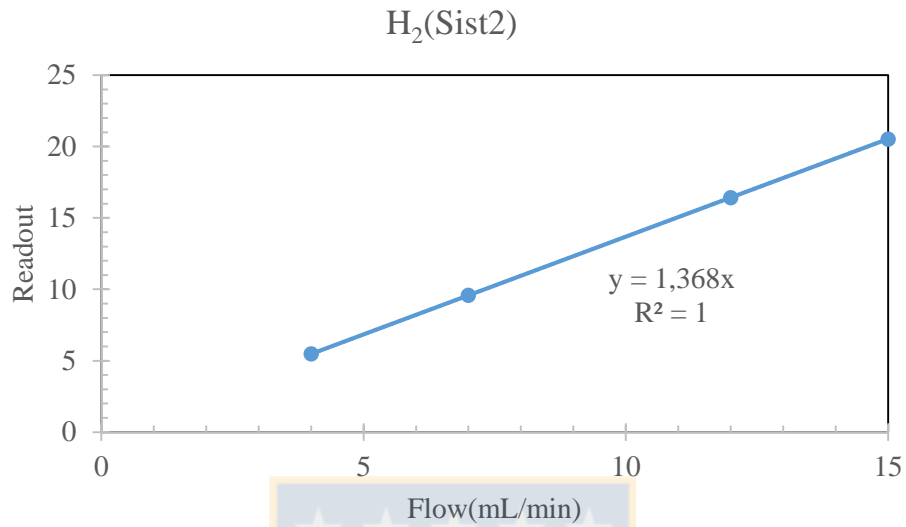


Figura 9.6: Calibración de H₂.

[Elaboración propia].

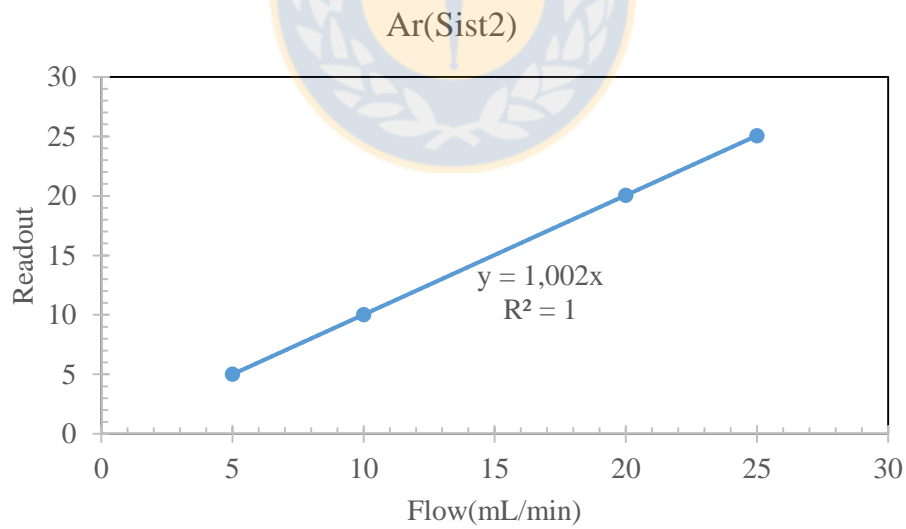


Figura 9.7: Calibración de Ar.

[Elaboración propia].

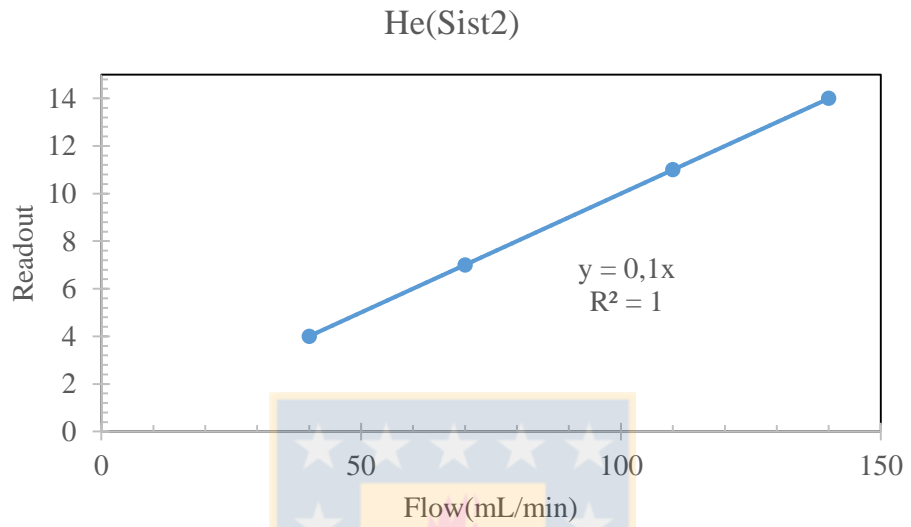


Figura 9.8: Calibración de Helio.

[Elaboración propia].

