



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

Facultad de Ingeniería Química

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para la obtención del Grado Académico de Doctor en Tecnología Química, en el campo de la catálisis heterogénea.

“Análisis del Desempeño (Actividad y Selectividad) de Catalizadores para la Producción de Combustibles Líquidos por Reciclado de CO₂”

por Ing. Esteban Luis Fornero

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), dependiente de la Universidad Nacional del Litoral (UNL) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

Director de Tesis: Dr. Miguel Ángel Baltanás

Codirector de Tesis: Dr. Adrian Lionel Bonivardi

Jurados de Tesis: Dr. Miguel Ángel Laborde,
Mg. Carlos Gigola y Dr. Ulises Anselmo Sedrán

2014

Para Lucía y mis padres

AGRADECIMIENTOS

A aquellas personas e instituciones que han contribuido durante el transcurso de la presente tesis.

A INTEC, UNL y CONICET por haberme facilitado los medios materiales y el aporte económico que hizo posible este trabajo.

A Miguel y a Adrián, por brindarme su tiempo y sus conocimientos durante todos estos años.

A Sebastián, por sus valiosas contribuciones.

A Dante, por su constante colaboración.

A Titino, por todas sus enseñanzas de vida.

A Pedro y Hugo, por su buena compañía.

A Ramón, por enseñarme a ser buen tallerista.

A Mario, Elbio y la gente de electrónica, porque atendieron a cada una de mis solicitudes, lo que dio lugar a mi nuevo apodo: Pulidor.

A Manuel y Edgardo, por dejarme mi computadora hecha un violín.

A todos mis compañeros becarios, por los buenos momentos compartidos.

A mis amigos, por estar siempre.

A mi familia, por su constante aliento.

A la familia de Lucía, por bancarme ... en su casa.

A Lucía, por su amor y por darme ánimo en todo momento, en particular, en los más difíciles.

A DIOS, por guiarme en esta Tesis.

RESUMEN

La finalidad del presente trabajo fue analizar el desempeño de catalizadores novedosos de metales soportados (Pd y Cu), promovidos con galio, en la síntesis selectiva de metanol a partir de mezclas ricas en CO_2 .

Para conocer el impacto que tiene la composición de los catalizadores en las reacciones que ocurren durante el proceso se simuló un módulo de recuperación de CO_2 en el que se alimenta H_2/CO_2 y se reciclan gases incondensables (H_2 , CO_2 , CO). Si el módulo operase en condiciones de equilibrio termodinámico a 523 K, 3 MPa, con $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ y una relación de reciclo de 3 a 4, ya la recuperación sería cercana al 100 %. En tales condiciones, utilizando un modelo de reactor tubular 1D ideal, con algunos catalizadores comerciales de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se podría recuperar más del 50 % del CO_2 alimentado.

Las recuperaciones alcanzables con un catalizador novedoso previamente preparado en nuestro grupo de trabajo ($\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Pd}/\text{SiO}_2$) no fueron tan elevadas, a causa –en parte- de la fuerte quimisorción del CO sobre el paladio -lo que limita la capacidad hidrogenante del metal- y la escasa capacidad para convertir el CO a metanol de dicho material. Por tanto, se evaluó la actividad catalítica de un conjunto de catalizadores (binarios y ternarios) compuestos por Cu-Zr-Ga en un microrreactor tubular operado en condiciones de conversión diferencial (523 K, 3 MPa), alimentado con $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO} = 75/22/3$. Los de mejor desempeño fueron aquellos en los que la galia es agregada al precursor Cu/ZrO_2 seco y calcinado, habiendo incorporando el metal a la zirconia por intercambio iónico ($\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Cu}/\text{ZrO}_2$). Al comparar los catalizadores ternarios con sus contrapartes binarias sin galio se observó mayor estabilidad en los primeros, y más selectividad en condiciones de isoconversión.

Se diseñó un microrreactor batch apto para determinar velocidades iniciales de reacción hasta presiones moderadas (≤ 1.6 MPa). Este dispositivo permite realizar

estudios con isótopos –procurando un bajo consumo de costosos reactivos- para obtener información cinética y mecanística relevante.

Con el mismo se ponderó la capacidad hidrogenante de los catalizadores de Cu/ZrO_2 y $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Cu/ZrO}_2$ mediante equilibrado e intercambio isotópico a 0.1 MPa, entre 353 y 393 K. El equilibrado isotópico (utilizando $\text{H}_2/\text{D}_2/\text{Ar}$) permitió determinar que el cobre es el principal responsable de la disociación de H_2 (la cual es muy rápida), en tanto que con el intercambio se estableció que las especies de hidrógeno atómico generadas en la superficie del metal tienen la capacidad de migrar hacia la superficie del soporte y que la velocidad con la que ocurre este proceso es superior a la velocidad de la síntesis de metanol. Utilizando estos catalizadores, entonces, la provisión de hidrógeno atómico no es limitante en la síntesis del alcohol.

También se analizó en estado transitorio la reacción reversa de gas de agua (RWGS) a 498 K, baja y alta presión (0.1 y 1.6 MPa), con mezclas de $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{Ar}$ ($\text{D}_2/\text{CO}_2/\text{Ar}$) y con distintas relaciones de [moles de reactivos]/[masa de catalizador] sobre los catalizadores de Cu/ZrO_2 y $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Cu/ZrO}_2$. Se sugirió que en los primeros instantes de reacción se generan especies oxígeno adsorbidas al cobre por adsorción disociativa de CO_2 . Luego de esto, los catalizadores alcanzan un estado pseudo-estacionario, donde las velocidades iniciales de la RWGS observadas son congruentes con un mecanismo de reacción preponderantemente sobre el metal: El CO_2 se adsorbe disociativamente sobre el cobre (rds) con reducción posterior de los oxígenos/oxhidrilos superficiales.

CONTENIDO

Capítulo I: Introducción general

I.1	Contexto	1
I.2	Generalidades de la producción de metanol	5
I.3	Motivación de Tesis y objetivos	9
I.4	Consideraciones particulares relacionadas a catalizadores de Cu/ZrO ₂ y Cu-GaOx/ZrO ₂	11
I.5	Consideraciones particulares relacionadas al efecto del agua en catalizadores de cobre	19
I.6	Referencias	24

Capítulo II: Desempeño de un módulo de captura de CO₂

II.1	Introducción	28
II.2	Modelado computacional de un módulo de recuperación de CO ₂	29
II.2.1	Límite termodinámico de proceso	30
II.2.2	Reactor catalítico ideal	32
II.2.3	Análisis de resultados	35
II.3	Resultados obtenidos	36
II.3.1	Reactor de equilibrio constreñido	36
II.3.2	Reactor catalítico ideal	39
II.3.2.1	Catalizador Ga ₂ O ₃ -Pd/SiO ₂	42
II.3.2.2	Catalizador comercial de CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ (H-T)	48
II.3.2.3	Catalizador comercial de CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ (Blasiak's)	59
II.4	Conclusiones	62
II.5	Referencias	64

Capítulo III: Evaluación del desempeño de catalizadores de Cu-Ga-Zr en la
síntesis de metanol a partir de mezclas ricas en CO₂

III.1	Introducción	67
III.2	Medidas de actividad catalítica	73
	III.2.1 Screening de catalizadores – Primera serie	73
	III.2.2 Screening de catalizadores – Segunda serie	78
III.3	Resultados y discusión	80
	III.3.1 Screening primera serie	80
	III.3.2 Screening segunda serie	92
III.4	Conclusiones	97
III.5	Referencias	98

Capítulo IV: Diseño de un microrreactor batch tipo Carberry para la obtención
de velocidades iniciales de reacción

IV.1	Introducción	103
IV.2	Estudio con isótopos en la síntesis de metanol	105
IV.3	Consideraciones relacionadas a los reactores de laboratorio	122
IV.4	Descripción del dispositivo diseñado	129
	IV.4.1 Módulo de alimentación/dosificación	132
	IV.4.2 Módulo de reacción	136
IV.5	Detalles operativos y de análisis de resultados	147
	IV.5.1 Preparación de mezclas de reacción	147
	IV.5.2 Protocolos experimentales	148
	IV.5.3 Tratamiento de datos analíticos	149
	IV.5.4 Obtención de velocidades iniciales de reacción	155
	IV.5.5 Confiabilidad de resultados	155

IV.5.6	Experimentos de validación	156
IV.6	Verificación de ausencia de limitaciones de transferencia de materia y energía	160
IV.7	Conclusiones	165
IV.8	Referencias	166

Capítulo V: Evaluación de la capacidad hidrogenante de catalizadores de Cu-Ga-Zr

V.1	Introducción	171
V.2	Medidas de actividad catalítica con el microrreactor Carberry	177
V.3	Medidas de equilibrado e intercambio isotópico	178
V.4	Resultados y discusión	179
	V.4.1 Actividad catalítica evaluada con el microrreactor Carberry	179
	V.4.2 Equilibrado e intercambio isotópico	189
V.5	Conclusiones	201
V.6	Referencias	202

Capítulo VI: Análisis de la reacción reversa de gas de agua (RWGS)

VI.1	Introducción	206
VI.2	Medidas de actividad catalítica (RWGS) con el microrreactor Carberry	208
VI.3	Resultados y discusión	210
VI.4	Conclusiones	232
VI.5	Referencias	234

Capítulo VII:	Síntesis, conclusiones finales y perspectivas futuras	237
----------------------	---	-----

Anexo A:	Programa para el modela de un módulo de captura de CO ₂	242
A.1	Sistemas en “equilibrio termodinámico”	245
A.2	Sistemas catalítico ideal	248
Anexo B:	Información sucinta sobre equipamiento, calibraciones de instrumental y ecuaciones de cálculo utilizadas para el screening de catalizadores (Capítulo III)	254
B.1	Equipo de reacción	254
B.2	Calibrado de cromatógrafos	260
B.2.1	Identificación de metanol, agua, metano y dimetiléter (GC1)	260
B.2.1.1	Cuantificación de metanol	260
B.2.1.2	Cuantificación de metanol y agua	260
B.2.2	Identificación de CO y CO ₂ (GC2)	260
B.2.2.1	Cuantificación de CO	261
B.3	Ecuaciones para la reducción de datos	264
Anexo C:	Acondicionamiento de los catalizadores de Cu-Ga-Zr	266
Anexo D:	Información auxiliar de los capítulos V y VI	272
D.1	Medidas adicionales de síntesis de metanol con el microrreactor Carberry	272
D.2	Medidas adicionales de equilibrado isotópico con el microrreactor Carberry	278
D.3	Medidas adicionales de intercambio isotópico con el microrreactor Carberry	279
D.4	Cálculos auxiliares del capítulo V	282

D.5	Medidas adicionales de RWGS con el microrreactor Carberry	283
D.6	Medidas de RWGS (efecto isotópico) con el microrreactor Carberry	287
D.7	Cálculos auxiliares del capítulo VI	291
D.7.1	Cálculo del efecto isotópico termodinámico en la RWGS	291
D.7.2	Cálculo del efecto isotópico cinético en la RWGS	292
D.7.3	Cálculo de velocidad de reacción de la RWGS con el formalismo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)	292

Capítulo I

Introducción general

I.1 Contexto

El dióxido de carbono presente en la atmósfera es uno de los principales responsables del efecto invernadero –fenómeno esencial para la vida humana dado que, sin su existencia, la temperatura media de la Tierra sería aproximadamente 35 °C menor que la temperatura media actual- [1]. Empero, la concentración de este gas está creciendo en la atmósfera de modo ‘no natural’ por causa de las actividades humanas. Se estima que en la época pre-industrial (año 1750) era de 280 ppm, mientras que en 1998 alcanzó las 365 ppm y actualmente es de aproximadamente 390 ppm [2]. Este incremento de la concentración de CO₂ se vincula directamente con el aumento en la temperatura media global del planeta, el que ha alcanzado 0.7 °C en los últimos 100 años. Actualmente se estima, según el IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), que el aumento será de entre 2 y 3 °C para el final del siglo XXI. Esto traería como consecuencia la contracción de la superficie terrestre cubierta por hielos y nieve, el aumento en el nivel del mar, la acidificación de los océanos, la disminución de los recursos hídricos, etc., impactando en todos los ecosistemas naturales.

También, se estima que aproximadamente unas 2/3 partes del total mundial de las emisiones de gases de efecto invernadero corresponde a las emisiones motivadas por el uso de la energía. En particular, las provenientes de combustibles fósiles (directamente relacionada con la energía) se incrementan año a año:

Emisiones de CO ₂ en el mundo procedentes de combustibles fósiles (1990-2011)						
Descripción	1990	1995	2000	2005	2007	2011
CO ₂ en millones de toneladas	20980	21810	23497	27147	28962	31600
Población mundial en millones	5259	5675	6072	6382	6535	7000
CO ₂ per cápita en toneladas	3.99	3.84	3.87	4.20	4.38	4.51

Fuente: Agencia Internacional de la Energía.

Dado este escenario, los esfuerzos por reducir las emisiones de CO₂ al ambiente son fundamentales, siendo las principales rutas:

- Reducir el consumo de energía mediante un uso eficiente de la misma, apelando a desarrollos tecnológicos.
- Emplear energías que no generen emisiones de CO₂ (combustibles no fósiles).
- Capturar y secuestrar el CO₂.

Si se pretende obtener una considerable disminución de las emisiones a corto plazo, la tercera opción parece ser la más viable. Esta vía implica centrar las acciones en las fuentes puntuales de emisión, tales como las industrias del hierro y el acero, las plantas de producción de aluminio, las fábricas de cemento, las refinerías y las plantas de potencia (que utilizan carbón como materia prima). También, pero en menor medida, las industrias productoras de amoníaco, etileno, óxido de etileno e hidrógeno, etc.. Al analizar esta opción con más detalle se desprende que una vez capturado el CO₂ existen dos posibilidades:

- Acumulación y almacenamiento geológico del mismo (CCS: 'carbon capture storage'), o
- utilización como reactivo en otro proceso.

La CCS implica la captura en la fuente puntual de emisión, el enfriamiento a una temperatura menor a la crítica (31 °C) y la presurización (aprox. 100 bar) para obtener un fluido con una densidad del orden de los 500 kg/m³. Este fluido se puede transportar y acumular en reservorios geológicos (mayores a 1 km de profundidad) o en acuíferos salinos. Esta práctica, si bien reduce las emisiones gaseosas de CO₂ al ambiente, se ocupa tan solo de disponer eficazmente de un residuo, a diferencia de lo que sucede si se emplea el CO₂ en algún proceso productivo.

La opción de utilizar el CO₂ como reactivo una vez capturado es más aceptable ambientalmente dado que, si el proceso es lo suficientemente eficiente, no se producen desechos carbonáceos adicionales, o bien se minimizan éstos. En este

contexto, se pueden producir diferentes productos a partir del CO_2 (Fig. I.1): ácido acético, metano, metanol, metil-terbutil éter (MTBE), dimetil carbonato (DMC), dimetil éter (DME), etc..

De entre todas estas opciones en esta tesis se centra el análisis en la ruta de producción de metanol, debido a que presenta una serie de ventajas con respecto a las demás, a saber: El metanol se puede utilizar como reservorio-vector de hidrógeno, dado que la acumulación de dicho gas a presión requiere de grandes volúmenes de almacenamiento. El alcohol, en cambio, permite ser 'almacenado' en forma líquida, para su posterior utilización como combustible en 'fuel-cells' o en unidades industriales de reformado. Además, existe un amplio mercado para este 'commodity'. La producción mundial de metanol es de aproximadamente 35 millones de toneladas al año, generado mayoritariamente a partir de gas de síntesis (mezcla de hidrógeno y CO , que contiene un pequeño porcentaje de CO_2) distribuida en más de 90 plantas industriales. La mayor parte del metanol producido se utiliza como disolvente industrial, anticongelante en vehículos, disolvente de tintas, resinas y adhesivos, y como materia prima en la producción de formaldehído, DME, MTBE y DMC.

Este marco es lo suficientemente promisorio como para acometer trabajos fundamentales y de ingeniería conceptual que conduzcan a un mayor entendimiento de la síntesis de metanol a partir de CO_2 , con catalizadores diferentes a los convencionales (los que han sido optimizados para convertir CO), con el objeto de contribuir en particular al desarrollo de los mismos, para permitir una ulterior implementación de esta tecnología a nivel industrial.

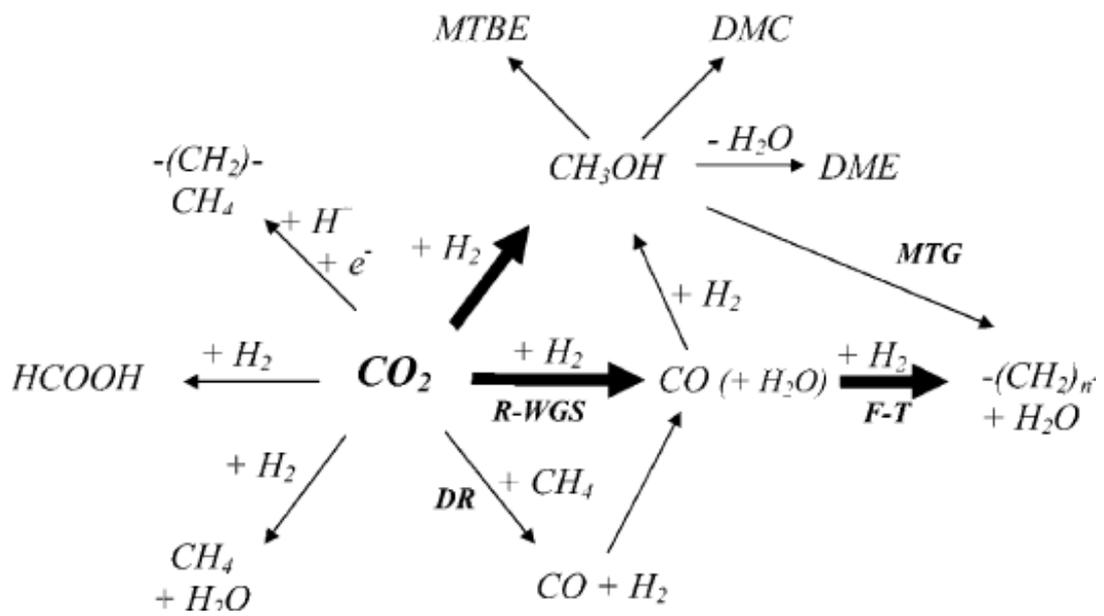


Figura I.1: Productos obtenibles a partir de CO_2 . Procesos: MTG, metanol a gasolina; F-T, Fischer-Tropsch; R-WGS, reacción de gas de agua reversa; DR, reformado seco [3].

I.2 Generalidades de la producción de metanol

En la Figura I.2 se presenta un esquema de un sistema de producción de metanol a partir de CO₂. En la misma se observa el ingreso de los reactivos (H₂/CO₂), dos compresores dispuestos en serie para elevar la presión de los gases reactivos, el reactor, un expansor para disminuir la presión de línea, un condensador para retirar del sistema la fracción condensable, que luego se separa en metanol y agua, otro compresor para el reciclado de los gases incondensables y un dispositivo de purga de gases y líquidos.

El reactor que se observa en la Fig. I.2 está conformado por lechos empacados adiabáticos dispuestos en serie con enfriamientos intermedios. Esta configuración, desarrollada por Haldor Tøpsoe, es una variante del sistema ICI en la que se controla la temperatura en el reactor adiabático mediante ingresos intermedios de reactivos frescos. Otra configuración clásica es el sistema Lurgi, conformado por reactores tubulares colocados en paralelo dentro de una carcasa con circulación de algún fluido refrigerante para garantizar la isoterminia del reactor. Estas variantes se desarrollan atendiendo a las necesidades de controlar la temperatura de reacción y de minimizar la pérdida de carga dentro del reactor.

Las principales reacciones que ocurren en el sistema son: la hidrogenación de CO₂ para producir metanol (R₁), la reacción de gas de agua reversa –RWGS- (R₂) y la reacción seca de producción de metanol (R₃) [4].

Reacción	ΔH^0_{298K} (kJ/mol)	ΔG^0_{298K} (kJ/mol)	
$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	- 49.58	- 25.15	R ₁
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	41.12	3.46	R ₂
$\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	- 90.55	28.61	R ₃

También pueden estar presentes, dependiendo del catalizador y las condiciones de reacción utilizadas, la producción de DME (R₄) y de metano (R₅):

Reacción	ΔH°_{298K} (kJ/mol)	ΔG°_{298K} (kJ/mol)	
$2 \text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-23.5	-16.5	R ₄
$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-165	-113.5	R ₅

Como se puede deducir al observar las reacciones involucradas, el sistema es exotérmico y se ve favorecido a altas presiones. Así, las condiciones operativas típicas para esta síntesis son: P = 3 a 5 MPa, T = 240 a 260 °C, H₂/CO₂ = 3/1 a 4/1 y GHSV = 8500 a 10500 h⁻¹ [5]. En este rango de condiciones la conversión de equilibrio para el CO₂ no supera el 25 %, por lo que se hace imprescindible reciclar gases incondensables a los fines de reducir el desecho de H₂. Las relaciones de reciclo R (relación molar de gases reciclados con respecto a gases alimentados al sistema) comúnmente utilizadas en estos procesos no son superiores a 5 [6]. Esto conduce a considerar, en primer lugar, cuáles son las recuperaciones máximas esperables de CO₂. Es decir, en el rango de condiciones operativas mencionado, para un sistema hipotético en equilibrio termodinámico, es deseable conocer el porcentaje de CO₂ que se convierte a metanol respecto del ingresado al sistema para –de este modo- dar factibilidad económica a esta alternativa de proceso.

Cabe destacar que, al ponderar la factibilidad de esta tecnología se debe ser *alvertido* [7] y ha de tenerse en cuenta que para que el balance neto de carbón cierre –es decir que no se produzca más CO₂ en la producción de H₂ con respecto al que se pretende reciclar-, la provisión de hidrógeno debe ser realizada a partir de una fuente libre de carbón, como por ejemplo por electrólisis de agua con electricidad proveniente de una fuente de energía renovable, tales como la eólica o la mareomotriz o –eventualmente- la fusión nuclear.

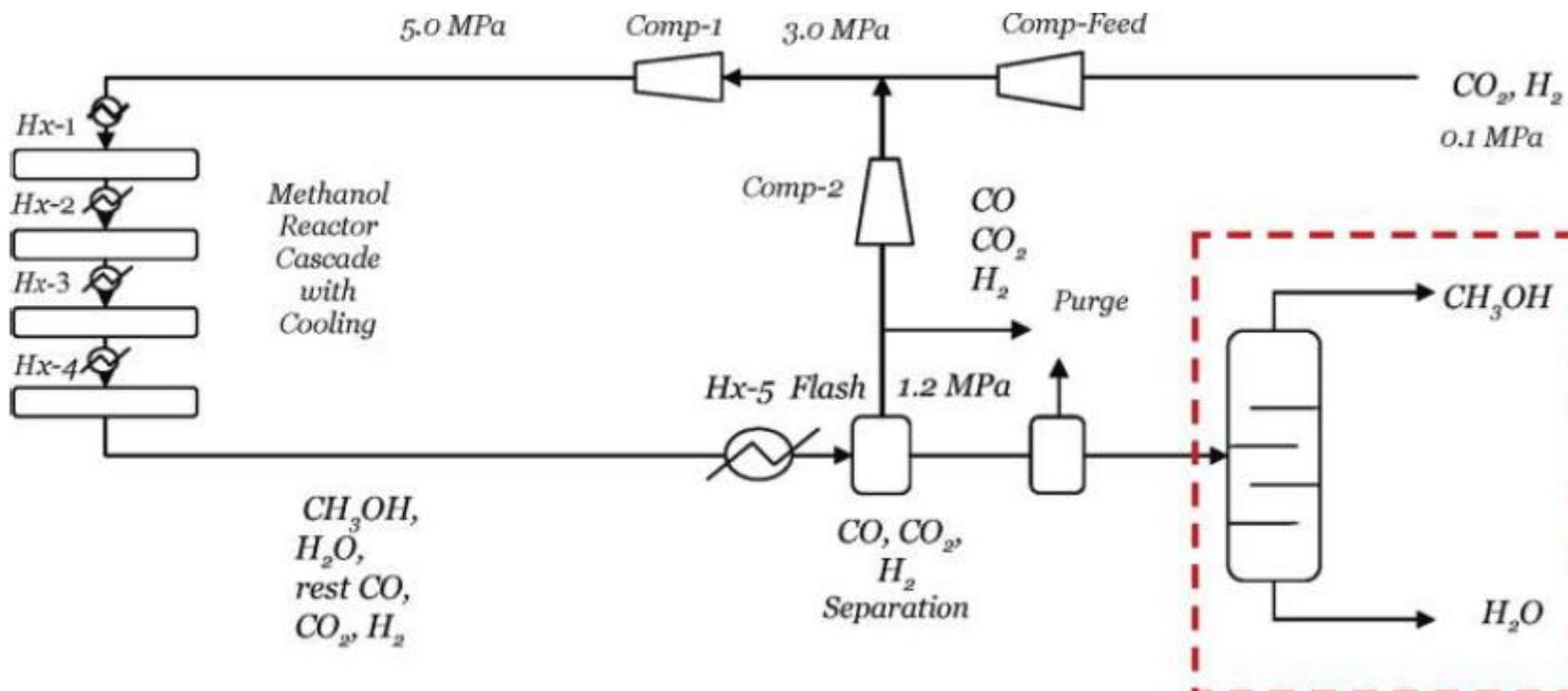


Figura I.2: Esquema de un sistema de producción de metanol a partir de CO_2 e H_2 [3].

A escala industrial la producción de metanol se realiza generalmente a partir del gas de síntesis ($H_2/CO/CO_2 = 69/25/6$ [8]), obtenido por reformado de gas natural con vapor de agua, utilizando catalizadores de $Cu/Zn/Al_2O_3$ [4] preparados por coprecipitación [9], siendo en este caso la reacción R_3 la principal vía de producción del alcohol. Para los procesos de captura de dióxido de carbono (cuya alimentación es la mezcla binaria H_2/CO_2), el sistema reaccionante dentro del reactor siempre está constituido –no obstante- por la mezcla reactiva ternaria ($H_2/CO_2/CO$) debido a la presencia del reciclo y a la reacción de gas de agua reversa R_2 . Entonces, con este gas de alimentación rico en CO_2 (con respecto a la fuente de carbón) la principal reacción de síntesis en el sistema reaccionante es la R_1 .

Los catalizadores convencionales basados en cobre/óxido de zinc han sido optimizados para operar eficientemente dentro de un estrecho rango de composiciones de alimentación [10]. Por consiguiente, para obtener altas conversiones y selectividades con mezclas diferentes del gas de síntesis se deberían sustituir catalizadores clásicos. Cabe destacar, además, que los catalizadores convencionales muestran pobre estabilidad térmica y mecánica y son muy sensibles a la presencia de venenos tales como los que suelen estar presentes en las fuentes de emisión de CO_2 [11], teniendo esto como resultado poco tiempo de vida media, con los consiguientes costos (de capital y operativos) asociados con el cambio de la carga del catalizador. Esto puede atenderse, desde luego, armonizando los costos de capital asociados a la carga de catalizador (que son mucho mayores cuando se emplean metales nobles) versus los costos de la inclusión de módulos de captura corriente arriba del reactor principal.

I.3 Motivación de tesis y objetivos

Como se detallara, para la implementación de una tecnología de recuperación de CO₂ a partir de la producción de metanol se necesitan catalizadores (además de activos, selectivos y estables) que no se envenenen fácilmente. Este objetivo se puede lograr tanto optimizando los catalizadores clásicos y utilizando ‘trenes’ de purificación corriente arriba de los reactores o bien desarrollando nuevos catalizadores. Ambos objetivos son complementarios, no excluyentes, por lo cual esta tesis explora aspectos vinculados a las dos alternativas técnicas.

En nuestro grupo de INTEC se han sintetizado catalizadores novedosos de paladio soportado (por ejemplo, Pd/Ga₂O₃ o Ga-Pd/SiO₂) los cuales han mostrado ser más activos y selectivos que los clásicos basados en cobre, superando también el problema del envenenamiento [12]. El inconveniente de estos materiales novedosos es que invariablemente generan CO como principal subproducto cuando se opera el reactor fuera del régimen diferencial. A nivel de proceso los catalizadores deben desde luego utilizarse en reactores integrales, generalmente con reciclo de no-condensables. En consecuencia, todo el material activo está en contacto con los productos de la reacción. En altas presiones, el CO producido cubre (se quimisorbe en) gran parte de los sitios de Pd encargados de disociar el H₂, lo cual conduce a una menor hidrogenación de las especies carbonáceas adsorbidas sobre el soporte o -en otras palabras- a una sustancial disminución de la actividad catalítica [13].

Con el objetivo de desarrollar un sistema catalítico que permita la conversión eficiente de carbón (CO₂ y CO) a metanol en forma selectiva y con alta actividad dentro de un mismo reactor catalítico, nuestro grupo de trabajo está estudiando actualmente materiales catalíticos constituidos por Cu-GaOx/ZrO₂. Los fundamentos de esta decisión se detallan más adelante (Capítulo III). Así, el objetivo primario de esta tesis de Doctorado en Tecnología Química es conocer si estos últimos catalizadores serían aptos para recuperar CO₂ provenientes de

fuentes puntuales de emisión. En particular, se pretende obtener información cinética y mecanística relevante relacionada con los catalizadores bajo condiciones de operación.

Estos sistemas catalíticos novedosos de Cu-GaOx/ZrO₂ no han sido explorados en detalle, tan así es que se desconoce la fuente de carbón primaria (¿CO₂ y CO se convierten de manera independiente?), la naturaleza de las reacciones que disminuyen la selectividad del proceso (¿es la RWGS una reacción que llega rápidamente al equilibrio en comparación con la síntesis de metanol?), el rol del agua en la síntesis (¿reactivo primario o no?) o la naturaleza de los centros activos (en caso de que sean más de uno). Al responder alguna de esas preguntas se podría proporcionar información sobre cuáles son las redes ('networks') de reacción que den origen a una alta actividad y mayor selectividad a metanol que a CO en altas conversiones.

Cabe hacer notar, además, que los estudios experimentales para la determinación de información mecanística y cinética de algunos de los materiales catalíticos en la síntesis de metanol (es decir, bajo condiciones de operación realistas) escasean debido, en parte, a que la reacción de síntesis de metanol debe conducirse a presiones superiores a la atmosférica (como mínimo 10 veces superior) para obtener conversiones significativas. En el caso particular de experimentos con isótopos, que generalmente se utilizan en estudios mecanísticos y cinéticos, aquellos en que se realiza una conmutación de la corriente de reactivos (mezcla de reactivos no marcada a mezcla con un reactivo isotópico) aparece el problema de los volúmenes muertos existentes en el dispositivo de reacción. Esto trae aparejado un retardo en la señal obtenida, el cual adiciona mayor complejidad al modelado matemático. En el caso de experimentos en los que se conducen íntegramente con una corriente marcada isotópicamente se genera desde luego la necesidad de contar con un dispositivo de reacción lo más pequeño posible para minimizar el consumo de isótopos, generalmente muy costosos.

En este contexto, con experimentos utilizando reactivos marcados y en conjunto con un análisis en detalle de los fundamentos subyacentes al modelado de los sistemas reaccionantes involucrados, se pretende aportar explicaciones y permitir encontrar rutas óptimas para resolver problemas de selectividad y uso continuado de los materiales y por ende de economicidad dentro de cada proceso, evitando a la vez la generación de efluentes y "co-productos" (e.g.: monóxido de carbono).

Metodológicamente, esta tesis se basa en la interacción "comprensión del estado del arte - diseño de estrategias alternativas - experimentación computacional / experimentación de laboratorio - modelado" en forma iterativa para alcanzar conclusiones válidas y generales. De esta manera, contribuyendo al entendimiento de los catalizadores, pueden aportarse bases sólidas para el desarrollo de nuevos materiales más activos y selectivos que sean utilizables comercialmente en un proceso "ambientalmente amigable".

A continuación se incluyen algunas consideraciones particulares relacionadas con los materiales catalíticos constituidos por Cu-GaOx/ZrO₂, cuyo estudio representa el cuerpo principal de esta tesis.

I.4 Consideraciones particulares relacionada a catalizadores de Cu/ZrO₂ y Cu-GaOx/ZrO₂

Los catalizadores basados en Cu-Ga-Zr no han sido ampliamente estudiados, dada su característica de catalizadores 'no clásicos' o novedosos. Más aún, son escasos los grupos de trabajo que han sintetizado estos catalizadores ternarios. Existe, en cambio, mayor cantidad de publicaciones relacionadas con los catalizadores binarios del tipo Cu/ZrO₂. Sin embargo, las mismas no son suficientes como para esclarecer las incertidumbres que se plantean en torno al uso de estos catalizadores en la síntesis de metanol a partir de ambos óxidos de carbono. Esas incertidumbres involucran la naturaleza de los sitios activos, los intermediarios de reacción, la fuente de carbón para la síntesis de metanol, el rol del agua en la

síntesis (sobre todo al operar con conversiones no-diferenciales) y las expresiones y constantes cinéticas tanto de las reacciones globales (R_1 , R_2 y R_3) como de los pasos elementales de dichas reacciones.

Entre los principales trabajos relacionados con el mecanismo de reacción de la síntesis de metanol con estos materiales, tanto a partir de CO_2 como de CO , podemos mencionar los siguientes:

– Ekerdt y col. [14,15], quienes estudiaron mediante FTIR la adsorción de CO , CO_2 , H_2 , H_2O (D_2O), HCOOH y CH_3OH sobre ZrO_2 a presiones sub-ambiente y temperaturas comprendidas entre 298 y 523 K. Estos autores observaron especies bicarbonato, formiato y metóxido sobre zirconia. Destacaron que si se adsorbe CO_2 el bicarbonato es la especie superficial predominante, el que es convertido a formiato en presencia de suficiente hidrógeno. Este bicarbonato proviene de carbonatos generados a partir de CO_2 y grupos oxhidrilos del agua. En cambio, cuando se adsorbe CO se produce directamente formiato, aún en ausencia de hidrógeno, debiéndose este hecho también a la presencia de OH superficiales. Los formiatos provenientes de ambos óxidos se reducen (hidrogenan) a metóxido, los que luego se liberan para dar metanol.

– Wokaun y col. [16-19], quienes analizaron los intermediarios presentes en la hidrogenación (298 a 473 K) tanto de CO_2 como de CO sobre catalizadores de Cu/ZrO_2 ($\text{Cu/Zr} = 70/30$) preparados por diferentes métodos. Los autores observaron carbonatos, formiatos, formaldehído y '*metilato*' (metóxido) sobre la superficie del catalizador. En la hidrogenación de CO_2 observaron una rápida adsorción del reactivo, el que se hidrogena a formiato y luego a metano, principalmente. Por su parte el CO en presencia de hidrogeno produce formaldehído π -enlazado, el que se reduce a metóxido y luego a metanol. Además sugirieron que partiendo de CO_2 se produce CO vía la reacción RWGS, por un intermediario formiato ubicado en las cercanías de la interface metal-soporte. Luego, este CO es el responsable de la producción de metanol (Fig. I.3). En

trabajos posteriores [20] estos autores demostraron que, si en el tratamiento de activación no se generan grupos oxhidrilos, después -en condiciones de reacción-, no se producen formiatos a partir de ambos óxidos de carbono. De todos modos sugirieron que los formiatos superficiales son espectadores en la síntesis de metanol empleando estos materiales.

En otro trabajo del mismo grupo [21] los autores evaluaron las hidrogenaciones de CO_2 y CO en catalizadores Cu/ZrO_2 ($\text{Cu/Zr} = 50/50$), e identificaron los intermediarios de la síntesis de metanol mediante FTIR en un rango de presiones más elevado: de 3 a 25 bar y a temperaturas entre 220 y 250 °C. Postularon que la síntesis de metanol comienza con una débil adsorción de CO y luego se producen los intermediarios formaldehído y metóxido, a partir de los cuales el metanol se genera por hidrogenólisis o protólisis. Además, observaron que el CO reacciona con oxhidrilos superficiales para dar CO_2 a través de carbonatos superficiales (Fig. I.4). Eventualmente estos carbonatos pueden hidrogenarse dando como resultado la presencia de formiatos.

Del análisis de los intermediarios a diferentes presiones (3, 11, 17 bar) concluyeron nuevamente que el formiato no es un intermediario activo en la síntesis de metanol, dado que su concentración superficial no crecía con el aumento de presión como si lo hicieran las del formaldehído y metóxido.

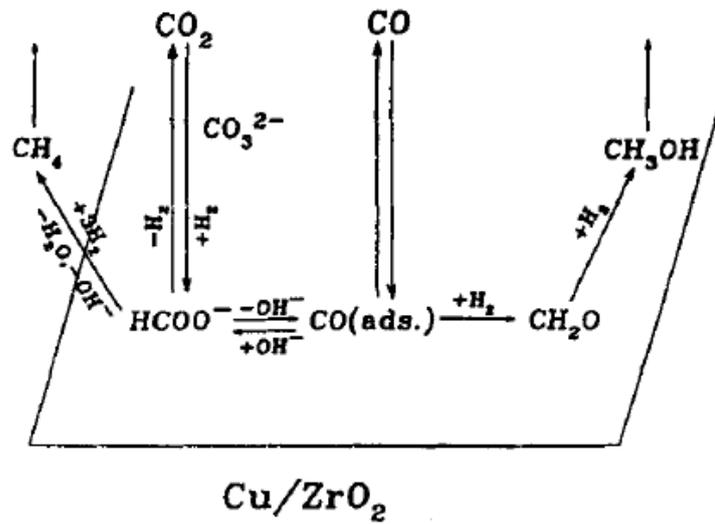


Figura I.3: Esquema de reacción propuesto por Wokaun y colaboradores para la síntesis de metanol y metano y la reacción de gas de agua en catalizadores de Cu/ZrO_2 [19].

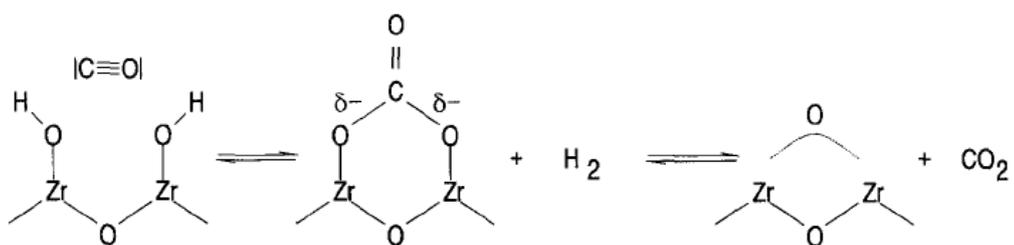


Figura I.4: Esquema de reacción propuesto por Wokaun y colaboradores para la reacción de gas de agua en catalizadores de Cu/ZrO_2 [21].

– Bell y col. [22-24], quienes estudiaron catalizadores binarios de Cu/SiO₂ y ternarios Cu/ZrO₂/SiO₂. Adsorbiendo CO₂, en el primero de los catalizadores solo encontraron grupos formiatos sobre el cobre y metóxidos sobre la sílice. En cambio, en el catalizador que contenía zirconia los autores observaron carbonatos y bicarbonatos adsorbidos sobre la misma. En presencia de hidrógeno estas especies se convirtieron a formiato (a temperaturas superiores a 453 K) y luego se hidrogenaron sucesivamente hasta metóxido (CH₃O-Zr). Además, estos autores observaron que la velocidad de eliminación de especies metóxidos por la vía hidrolítica (hidrólisis) es superior que por la vía reductiva (hidrogenación). Este fue el primer trabajo en el que se propuso un mecanismo de reacción detallado –en base a observaciones de FTIR entre 323 y 523 K- (Fig. I.5) para la síntesis de metanol a partir de CO₂ sobre catalizadores de Cu/ZrO₂.

Como se puede observar en la Figura I.5, estos autores postularon que el metanol se produce sobre la zirconia, mientras que sobre el cobre se produce hidrógeno atómico, el que luego se encarga de hidrogenar las especies carbonáceas adsorbidas. Además, indicaron que la formación de bicarbonato involucra las especies Zr-OH, siendo este hecho verificado por el consumo de Zr-OH con la adsorción de CO₂.

En cuanto a la producción de CO, los autores observaron que la adición de ZrO₂ a Cu/SiO₂ no influencia la RWGS y que, entonces, esta reacción procede principalmente sobre el Cu. Esta observación les permitió suponer que el CO se produce por adsorción disociativa del CO₂ sobre el cobre, en lugar de la descomposición de los formiatos presentes sobre ZrO₂. Propusieron además que para la hidrogenación de CO (reacción R₃) en catalizadores de ZrO₂-Cu/SiO₂ los intermediarios clave son especies formiatos como resultado de la interacción del CO con los OH presentes en la superficie de la zirconia (Fig. I.6). En cambio, con catalizadores de Cu/SiO₂ el mecanismo parece ser diferente, involucrando la

presencia de formilos, formaldehidos y metóxidos sobre la sílice, siendo la formación de la primera de estas especies la reacción desfavorecida energéticamente.

También observaron que tanto para catalizadores de Cu/SiO₂ como de Cu-ZrO₂/SiO₂ la velocidad de reacción en la síntesis de metanol es mayor a partir de CO₂/H₂ que a partir de CO/H₂. A partir de CO₂/H₂, las E_{act} aparentes para R₁ y R₂ (12.5 kcal/mol en cada caso) no sufrieron modificaciones con la adición de zirconia. En cambio, la E_{act} para R₃ (síntesis seca) decreció de 22.5 a 17.5 kcal/mol con la adición de zirconia. Estos autores argumentaron para explicar este decrecimiento que la interacción metal soporte facilita la adsorción del CO, que luego produce formiatos mediante la combinación con OH presentes en la zirconia, de acuerdo al mecanismo ya ilustrado.

Del análisis del conjunto de trabajos anteriores se desprende que no hay todavía un acuerdo en cuanto a cuáles son los intermediarios activos de la síntesis de metanol, tanto a partir de CO₂ como de CO, presentes en los catalizadores de Cu/ZrO₂. Para la síntesis de metanol con catalizadores de Cu-GaOx/ZrO₂, como se dijera, no se han desarrollado aún estudios mecanísticos / cinéticos. No obstante, en relación al efecto promotor del galio, Collins y col. [25-27] mostraron que en la síntesis de metanol a partir de H₂/CO₂ con Ga₂O₃-Pd/SiO₂ el mecanismo de reacción sigue el camino carbonato-formiato-metilenbisoxi-metoxi con el hidrógeno atómico provisto desde el paladio vía spillover (Fig. I.7).

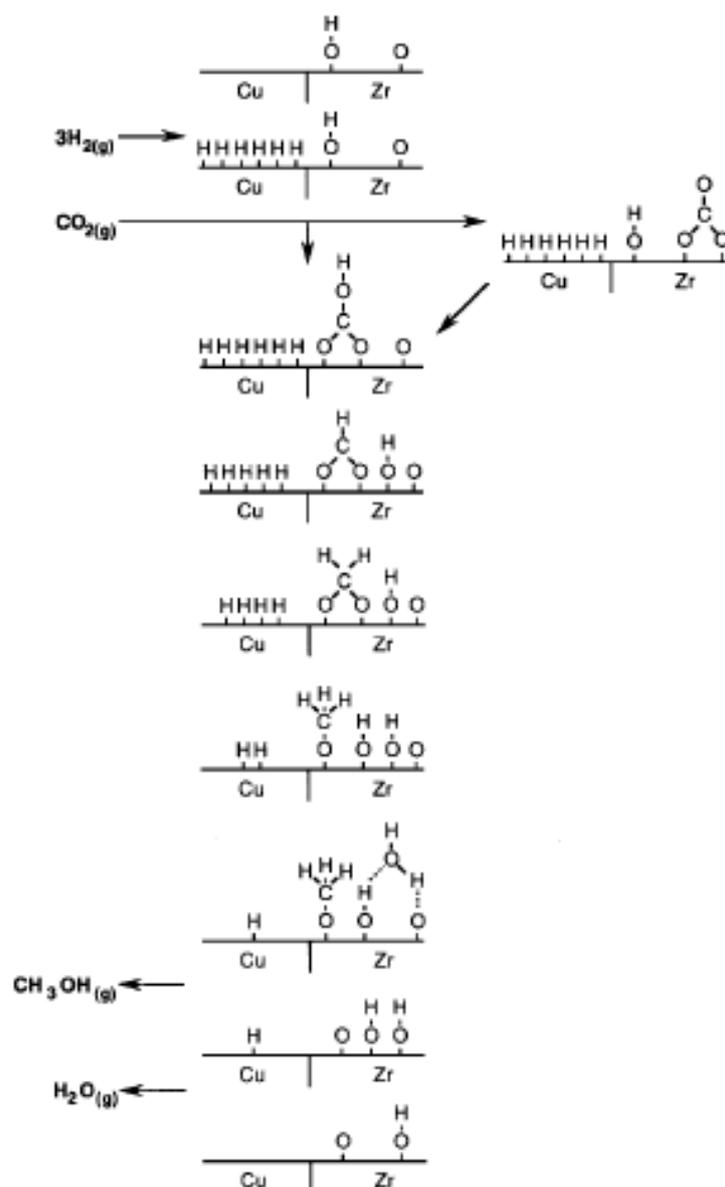


Figura I.5: Mecanismo de reacción propuesto por Bell y colaboradores para la síntesis de metanol a partir de CO₂ sobre catalizadores de Cu/ZrO₂ [23].

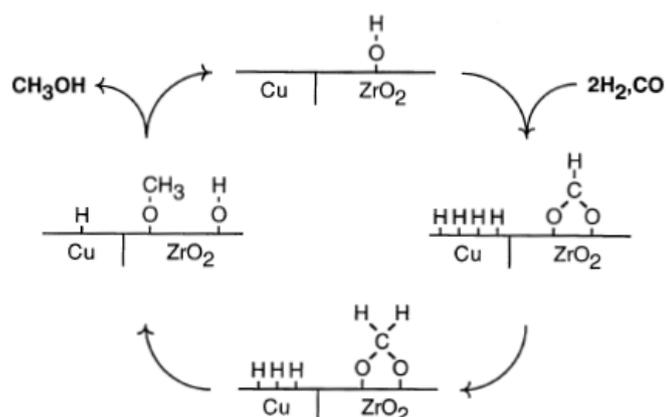


Figura I.6: Mecanismo de reacción propuesto por Bell y colaboradores para la síntesis de metanol a partir de CO sobre catalizadores de Cu/ZrO₂ [24].

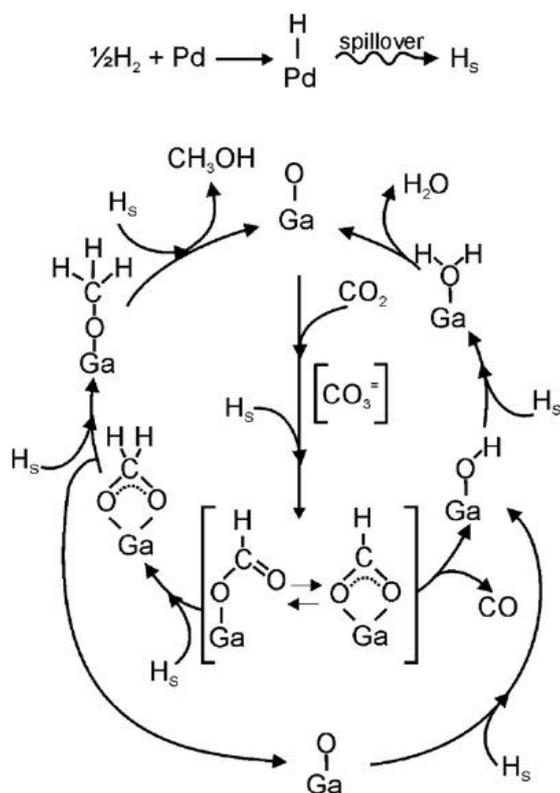


Figura I.7: Mecanismo de reacción propuesto por Collins y colaboradores para la síntesis de metanol a partir de CO₂ sobre catalizadores de Ga₂O₃-Pd/SiO₂ [27].

I.5 Consideraciones particulares relacionada al efecto del agua en catalizadores de cobre

Es escasa la información relacionada con el efecto del agua en la síntesis de metanol, bien sea en catalizadores novedosos o comerciales. En general, es atinado esperar que aún a bajas presiones parciales pueda participar del mecanismo de la síntesis y/o regular el estado de oxidación de los catalizadores de cobre. En cambio, a altas concentraciones puede bloquear los sitios de adsorción y además producir el sinterizado del metal. Entre los principales trabajos sobre el particular asociados con catalizadores adonde el cobre es el metal activo se encuentran los de los siguientes autores:

- Skrzypek y col. [28], quienes evaluaron la influencia del vapor de agua en la síntesis de metanol con catalizadores de $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (a 4 MPa, entre 503 y 553 K). Encontraron que la adición de agua a la corriente de alimentación, sea ésta gas de síntesis o una mezcla binaria H_2/CO_2 , disminuye la actividad catalítica posiblemente por el bloqueo de los sitios activos. Explican que una pequeña cantidad de agua adicionada a una mezcla reactiva libre de CO_2 causa la conversión del CO al principal reactivo de la síntesis de metanol, el CO_2 , con la consecuente observación de un 'pseudo efecto de activación'.
- Metcalfe y col. [29], los que estudiaron el desempeño de catalizadores de $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ en la síntesis de metanol utilizando mezclas ternarias de alimentación, bajo condiciones diferenciales e integrales de conversión (a 5 MPa y 523 K). Informaron que la velocidad intrínseca de hidrogenación de CO_2 (R_1) era 20 veces superior a la velocidad de hidrogenación de CO (R_3). Bajo condiciones diferenciales (es decir, sin influencia de los productos de reacción) la producción de metanol creció linealmente con el contenido de CO_2 en la alimentación (ver Fig. I.8). En condiciones integrales, con una concentración de CO_2 entre 1 y 4 %, la producción

de metanol alcanzó un máximo, pero el incremento ulterior en la concentración de CO_2 en la alimentación produjo una disminución en la producción del alcohol.

Estas observaciones fueron atribuidas a la presencia del agua como producto de reacción, cuyo efecto podría explicarse –según los autores- de diferentes maneras: Los oxhidrilos superficiales podrían estar directamente involucrados en una reacción con CO para producir formiato o, alternativamente, las relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ y/o CO_2/CO de la mezcla reaccionante podrían modificar el estado de oxidación del catalizador lo que así promovería (cuando se incrementa la cobertura superficial de oxígeno) la síntesis de metanol a partir de CO_2 . Observaron además que la estabilidad del catalizador también podría atribuirse al estado de oxidación del mismo [30]. En particular, la presencia de CO aceleraba la desactivación del catalizador, produciendo la desactivación del cobre (Fig. I.9).

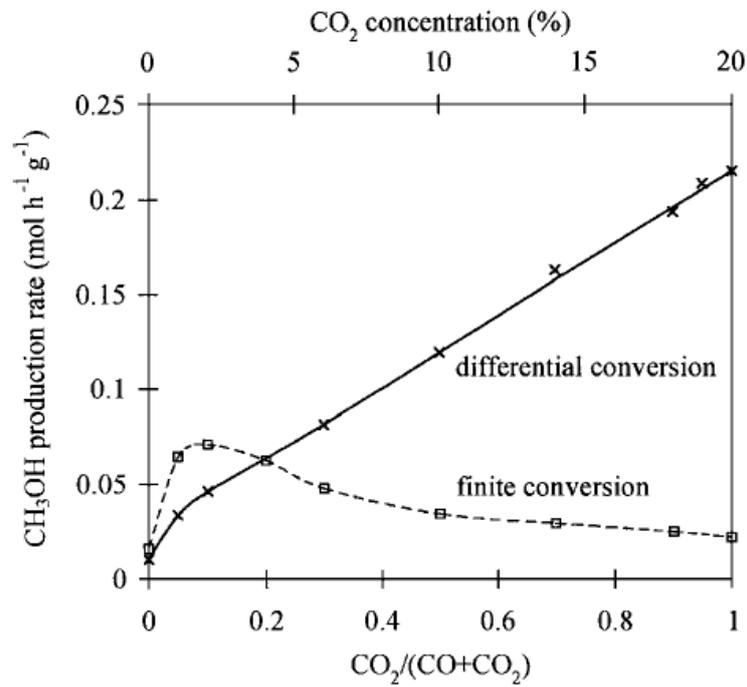


Figura I.8: Productividad de metanol utilizando mezclas ternarias de alimentación y catalizadores de CuO-ZnO-Al₂O₃ [29].

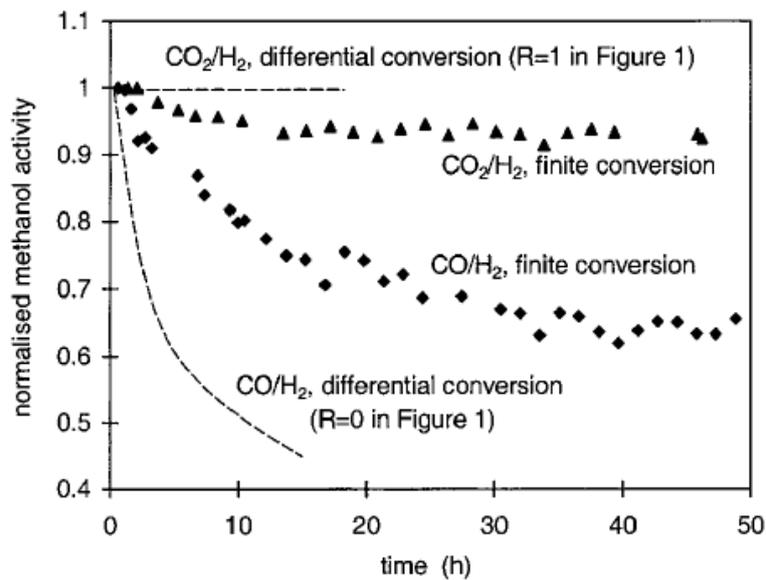
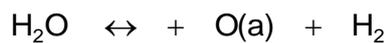


Figura I.9: Estabilidad de catalizadores de CuO-ZnO-Al₂O₃ bajo diferentes condiciones de reacción [30].

Estos autores explicaron que el estado de oxidación del catalizador puede cambiar de acuerdo a las siguientes reacciones [31]:



donde la excesiva cobertura de O en el cobre pareciera ser responsable de la inhibición a altas concentraciones de CO_2 (Fig. I.10).

– Rozovskii y col. [32-34] sugieren que en cada ciclo de la síntesis de metanol se producen moléculas de agua que quedan adsorbidas fuertemente en la superficie, siendo el tiempo de desorción de estas moléculas decenas de horas (lo que excede el tiempo de vida media de la síntesis). Así, el agua fuertemente adsorbida puede reaccionar con CO de la fase gas o puede realizar una reacción de intercambio de oxígeno con CO_2 adsorbido. En la Fig. I.11 se observa el esquema de reacción planteado por este grupo para catalizadores industriales (donde Z representa un sitio activo de cobre).

Todo lo antedicho lleva a la conclusión de que en la síntesis de metanol a partir de CO_2 , como así también de CO, existe información cruzada o contradictoria relacionada tanto a pasos elementales (microcinética) como a reacciones globales (macrocinética), aún para catalizadores comerciales. Esto pone en evidencia la necesidad de obtener información más robusta que explique la reactividad (actividad, selectividad y estabilidad) de los diferentes sistemas catalíticos, en particular los aquí considerados.

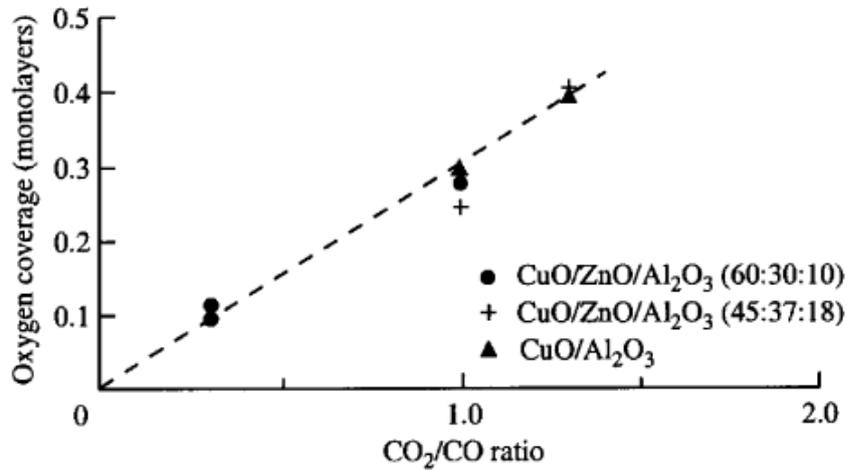


Figura I.10: Cobertura de oxígeno en Cu en función de la relación CO₂/CO en diferentes catalizadores [31].

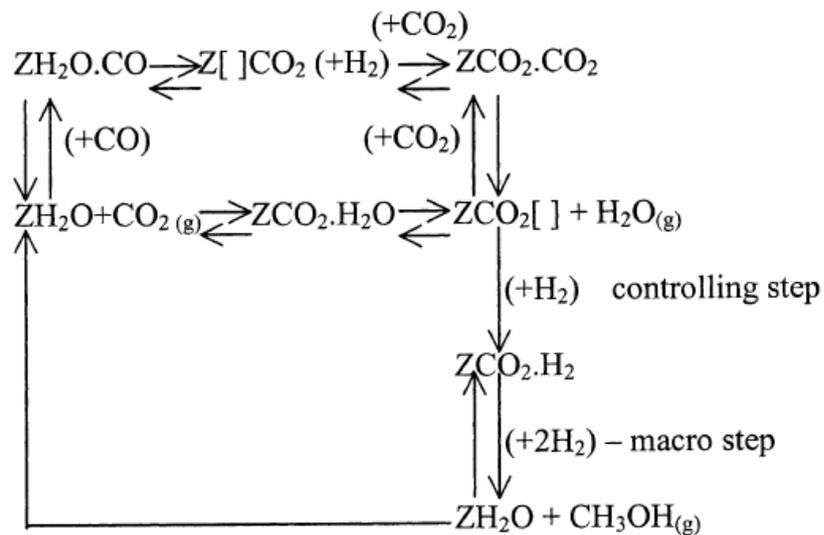


Figura I.11: Esquema de reacción para la producción industrial de metanol propuesta por Rozovskii para catalizadores de CuO-ZnO-Al₂O₃ [33].

I.6 Referencias

- [1] A. Rivero, “El cambio climático: el calentamiento de la Tierra”; Editorial Debate S.A., Barcelona, 2000.
- [2] ICCP, Clima 2001, La base científica, Resumen técnico del Informe del Grupo de Trabajo I, p. 38.
- [3] L.K. Rihko-Struckmann, A. Peschel, R. Hanke-Rauschenbach, K. Sundmacher, Assessment of methanol synthesis utilizing exhaust CO₂ for chemical storage of electrical energy, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 11073-11078.
- [4] J. Skrzypek, M. Lachowska, M. Grzesik, J. Sloczynski, P. Nowak, Thermodynamics and kinetics of low pressure methanol synthesis, *Chem. Eng. J.* 58 (1995) 101-108.
- [5] F. Pontzen, W. Liebner, V. Gronemann, M. Rothaemel, B. Ahlers, CO₂-based methanol and DME – Efficient technologies for industrial scale production, *Catal. Today* 171 (2011) 242-250.
- [6] O.-S. Joo, K.-D. Jung, I. Moon, A.Y. Rozovskii, G.L. Lin, S.-H. Han, S.-J. Uhm, Carbon dioxide hydrogenation to form methanol via a reverse-water-gas-shift reaction (the CAMERE process), *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 1808-1812.
- [7] J. Hernández, “Martín Fierro”, 2^{da} edición, “Ninguno me hable de penas, porque yo penando vivo, y naidas se muestre altivo aunque en el estribo esté: que suele quedarse a pie el gaucho más *alvertido*”, Ediciones Colihue, Buenos Aires, 1982.
- [8] J. Wu, M. Saito, M. Takeuchi, T. Watanabe, The stability of Cu/ZnO-based catalysts in methanol synthesis from a CO₂-rich feed and from a CO-rich feed, *Appl. Catal. A: Gen.* 218 (2001) 235-240.

- [9] H.-D. Zhuang, S.-F. Bai, X.-M. Liu, Z.-F. Yan, Structure and performance of Cu/ZrO₂ catalyst for the synthesis of methanol from CO₂ hydrogenation, *J. Fuel Chem. Technol.* 38 (4) (2010) 462-467.
- [10] M.D. Rhodes, A.T. Bell, The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H₂ over Cu/ZrO₂ catalysts Part I. Steady-state studies, *J. Catal.* 233 (2005) 198-209.
- [11] G.C. Chinchén, P.J. Denny, J.R. Jennings, M.S. Spencer, K.C. Waugh, Review: Synthesis of methanol. Part 1: Catalysts and kinetics, *Appl. Catal.* 36 (1988) 1-65.
- [12] A.L. Bonivardi, D.L. Chiavassa, C.A. Querini, M.A. Baltanás, Enhancement of the catalytic performance to methanol synthesis from CO₂/H₂ by gallium addition to palladium/silica catalysts, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 3747-3752.
- [13] D.L. Chiavassa, J. Barrandeguy, A.L. Bonivardi, M.A. Baltanás, Methanol synthesis from CO₂/H₂ using Ga₂O₃-Pd/silica catalysts: Impact of reaction products, *Catal. Today* 133-135 (2008) 780-786.
- [14] M.-Y. He, J.G. Ekerdt, Infrared studies of the adsorption of synthesis gas on zirconium dioxide, *J. Catal.* 87 (2) (1984) 381-388.
- [15] N.B. Jackson, J.G. Ekerdt, Methanol synthesis mechanism over zirconium dioxide, *J. Catal.* 101 (1) (1986) 90-102.
- [16] C. Schild, A. Wokaun, A. Baiker, On the mechanism of CO and CO₂ hydrogenation reactions on zirconia-supported catalysts: a diffuse reflectance FTIR study. Part II. Surface species on copper/zirconia, *J. Mol. Catal.* 63 (2) (1990) 243-254.
- [17] C. Schild, A. Wokaun, A. Baiker, On the hydrogenation of CO and CO₂ over copper/zirconia and palladium/zirconia catalysts, *Fresenius' J. Anal. Chem.* 341 (5-6) (1991) 395-401.

- [18] A. Wokaun, J. Weigel, M. Kilo, A. Baiker, Metal/zirconia catalysts for the synthesis of methanol: characterization by vibrational spectroscopy, *Fresenius' J. Anal. Chem.* 349 (1-3) (1994) 71-75.
- [19] A. Baiker, M. Kilo, M. Maciejewski, S. Menzi, A. Wokaun, Hydrogenation of CO₂ over copper, silver and gold/zirconia, catalysts: Comparative study of catalyst properties and reaction pathways, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 75 (1993) 1257-1272.
- [20] J. Weigel, R.A. Koepfel, A. Baiker, A. Wokaun, Surface species in CO and CO₂ hydrogenation over copper/zirconia: On the methanol synthesis mechanism, *Langmuir* 12 (1996) 5319-5329.
- [21] J. Weigel, C. Fröhlich, A. Baiker, A. Wokaun, Vibrational spectroscopic study of IB metal/zirconia catalysts for the synthesis of methanol, *Appl. Catal. A: Gen.* 140 (1996) 29-45.
- [22] D.B. Clarke, A.T. Bell, An infrared study of methanol synthesis from CO₂ on clean and potassium-promoted Cu/SiO₂, *J. Catal.* 154 (1995) 314-328.
- [23] I.A. Fisher, A.T. Bell, In-situ infrared study of methanol synthesis from H₂/CO₂ over Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂/SiO₂, *J. Catal.* 172 (1997) 222-237.
- [24] I.A. Fisher, H.Ch. Woo, A.T. Bell, Effects of zirconia promotion on the activity of Cu/SiO₂ for methanol synthesis from CO/H₂ and CO₂/H₂, *Catal. Lett.* 44 (1997) 11-17.
- [25] S.E. Collins, D.L. Chiavassa, A.L. Bonivardi, M.A. Baltanás, Hydrogen spillover in Ga₂O₃-Pd/SiO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂/H₂, *Catal. Lett.* 103 (2005) 83-88.
- [26] S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, An infrared study of intermediates of methanol synthesis from carbon dioxide over Pd/Ga₂O₃, *J. Catal.* 226 (2004) 410-421.

-
- [27] D.L. Chiavassa, S.E. Collins, A.L. Bonivardi, M.A. Baltanás, Methanol synthesis from CO₂/H₂ using Ga₂O₃-Pd/silica catalysts: Kinetic modeling, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 204-212.
- [28] P. Nowak, M. Lachowska, J. Skrzypek, Influence of water vapor on methanol synthesis over CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst, *Chem. Eng. Sci.* 46 (12) (1991) 3324-3325.
- [29] M. Sahibzada, I.S. Metcalfe, D. Chadwick, Methanol synthesis from CO/CO₂/H₂ over Cu/ZnO/Al₂O₃ at differential and finite conversions, *J. Catal.* 174 (1998) 111-118.
- [30] J.T. Sun, I.S. Metcalfe, M. Sahibzada, Deactivation of Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalyst by sintering, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 3868-3872.
- [31] M. Sahibzada, Pd-promoted Cu/ZnO catalyst system for methanol synthesis from CO₂/H₂, *Trans IChemE* 78 (A) (2000) 943-946.
- [32] A.Y. Rozovskii, Modern problems in the synthesis of methanol, *Russ. Chem. Rev.* 58 (1) (1989) 41-56.
- [33] A.Y. Rozovskii, G.I. Lin, Fundamentals of methanol synthesis and decomposition, *Top. Catal.* 22 (3-4) (2003) 137-150.
- [34] A.Y. Rozovskii, Mechanism and kinetics of reactions of C1 molecules on Cu-based catalysts, *Kinet. Catal.* 44 (3) (2003) 360-378.

Capítulo II

Desempeño de un módulo de
captura de CO₂

II.1 Introducción

La simulación numérica de reactores y procesos permite apreciar su comportamiento sin incurrir en costosos experimentos y guía futuras investigaciones. Dentro del área de ingeniería de las reacciones y en relación con la síntesis de metanol, mediante el empleo de catalizadores heterogéneos, existen numerosos trabajos desarrollados con diferentes objetivos, tales como el estudio de la desactivación de los catalizadores [1], la comparación de diferentes modelos de reactividad (macrocinética) [2] y la optimización del proceso de síntesis [3], entre otros. En el presente Capítulo, adonde se simula la producción de metanol por hidrogenación catalítica de óxidos de carbono, en un sistema con reciclo de incondensables (H_2 , CO_2 y CO), lo que se busca es conocer cuáles son las recuperaciones máximas de CO_2 esperables si se tuviera un reactor 'asintótico' (operando en equilibrio termodinámico) *versus* las obtenibles con el uso de diferentes catalizadores concretos. Estas estimaciones *per se*, son capaces de dar una idea tangible acerca de la factibilidad de utilizar la tecnología de captura como una alternativa para el control de las emisiones de CO_2 . Además, por medio de las técnicas de simulación pueden encontrarse indicios que guíen al desarrollo de catalizadores aptos para el reciclado del dióxido de carbono.

En primer lugar se analizan las respuestas asintóticas (recuperaciones globales de CO_2 e H_2 , selectividad y productividad a CH_3OH) del sistema 'operando en equilibrio termodinámico'. Se estudian condiciones de proceso típicas del rango industrial de producción ($P = 3-5$ MPa, $T = 508-538$ K), para $H_2/CO_2 = 1.5/1$ a $4/1$ y diversas relaciones de reciclo (R) respecto del caudal de alimentación. Dadas las características del sistema reaccionante (exotérmico, con reducción en el número de moles de reactivos), este análisis representa o constituye un 'best case scenario'. Luego se examina el desempeño de tres catalizadores: un material novedoso desarrollado en INTEC (Ga_2O_3 -Pd/SiO₂) [4] y dos comerciales de $CuO/ZnO/Al_2O_3$ [5,6,7], para la producción de metanol por hidrogenación de óxidos

de carbono en un reactor catalítico de lecho fijo operado en estado estacionario con diferentes velocidades espaciales (W/F_{CO_2}). El modelo considerado corresponde a un reactor ideal pseudohomogéneo (1D), isotérmico, isobárico, sin desactivación del catalizador y sin inertes en la corriente de alimentación.

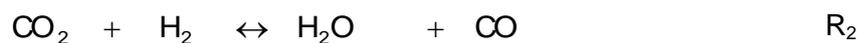
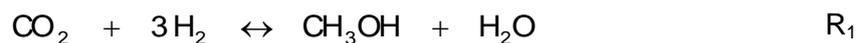
II.2 Modelado computacional de un módulo de recuperación de CO₂

El módulo de captura de CO₂ consta de un reactor tubular acoplado a un condensador total de vapores. Los gases incondensables (H₂, CO₂, CO) son parcialmente venteados, pero en su mayoría se reciclan mezclándose con la corriente de alimentación, como se muestra en la Fig. II.1. En la figura, M, F, E, G, U, V y L indican caudales molares (mol/s) representando, respectivamente: alimentación al sistema, alimentación al reactor, corriente de salida del reactor, salida de gases del condensador, incondensables reciclados, corriente de venteo y corriente de líquidos condensados (CH₃OH and H₂O).

De aquí en más se denominará 'relación de reciclo' (R) al cociente entre el caudal molar de gases incondensables reciclados respecto del caudal molar de gases alimentados al sistema:

$$R = \frac{U}{M} \quad \text{resultando} \quad F = M(1+R) \quad (\text{II.1})$$

Las reacciones globales independientes que ocurren en el sistema de reacción considerado, cuando no hay producción apreciable de DME, son la hidrogenación de CO₂, para producir metanol, y la reacción de gas de agua reversa (RWGS):



La reacción seca de producción de metanol:



no se tiene en cuenta en el cálculo termodinámico, dado que puede expresarse como una combinación lineal de las otras dos [4]. Sin embargo, la consideración de tal reacción depende de las expresiones cinéticas reportadas para cada catalizador. Para el material novedoso [4] y uno de los materiales comerciales analizado [7] las velocidades de reacción que los autores tuvieron en cuenta fueron las correspondientes a R_1 y R_2 solamente. En cambio para el restante catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃ analizado [5,6] los autores reportaron las expresiones de velocidad para R_1 , R_2 y R_3 .

II.2.1 Límite termodinámico del proceso

Se desarrolló un programa codificado en el software DIGITAL VISUAL FORTRAN V 6.0 para el cálculo de todas las composiciones del sistema en condiciones de estado estacionario. El mismo se basa en un procedimiento iterativo en el cual las entradas son, además de la base de datos termodinámica [8-10], la composición de alimentación al sistema (corriente M) y la relación de reciclo elegida (R). Realizando el balance de materia en el primer nodo, se estima la composición de alimentación al reactor (corriente F) asumiendo, para inicializar el cálculo, que la fracción de CO es nula. Con la composición de alimentación del reactor, para determinados valores de presión y temperatura, se calculan los grados de avance en el equilibrio para las reacciones R_1 y R_2 (ϵ_i^E), donde el cálculo se realiza minimizando la energía libre de Gibbs. Cabe destacar que el uso de fugacidades, en lugar de presiones parciales, fue considerado mediante la aplicación de las ecuaciones de estado de Soave-Redlich-Kwong [8,11,12]. Los factores de compresibilidad calculados estuvieron comprendidos entre 0.99 y 1.10, por lo tanto se concluye que el uso de fugacidades produce cambios despreciables en los resultados.

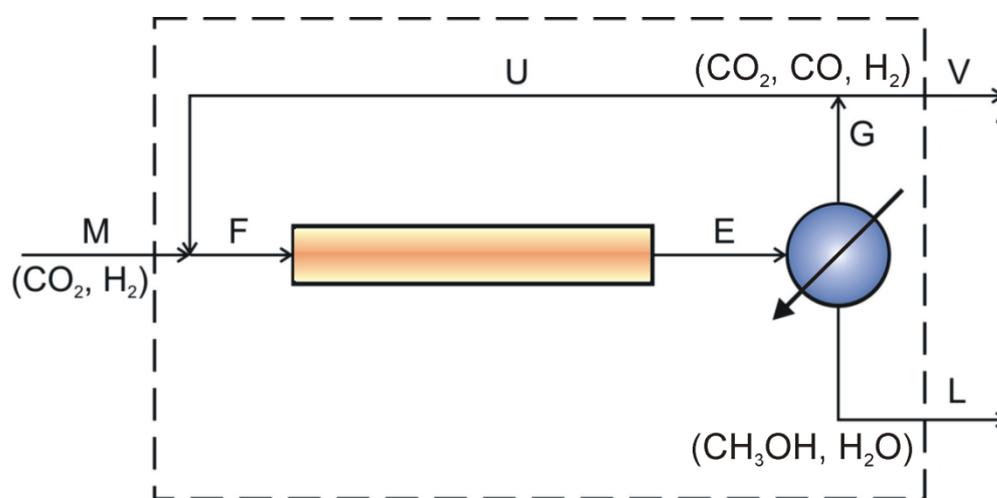


Figura II.1: Módulo de síntesis ('sistema').

Así, las fracciones molares de salida (y_j^E) de este 'reactor de equilibrio' se calculan, para diferentes valores de constricción de las aproximaciones al equilibrio de R_1 y/o R_2 (λ_i , $i=1,2$), usando la ecuación de balance másico para cada componente:

$$y_j^E = \frac{1}{E} \left[F \cdot y_j^F + \sum_{i=1}^2 \nu_{ij} \cdot \lambda_i \cdot \varepsilon_i \right] \quad (II.2)$$

Los valores fraccionales de constricción λ_i (cuyo rango varía entre 0 y 1) constituyen parámetros del modelo, donde ν_{ij} representa el coeficiente estequiométrico para la reacción i y el componente j . Con los valores de y_j^E y los balances de materia apropiados se recalculan las composiciones de reactivos y productos en cada corriente hasta encontrar la convergencia del sistema, mediante iteraciones sucesivas. El criterio de convergencia empleado fue obtener un valor de la diferencia relativa de la composición del CO a la salida del 'reactor' (y_{CO}^E) entre dos iteraciones menor a 1%.

II.2.2 Reactor catalítico ideal

El programa utilizado para simular la operación en estado estacionario del módulo de captura con un reactor catalítico no asintótico (es decir, conteniendo un catalizador de masa finita) fue similar al anterior. Simplemente, se reemplazó el cálculo de las composiciones de equilibrio por el de las composiciones resultantes de las reacciones consideradas conforme a la cinética de cada catalizador estudiado [4-7]. El cálculo se basó en la resolución, mediante el método Gear, de las ecuaciones diferenciales que describen los balances de materia de cada componente en el reactor pseudohomogéneo 1D:

$$d(F \cdot y_j^F) = \sum_{i=1}^3 \nu_{ij} \cdot r_i \cdot dW; \quad dW = \rho_B \cdot A \cdot dz \quad (II.3)$$

$j = H_2, CO_2, CO, CH_3OH$ y H_2O ; $i = 1, 2, 3$

donde z es la coordenada axial del reactor (m), r_i es la velocidad específica de reacción (mol/s.kg cat), ρ_B es la densidad aparente del lecho (kg cat/m³) y A es el área transversal del reactor (m²). El criterio de convergencia de las iteraciones fue el mismo mencionado anteriormente para el cálculo en condiciones de equilibrio. Para los propósitos de este trabajo se juzgó innecesario emplear un modelo heterogéneo, dado que –en la práctica- los rendimientos globales para esta síntesis no difieren demasiado respecto de los calculados con modelos homogéneos [2].

Primero se usaron las expresiones cinéticas encontradas para el catalizador novedoso bifuncional Ga₂O₃-Pd/SiO₂ (2% Pd p/p, Ga/Pd = 3 at/at). Las ecuaciones de velocidad correspondientes a R_1 y R_2 son las siguientes [4]:

$$r_1 = \frac{k_1 p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} \left(1 - \left(p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}_2} K_1\right)\right)}{\left(1 + g_2 p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{0.5} + g_3 p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}^2 + g_7 p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}^{0.5} + g_9 p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5}\right)^2} \quad (\text{II.4})$$

$$r_2 = \frac{k_2 p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{0.5} \left(1 - \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2} K_2\right)\right)}{\left(1 + g_2 p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{0.5} + g_3 p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}^2 + g_7 p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}^{0.5} + g_9 p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5}\right)} \quad (\text{II.5})$$

en donde K_i son las constantes de equilibrio de las reacciones R_1 y R_2 , p_i son presiones parciales, k_i son las constantes cinéticas de velocidad y g_i son parámetros de quimisorción del modelo (sus valores numéricos están dados en [4]). Las velocidades de reacción fueron obtenidas asumiendo un modelo de quimisorción competitivo entre el hidrógeno atómico adsorbido, el CO₂ y las especies intermediarias en la superficie de la galia, suponiendo además que la etapa controlante de la velocidad de síntesis es la hidrogenación del intermediario formiato y la fuente de carbón para la producción de metanol es el CO₂ [4].

Con el propósito de realizar comparaciones de desempeño catalítico del material novedoso con otros catalizadores industriales “benchmark” se utilizaron también las expresiones cinéticas encontradas por Graaf et al. [5,6] y por Skrzypek et al. [7], correspondientes a catalizadores comerciales de CuO/ZnO/Al₂O₃ (aproximadamente 60/30/10 %wt).

Las expresiones cinéticas reportadas por Graaf et al. [5,6], para un catalizador desarrollado por Haldor Topsøe, consideran que el metanol se puede sintetizar simultáneamente a partir de CO₂ y CO:

$$r_1 = \frac{k_1 K_{CO_2} (f_{CO_2} f_{H_2}^{1.5} - f_{CH_3OH} f_{H_2O} / (f_{H_2}^{1.5} K_1))}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) (f_{H_2}^{0.5} + (K_{H_2O} / K_{H_2}^{0.5}) f_{H_2O})} \quad (II.6)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{CO_2} (f_{CO_2} f_{H_2} - f_{CO} f_{H_2O} / K_2)}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) (f_{H_2}^{0.5} + (K_{H_2O} / K_{H_2}^{0.5}) f_{H_2O})} \quad (II.7)$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_{CO} (f_{CO} f_{H_2}^{1.5} - f_{CH_3OH} / (f_{H_2}^{0.5} K_3))}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) (f_{H_2}^{0.5} + (K_{H_2O} / K_{H_2}^{0.5}) f_{H_2O})} \quad (II.8)$$

Se ha asumido aquí que la etapa limitante de la velocidad de reacción para R₁ es la hidrogenación del intermediario metileno bisoxi, mientras que para R₃ es la hidrogenación del intermediario formilo.

En cuanto a las cinéticas reportadas por Skrzypek et al. [7], correspondientes a un catalizador comercial ‘desactivado’ (con varios meses en operación) de la firma Blasiak’s, se ha sugerido que la fuente de carbón es similar a la supuesta para el material novedoso, mientras que la etapa controlante del proceso es, según lo reportado por estos autores, la reacción superficial entre CO₂ e H₂. Las velocidades de reacción relevantes, según estos autores, son las siguientes:

$$r_1 = \frac{k_1 K_{H_2}^2 K_{CO_2} ((p_{H_2}^2 p_{CO_2}) - (1/K_{p1}) (p_{CH_3OH} p_{H_2O} / p_{H_2}))}{(1 + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{CH_3OH} p_{CH_3OH} + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{CO} p_{CO})^3} \quad (II.9)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{H_2} K_{CO_2} ((p_{H_2} p_{CO_2}) - (1/K_{p2}) (p_{CO} p_{H_2O}))}{(1 + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{CH_3OH} p_{CH_3OH} + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{CO} p_{CO})^2} \quad (II.10)$$

Cualquiera fuese la condición de proceso analizada (presión, temperatura, relación de reactivos y caudal de alimentación al sistema) y para visualizar en detalle las tendencias asociadas a cada desempeño catalítico, se mantuvo el

mismo W/F_{CO_2} que el correspondiente a $R = 0$ para las diferentes relaciones de reciclo consideradas. Esto permite analizar aisladamente el impacto de dicha variable de configuración del módulo de síntesis. También se realizaron simulaciones, para todas las condiciones de procesos estudiadas, conservando la velocidad espacial de los gases en el reactor en lugar del mismo valor de W/F_{CO_2} , a los fines de mantener el tiempo de residencia de los gases (pérdidas de carga similares) y así evaluar la sensibilidad de la respuesta del proceso frente a estas condiciones de restricción operativa. Para el catalizador comercial de Graaf et al. [5,6] se realizaron, además, simulaciones manteniendo el $W/F_{carbón}$ dado que, según las expresiones cinéticas reportadas para este material, el CO también es un reactivo que conduce a CH_3OH en este caso.

II.2.3 Análisis de resultados

Para poder realizar comparaciones cuantitativas entre las diferentes condiciones de proceso estudiadas es conveniente emplear las siguientes definiciones:

- Recuperación global de dióxido de carbono, % (CO_2 convertido a CH_3OH):

$$RG_{CO_2} \% = \frac{M y_{CO_2}^M - V (y_{CO_2}^V + y_{CO}^V)}{M y_{CO_2}^M} 100 \quad (II.11)$$

- Porcentaje de CO_2 convertido a CO:

$$\% CO_2 \text{ a CO} = \frac{V y_{CO}^V}{M y_{CO_2}^M} 100 \quad (II.12)$$

- Selectividad global del sistema a metanol, %:

$$SG_{CH_3OH} \% = \frac{M y_{CO_2}^M - V (y_{CO_2}^V + y_{CO}^V)}{(M y_{CO_2}^M - V y_{CO_2}^V)} 100 \quad (II.13)$$

- Recuperación global de hidrógeno, %:

$$RG_{H_2} \% = \left[1 - \frac{V y_{H_2}^V}{M y_{H_2}^M} \right] 100 \quad (II.14)$$

- Productividad específica a metanol (por unidad de masa de catalizador):

$$P_{CH_3OH} = \frac{L y_{CH_3OH}^L PM_{CH_3OH}}{W_{cat}} \left[\frac{kg \text{ de MeOH}}{kg \text{ cat.h}} \right] \quad (II.15)$$

II.3 Resultados obtenidos

II.3.1 Reactor de equilibrio constreñido

La Tabla II.1 indica el conjunto de condiciones de proceso (presión, temperatura y composición) exploradas en la simulación.

A título de ejemplo, en las Figs. II.2a y 2b se muestran la $RG_{CO_2} \%$ y la $SG_{CH_3OH} \%$, respectivamente, para diferentes relaciones de reciclo (R) y diferentes valores de constricción para R1 (λ_1), considerando en equilibrio la RWGS ($\lambda_2 = 1$). En ambas figuras se puede notar que tanto la recuperación de CO_2 a metanol como la selectividad a derivados líquidos (captura) aumentan monótonicamente a medida que se incrementan R y λ_1 , pudiéndose alcanzar un 89 % de CO_2 convertido a CH_3OH para $R = 5$ y $\lambda_1 = 1$, con una selectividad global de 98 %. En consecuencia, los análisis siguientes se centrarán solamente en el caso en que ambas reacciones están en equilibrio, dado que se pretende conocer cuál es la máxima captura de CO_2 permitida termodinámicamente.

Tabla II.1: Condiciones de proceso, 'reactor de equilibrio'.

Condición	P (MPa)	T (K)	[H ₂ /CO ₂] _M (mol/mol)
E-1	3	523	75/25
E-2	4	523	75/25
E-3	5	523	75/25
E-4	3	523	80/20
E-5	3	523	70/30
E-6	3	523	60/40
E-7	3	508	75/25
E-8	3	538	75/25

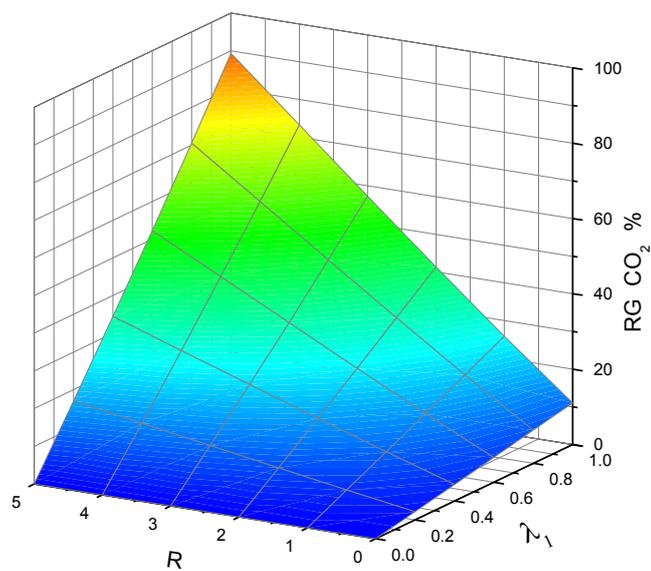


Figura II.2a: Recuperación global de CO₂, %. Condición E-1. $\lambda_2=1$.

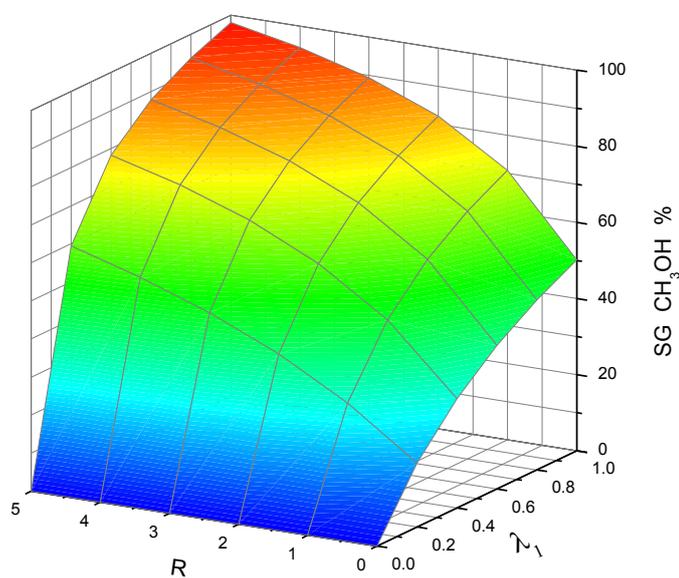


Figura II.2b: Selectividad global a CH₃OH, %. Condición E-1. $\lambda_2=1$.

En las Figs. II.3a y 3b se indican la RG_{CO_2} % y la SG_{CH_3OH} % para diferentes relaciones de H_2/CO_2 en la alimentación al sistema (Condiciones E-4 a E-6 en la Tabla II.1). Las tendencias mostradas en la Fig. II.3 se reiteran en el caso de la RG_{H_2} %. Se puede observar que tanto la RG_{CO_2} % como la SG_{CH_3OH} % crecen a medida que se incrementa la relación de reciclo, alcanzando los valores máximos alrededor de la relación de alimentación estequiométrica de la síntesis (R1), cuando $R = 5$.

Análisis similares variando la presión (Fig. II.4a) o la temperatura (Fig. II.4b) muestran una tendencia creciente para la recuperación global de CO_2 con el aumento de la relación de reciclo al incrementar la presión de operación o al disminuir la temperatura (dado que R1 es exotérmica, la captura de CO_2 se favorece a menor temperatura y –de igual modo- por cuanto Δv_1 es negativo la reacción se favorece a alta presión). En ambos casos para $R = 5$ y para $P > 4$ MPa o $T \approx 508$ K las recuperaciones porcentuales de CO_2 e H_2 en el ‘reactor de equilibrio’ pueden alcanzar el 100 %. Es por esto que en los análisis siguientes, para las comparaciones cuantitativas que se realicen para la RG_{CO_2} %, solo se tomarán los valores obtenidos en el módulo de síntesis empleando el ‘reactor catalítico ideal’ cuando $R = 5$, para contrastar el desempeño de los catalizadores estudiados con el máximo valor termodinámico alcanzable (captura global de CO_2) dentro del rango de variable de proceso considerado.

II.3.2 Reactor catalítico ideal

En la Tabla II.2 se muestran las condiciones de proceso consideradas para analizar el desempeño de los tres catalizadores estudiados en el reactor catalítico ideal isotérmico y unidimensional. En cada grupo de condiciones se ha modificado solamente una variable respecto de la C-1, la que será tomada como condición pivote para todos los análisis subsiguientes.

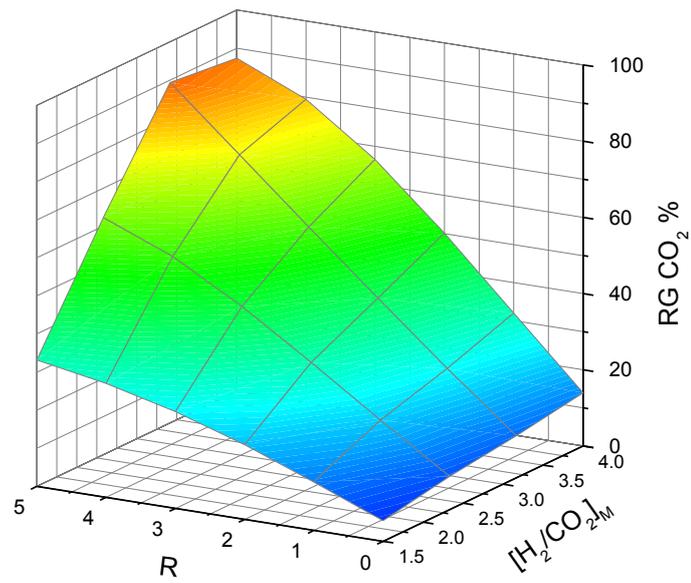


Figura II.3a: Recuperación global de CO₂, %. T=523 K, P=3 MPa. $\lambda_1=\lambda_2=1$

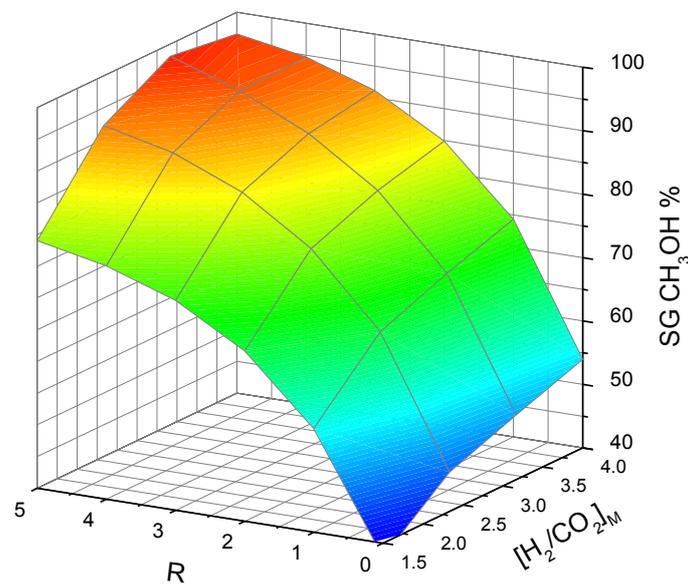


Figura II.3b: Selectividad global a CH₃OH, %. T=523 K, P=3 MPa. $\lambda_1=\lambda_2=1$

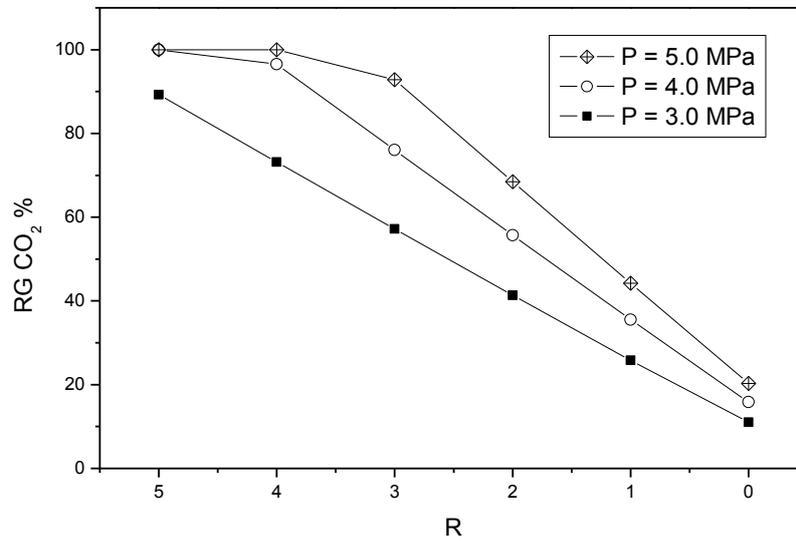


Figura II.4a: Recuperación global de CO₂, %. T=523 K. H₂/CO₂=3. $\lambda_1=\lambda_2=1$. Condiciones E-1 a E-3.

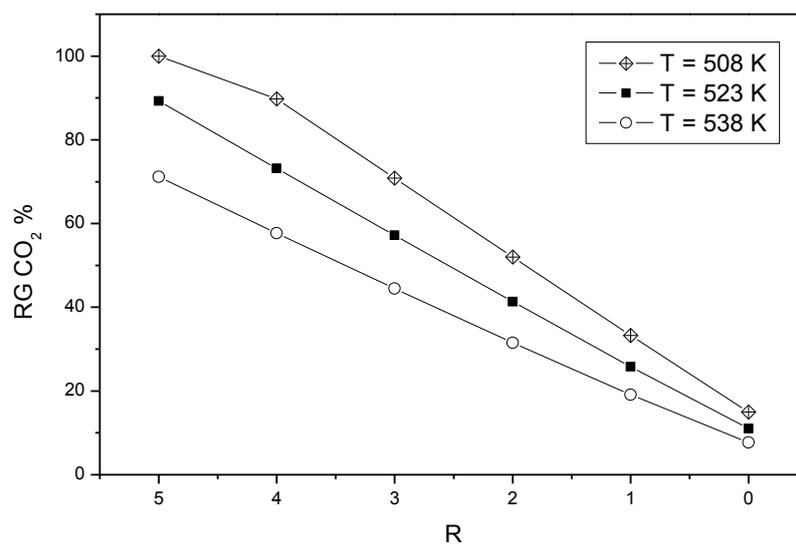


Figura II.4b: Recuperación global de CO₂, %. P=3 MPa. H₂/CO₂ =3. $\lambda_1=\lambda_2=1$. Condiciones E-7 a E-8.

Los valores de presión, temperatura y composición de alimentación (los que son típicos del proceso de síntesis de metanol) están comprendidos en el rango de condiciones experimentales usadas por los grupos de investigación antes mencionados para obtener los respectivos modelos cinéticos. Adicionalmente, el rango de valores de W/F_{CO_2} fue seleccionado conforme con los datos de plantas industriales [2,13].

II.3.2.1 Catalizador Ga_2O_3 -Pd/SiO₂

Las simulaciones realizadas con este catalizador considerando tanto W/F_{CO_2} fijo como manteniendo constante la velocidad de los gases en el reactor para las diferentes relaciones de reciclo (para una misma condición de proceso en cada caso), condujeron a resultados muy similares. La variación cuantitativa más significativa se registró en la productividad, siendo ésta siempre inferior a 8 % (para las simulaciones realizadas a velocidad espacial constante la productividad cae y las recuperaciones aumentan, tomando como referencia los resultados correspondientes a las simulaciones manteniendo el W/F_{CO_2} fijo).

Del análisis del sistema modificando la presión, temperatura o composición de la alimentación se destaca que las tendencias encontradas en las recuperaciones de gases a medida que se aumenta la relación de reciclo y se modifica cualquiera de las variables son similares a las correspondientes al sistema operando con el 'reactor de equilibrio'. En la Tabla II.3 se indica cómo varía la recuperación global porcentual de CO₂ a medida que se aumenta la presión (C-3), se disminuye la temperatura (C-4), se incrementa la proporción de H₂ en la alimentación (C-6) o se aumenta el W/F_{CO_2} (C-9), respecto de la condición C-1. Se presentan los valores correspondientes a $R = 5$ con el objeto de mostrar un límite superior para cada condición seleccionada. Como se puede observar, las modificaciones de presión y temperatura no producen un cambio significativo en la $RG_{CO_2}\%$.

Tabla II.2: Condiciones de proceso, 'reactor catalítico ideal' (régimen cinético).

Condición	v_s (m/seg)	W/F_{CO_2} (kg cat.s/ mol CO_2)	P (MPa)	T (K)	$[H_2/CO_2]_M$ (mol/mol)
C-1	2.12	43.07	3	523	75/25
C-2	2.12	43.07	4	523	75/25
C-3	2.12	43.07	5	523	75/25
C-4	2.12	43.07	3	508	75/25
C-5	2.12	43.07	3	538	75/25
C-6	2.12	53.83	3	523	80/20
C-7	2.12	35.89	3	523	70/30
C-8	2.12	26.92	3	523	60/40
C-9	0.85	107.67	3	523	75/25
C-10	4.24	21.53	3	523	75/25
C-11	6.36	14.36	3	523	75/25

Tabla II.3: Recuperación global de CO₂, productividad y selectividad a metanol. R = 5. Catalizador Ga₂O₃-Pd/SiO₂ [4].

Condición	RG_{CO2} (%)	P_{CH3OH} (kg CH₃OH/kg cat.h) (*)	SG_{CH3OH} (%)
C-1	21.7	0.11	62.5
C-3	25.8	0.13	63.1
C-4	22.7	0.11	69.1
C-5	18.5	0.09	53.7
C-6	25.6	0.11	65.3
C-8	13.3	0.09	55.1
C-9	29.5	0.06	64.5
C-11	14.0	0.20	64.6

(*) Todos estos valores son de orden similar a los encontrados en la literatura para catalizadores comerciales [2,14,15].

El aumento observado en la recuperación de CO_2 en la condición C-6 conlleva, empero, una disminución en la recuperación de H_2 . La variable con mayor influencia en la RG_{CO_2} % es, desde luego, el tiempo de residencia de los gases en el reactor.

En cuanto a la sensibilidad del sistema al variar el tiempo de residencia de los gases dentro del reactor (condiciones C-9 a C-11), en la Fig. II.5 se muestra la RG_{CO_2} % para las distintas relaciones de reciclo y diferentes W/F_{CO_2} . Como puede apreciarse, las recuperaciones son notoriamente mayores a mayor R y mayor W/F_{CO_2} . Este aspecto, si bien no es comparable con el comportamiento del sistema en equilibrio, indica que con este catalizador pueden alcanzarse también razonables recuperaciones de CO_2 .

Es preciso destacar que el contenido de CO en la corriente de ingreso al reactor (F) para la condición de mayor W/F_{CO_2} correspondiente a $R = 5$ presentada en la Fig. II.5 (RG_{CO_2} % = 29.7) es de 5%, mientras que este contenido sólo es de 1.9% para el menor valor de W/F_{CO_2} considerado (RG_{CO_2} % = 14.22). En este contexto, cabe hacer notar que el porcentaje de CO en la mezcla reaccionante es una variable crítica en el desempeño de los catalizadores que contienen Pd debido a que el CO se adsorbe irreversiblemente sobre el metal, disminuyendo los sitios activos para la disociación de H_2 [4,16]. Así, si bien en ciertas condiciones industriales los gases reactivos para llevar a cabo el proceso de captura de CO_2 contienen algo de CO ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO} = 75/22/3$) [14], este valor no debe elevarse demasiado en el sistema. Pese a todo, en nuestro análisis se evidencia que el efecto detrimental del CO en la actividad catalítica de este material (apropiadamente incorporado en las expresiones y constantes cinéticas respectivas [4]) puede contrarrestarse convenientemente incrementando W/F_{CO_2} .

La Fig. II.6 muestra la productividad a metanol ($P_{\text{CH}_3\text{OH}}$) para diferentes temperaturas de operación. Se aprecia que, para este catalizador, el aumento de la temperatura de proceso conlleva una notoria disminución de la productividad. Empero, a medida que se aumenta R no se registran variaciones significativas de

$P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ dado que (por condición de 'diseño') el W/F_{CO_2} del reactor se mantiene constante. El escaso cambio de $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ que se logra al aumentar R se debe únicamente, entonces, a variaciones en la composición de alimentación al reactor.

En la Tabla II.3 también se muestra cómo varía la productividad para diferentes condiciones de proceso (para $R = 5$) a medida que sube la presión (C-3), o disminuye el W/F_{CO_2} (C-11) respecto de la condición pivote. Los cambios de $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ con la presión son moderados pero se debe tener en cuenta que pequeñas variaciones en eficiencias de producción industrialmente es económicamente significativo dado que el metanol se produce en gran escala [17]. La elección de un dado valor de presión, a los fines de conseguir altas productividades, se debe contrarrestar con el incremento del costo al aumentar tal variable operativa. Además, cómo se puede notar comparando C-9 y C-11, para el mayor valor presentado de productividad se tiene la más baja recuperación global de CO_2 . Existe pues también una relación de compromiso en la elección del tiempo de residencia en el reactor.

En la Fig. II.7 se indica la $SG_{\text{CH}_3\text{OH}} \%$ para diferentes relaciones de reciclo y temperaturas (condiciones C-4 a C-5). Se puede notar un aumento sustancial de la selectividad a metanol con el aumento de R y/o la disminución de la temperatura de proceso. El primero de tales efectos puede atribuirse en parte a que el porcentaje de CO en la alimentación es mayor a medida que se incrementa R , alcanzando así concentraciones suficientes como para 'frenar' la RWGS y mejorar entonces la selectividad global. La figura destaca, además, que a los efectos de tener una mejor captura del CO_2 es beneficioso disminuir la temperatura dado que, al ser la selectividad mayor, disminuye el porcentaje de CO_2 convertido a CO , pasando de 13.6 % ($T = 523 \text{ K}$) a 11.0 % ($T = 508 \text{ K}$).

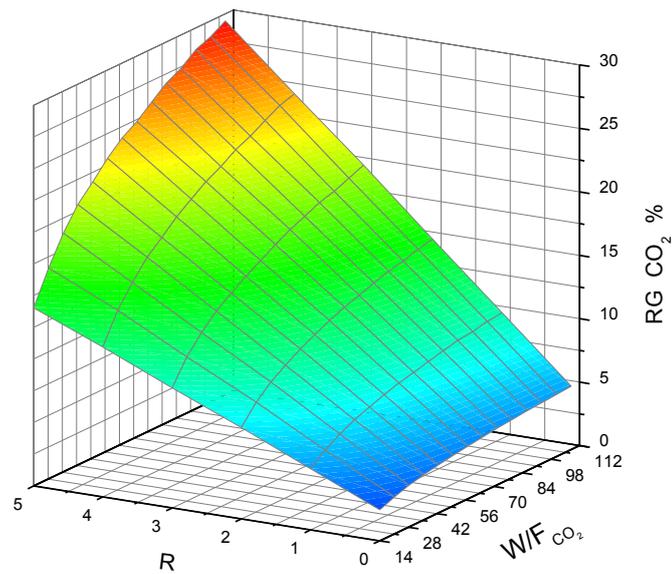


Figura II.5: Recuperación global % de CO_2 . $T=523\text{ K}$, $P=3\text{ MPa}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$. Catalizador $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Pd/SiO}_2$ [4].

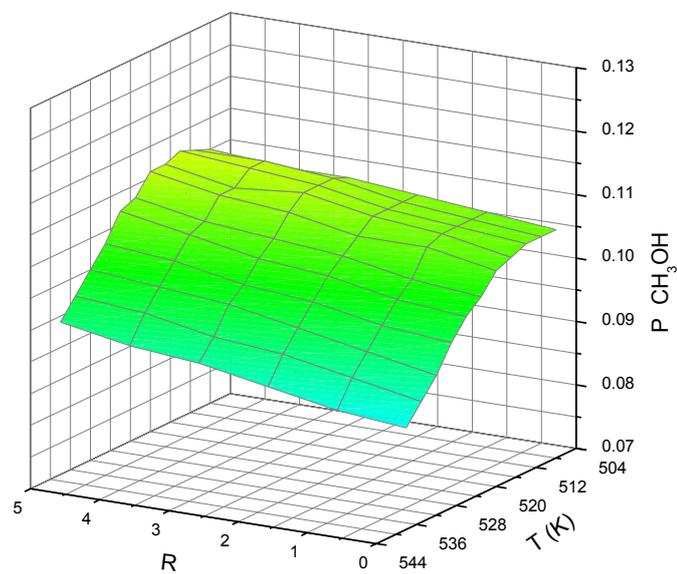


Figura II.6: Productividad específica a metanol. $T=523\text{ K}$, $P=3\text{ MPa}$, $\text{W/F}_{\text{CO}_2}=43.07$ kg cat.s/mol CO_2 . Catalizador $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Pd/SiO}_2$ [4].

Este comportamiento con la temperatura es resultado de la diferencia entre las energías de activación correspondientes a las dos reacciones consideradas, por cuanto para este catalizador $\Delta E_{R2} > \Delta E_{R1}$ [4]. A propósito, el empleo de una menor temperatura no disminuye significativamente ni la recuperación global de CO_2 ni la productividad del catalizador (Tabla II.3).

En la Fig. II.8 se presenta la $\text{SG}_{\text{CH}_3\text{OH}}$ % para distintos R y $\text{W}/\text{F}_{\text{CO}_2}$. Como se puede observar las selectividades más bajas se corresponden con el mayor valor de W/F (excepto para R=5), esto es consecuencia de mayores producciones de CO para esta condición de mayor tiempo de residencia de los gases reactivos en el reactor.

Del análisis anterior resulta evidente que, con este catalizador y para el rango de $\text{W}/\text{F}_{\text{CO}_2}$ considerado, los valores de RG_{CO_2} % y $\text{SG}_{\text{CH}_3\text{OH}}$ % alcanzables se encuentran muy por debajo de los del 'reactor de equilibrio', aún para $R = 5$, en todas las condiciones de proceso estudiadas.

II.3.2.2 Catalizador comercial de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (H-T)

Con el objeto de realizar comparaciones cuali y cuantitativas de desempeños catalíticos se analizó el material comercial de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ empleado por Graff et al. [5,6].

Las simulaciones realizadas para este catalizador manteniendo el $\text{W}/\text{F}_{\text{CO}_2}$, el $\text{W}/\text{F}_{\text{carbón}}$ o la velocidad de gas constante para las diferentes relaciones de reciclo, correspondiente a una dada condición de proceso, conducen a resultados cualitativamente similares, notándose solo algunas diferencias cuantitativas. A modo de ejemplo, en la Tabla II.4 se presentan las variaciones porcentuales de la RG_{CO_2} %, $\text{P}_{\text{CH}_3\text{OH}}$ y $\text{SG}_{\text{CH}_3\text{OH}}$ % calculadas manteniendo el $\text{W}/\text{F}_{\text{carbón}}$ y velocidad del gas constantes respecto de tomar $\text{W}/\text{F}_{\text{CO}_2}$ fijo para las condiciones C1 (pivote) y C-5, C-6.

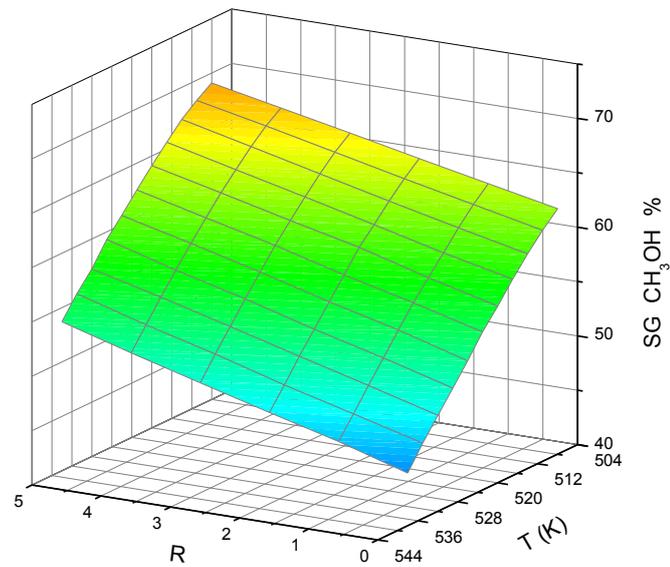


Figura II.7: Selectividad global a CH_3OH . $P=3$ MPa, $\text{H}_2/\text{CO}_2=3/1$, $W/F_{\text{CO}_2}=43.07$ kg cat.s/mol CO_2 . Catalizador $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Pd/SiO}_2$ [4].

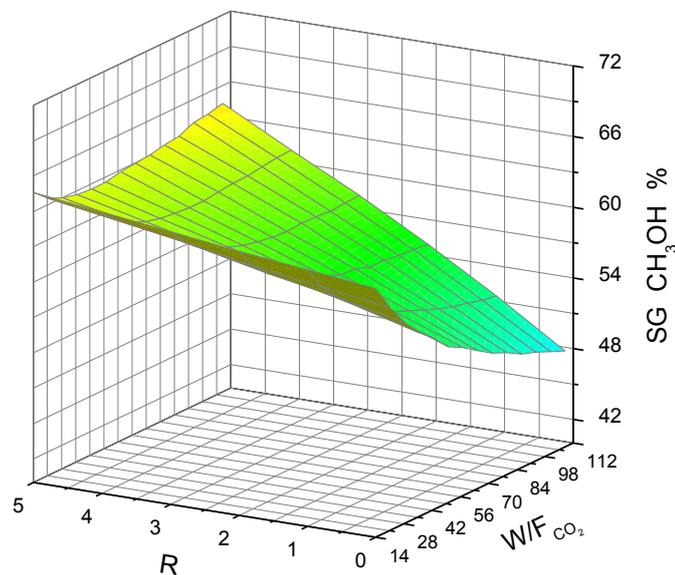


Figura II.8: Selectividad global a CH_3OH . $P=3$ MPa, $T=523$ K, $\text{H}_2/\text{CO}_2=3/1$. Catalizador $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Pd/SiO}_2$ [4].

Las selectividades son muy parecidas, mientras que los valores de recuperación se alejan como máximo en un 10 % y las productividades en un 20 %, manteniéndose en todos los casos las mismas tendencias asintóticas hacia el equilibrio.

En general, las tendencias en cuanto a recuperaciones y productividad versus presión, relación H_2/CO_2 en la alimentación y relación de reciclo fueron similares a las obtenidas para el material novedoso. Ambos cualificadores de desempeño mejoraron al aumentar cualquiera de los parámetros antedichos. En la Tabla II.5 se presentan los valores de RG_{CO_2} %, P_{CH_3OH} y SG_{CH_3OH} % para $R = 5$ y diferentes condiciones de proceso. En particular si se compara la condición pivote (C-1) con la condición de mayor presión (C-3) o de mayor relación H_2/CO_2 en la alimentación (C-6) se puede notar que los valores encontrados son superiores con respecto a los alcanzados con el catalizador Ga_2O_3-Pd/SiO_2 (Tabla II.3). A diferencia de lo que se notara previamente para el otro sistema, la presión de proceso tiene ahora gran influencia en la RG_{CO_2} %, debido a la mayor dependencia funcional de la p_{CO} en la cinética del material comercial de $CuO/ZnO/Al_2O_3$.

Con respecto a las demás variables analizadas (temperatura y caudal) corresponde hacer las siguientes menciones:

- La funcionalidad con la temperatura:

La RG_{CO_2} % (Fig. II.9) presenta un máximo en el rango de temperaturas explorado (condiciones C-1, 4 y 5 de la Tabla II.5). Este comportamiento es disímil comparado con el del material novedoso y del 'reactor de equilibrio termodinámico', en los que la RG_{CO_2} % aumenta con la disminución de la temperatura.

En cuanto a la SG_{CH_3OH} % (Fig. II.10), en bajas relaciones de reciclo el comportamiento es similar al del catalizador de Ga_2O_3-Pd (Fig. II.8) debido a que para este catalizador de Cu/ZnO también la energía de activación de la RWGS es la mayor entre las tres reacciones consideradas.

Tabla II.4: Variación porcentual en la RG_{CO_2} %, P_{CH_3OH} y SG_{CH_3OH} % para $R = 5$ respecto de la condición W/F_{CO_2} constante (Tabla II.5). Catalizador comercial $CuO/ZnO/Al_2O_3$ [5,6].

Condición	RG_{CO_2} (%)		P_{CH_3OH} (kg CH_3OH/kg cat*h)		SG_{CH_3OH} (%)	
	Vel cte	$W/F_{carbón}$	Vel cte	$W/F_{carbón}$	Vel cte	$W/F_{carbón}$
C-1	6.0	7.7	-7.4	-9.5	1.5	2.0
C-5	1.5	1.7	-15.5	-20.0	0.5	0.5
C-6	9.4	10.1	-13.3	-14.3	2.3	2.4

Tabla II.5: Recuperación global de CO_2 , productividad y selectividad a metanol. $R = 5$. W/F_{CO_2} constante. Catalizador comercial $CuO/ZnO/Al_2O_3$ [5,6].

Condición	RG_{CO_2} (%)	P_{CH_3OH} (kg CH_3OH/kg cat.h)	SG_{CH_3OH} (%)
C-1	56.1	0.29	87.0
C-3	90.7	0.45	98.3
C-4	41.4	0.20	85.5
C-5	54.4	0.29	82.3
C-6	59.5	0.31	87.4
C-8	31.1	0.19	76.8
C-9	70.3	0.14	92.4
C-11	27.6	0.40	75.7

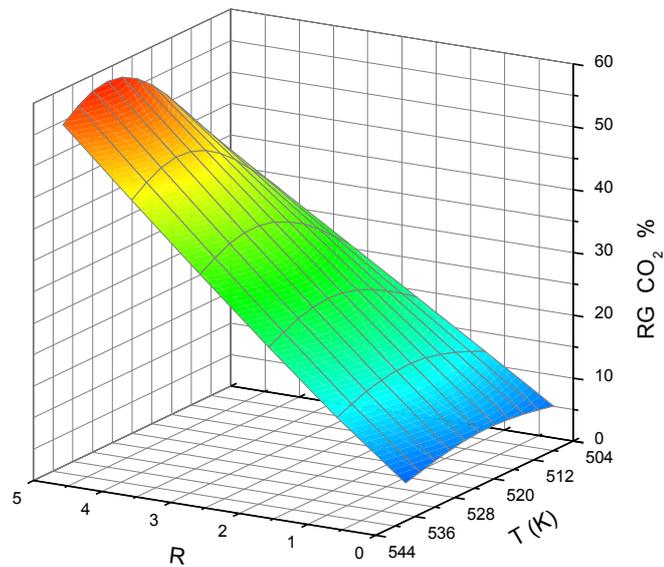


Figura II.9: Recuperación global de CO₂ %. $W/F_{CO_2}=43.07$ kg cat.s/mol CO₂, $P=3$ MPa, $H_2/CO_2=3/1$. Catalizador comercial CuO/ZnO/Al₂O₃ [5,6].

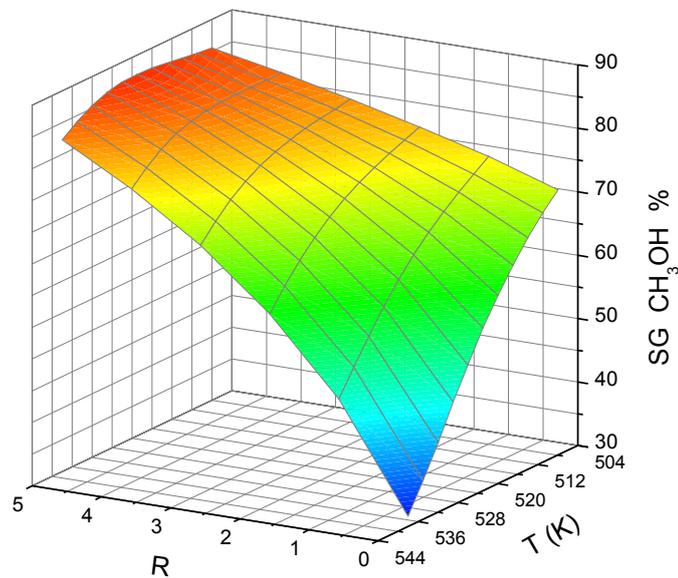


Figura II.10: Selectividad global a CH₃OH. $P=3$ MPa, $H_2/CO_2=3/1$, $W/F_{CO_2}=43.07$ kg cat.s/mol CO₂. Catalizador comercial CuO/ZnO/Al₂O₃ [5,6].

Pero para altas relaciones de reciclo la selectividad solo cambia moderadamente, resultado del significativo cambio en la composición de alimentación al pasar de bajos a altos valores de R. Este efecto no es tan notorio en las simulaciones realizadas con el material novedoso dado la menor actividad del mismo.

Se debe notar que para $T = 508 \text{ K}$ las recuperaciones son las más bajas del rango analizado (Fig. II.9), pero estos valores se corresponden con las selectividades más altas del mismo rango (Fig II.10). Esto permite inferir que a los fines de obtener los mayores valores de recuperación de CO_2 y $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ es preferible, en el rango de condiciones seleccionadas para este trabajo, contar con materiales muy activos, restándole importancia a la selectividad de los mismos.

En la Fig. II.11 se presenta la productividad a metanol para diferentes relaciones de reciclo y diferentes temperaturas, con $W/F_{\text{CO}_2} = 43.07 \text{ kg cat s/mol CO}_2$. A diferencia del material novedoso, la productividad se incrementó al aumentar la relación de reciclo, pese a mantener el W/F_{CO_2} . Esto se debe a que los catalizadores comerciales son adecuados para operar con gas de síntesis, cuya composición generalmente es $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2 = 69/25/6$ [18]. Para relaciones de reciclo bajas el catalizador alimentado sólo con H_2/CO_2 , produce preferentemente monóxido de carbono. En cambio para relaciones de reciclo altas (3 a 5) el CO producido se re-incorpora al reactor y se convierte a metanol, elevándose así consecuentemente los rendimientos y la selectividad.

En cuanto al valor máximo de productividad en el rango de temperaturas analizado existen diferencias según se analice W/F_{CO_2} , W/F_{carbon} o velocidad de gas constante. En las Figuras II.12, 13 y 14 se presentan la $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ en función de la temperatura para las condiciones de W/F_{CO_2} , velocidad de gas y W/F_{carbon} constante. Para todos los casos existe un desplazamiento del valor máximo de la $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ hacia mayores temperaturas a medida que se aumenta la relación de reciclo.

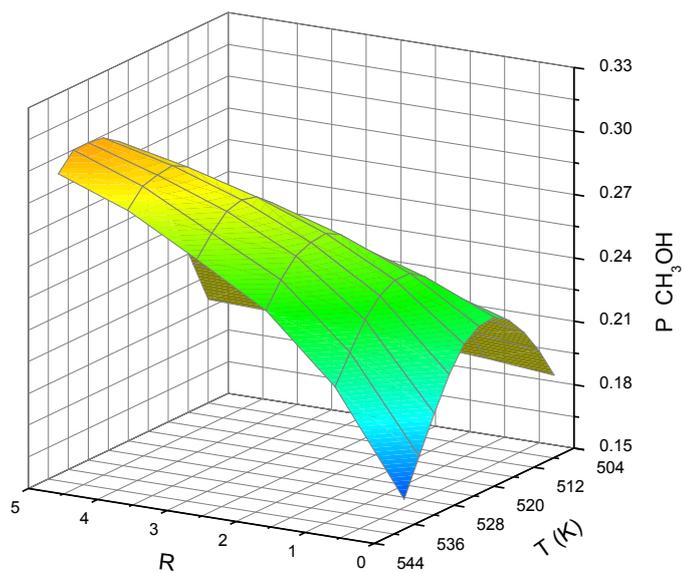


Figura II.11: Productividad a CH_3OH . $P=3$ MPa, $\text{H}_2/\text{CO}_2=3/1$, $W/F_{\text{CO}_2}=43.07$ kg cat.s/mol CO_2 . Catalizador comercial $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [5,6].

Como se puede notar, este desplazamiento es mayor para las simulaciones realizadas tomando el W/F_{CO_2} constante; situándose, para este caso, el máximo de productividad en 534 K ($R = 5$) mientras que para los otros dos el máximo se encuentra en 526 K ($R = 5$). Para todos los casos el pico de productividad correspondiente a $R=0$ se alcanza a 520 K. Se debe destacar la significativa diferencia existente entre los valores de productividad correspondiente a $R=0$ y $R=5$ para los altos valores de temperatura (Figuras II.12, 13 y 14). Resulta claro pues que un aumento de temperatura, para contrarrestar la posible desactivación consecuencia del tiempo transcurrido de operación, debe estar acompañado de un incremento en la relación de reciclo para mantener aproximadamente el mismo valor de productividad.

- El tiempo de residencia:

El tiempo de residencia en el reactor, al igual que para el catalizador novedoso, es una variable que tiene gran influencia en la RG_{CO_2} %. La tendencia encontrada en la recuperación al modificar el W/F_{CO_2} y la relación de reciclo R (Fig. II.15) es de característica similar a la correspondiente al material novedoso (Fig. II.5). Sin embargo las RG_{CO_2} % son considerablemente mayores para el material comercial (Condiciones C-1, C-9 y C-11 de la Tabla II.3 y 5).

La SG_{CH_3OH} %, presentada en la Fig. II.16, es siempre creciente con el aumento de la relación de reciclo R y, además, para $R > 1$ la selectividad aumenta con el incremento del W/F_{CO_2} . Es conocido que el agua, junto con el CO_2 , mantiene el estado de oxidación de los catalizadores de cobre (en sitios oxidados, Cu^{2+} , ocurre R_1 mientras que en sitios Cu^+ ocurre la hidrogenación del CO [19]). Sin embargo, el exceso de agua suprime la hidrogenación del CO_2 , por cuanto inhibe la adsorción de este reactivo [13] y –además– acelera la cristalización del Cu y el ZnO [15]. Empero, en condiciones de altas relaciones de reciclo el elevado contenido de CO en la corriente de alimentación se compensa el impacto negativo del agua porque

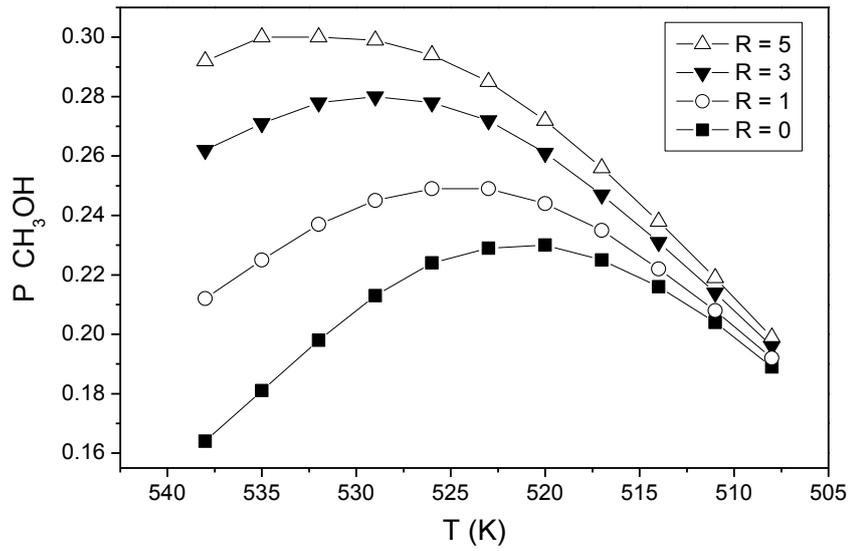


Figura II.12: Productividad a CH₃OH. P=3 MPa, H₂/CO₂=3/1, W/F_{CO₂} = 43.07 kg cat.s/mol CO₂. Catalizador comercial CuO/ZnO/Al₂O₃ [5,6].

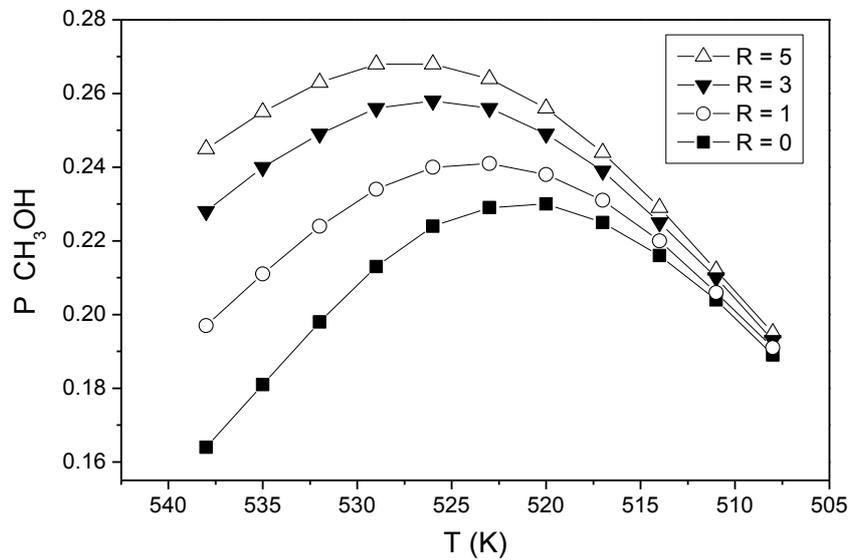


Figura II.13: Productividad a CH₃OH. P=3 MPa, H₂/CO₂=3/1, Velocidad de gas = 2.12 m/s. Catalizador comercial CuO/ZnO/Al₂O₃ [5,6].

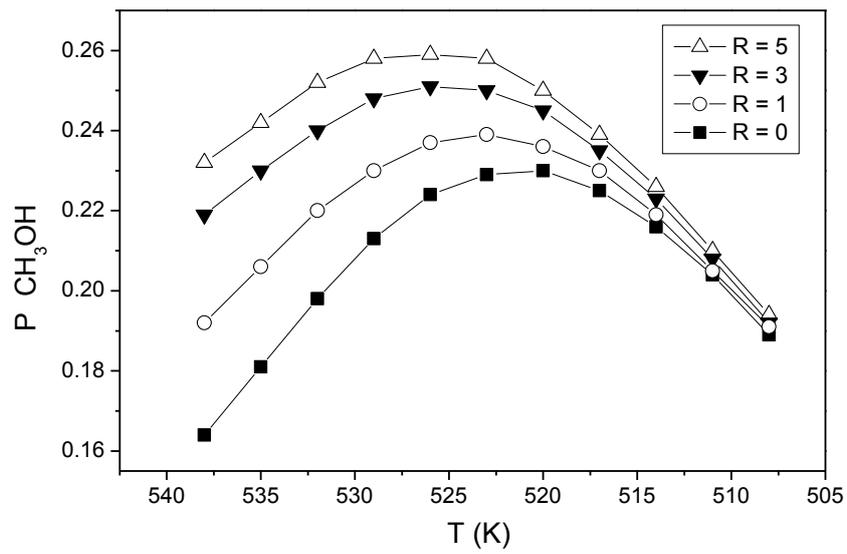


Figura II.14: Productividad a CH₃OH. P=3 MPa, H₂/CO₂=3/1, W/F_{Carbón}=43.07 kg cat.s/mol CO₂. Catalizador comercial CuO/ZnO/Al₂O₃ [5,6].

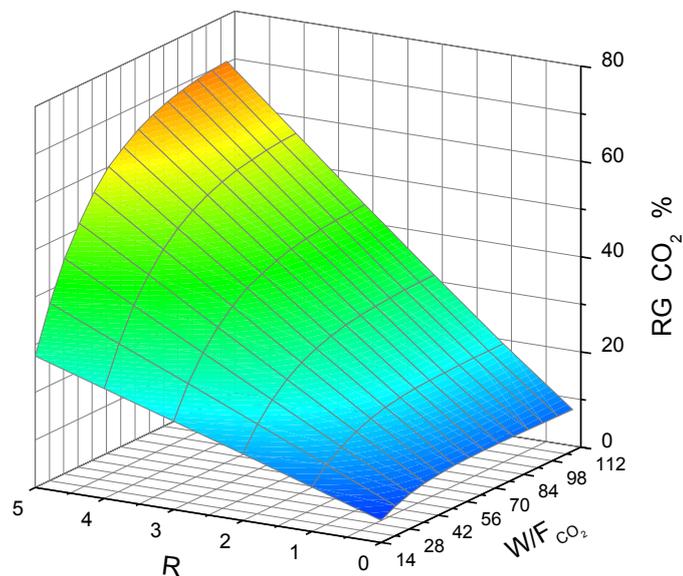


Figura II.15: Recuperación global de CO₂. P=3 MPa, H₂/CO₂=3/1, T=523 K. Catalizador comercial CuO/ZnO/Al₂O₃ [5,6].

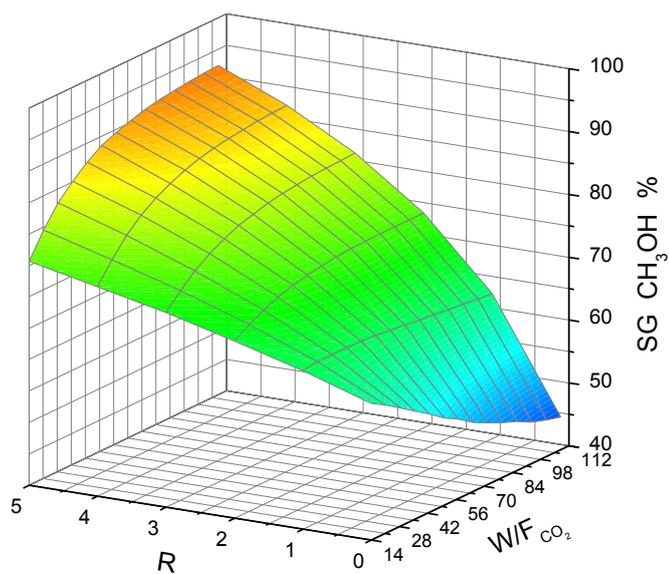


Figura II.16: Selectividad global a CH₃OH. P=3 MPa, H₂/CO₂=3/1, T=523 K. Catalizador comercial CuO/ZnO/Al₂O₃ [5,6].

el CO es un participante activo en la síntesis de metanol. Esta es la razón por la que no hay mejoras en la selectividad en el catalizador novedoso a altas R con el incremento de W/F_{CO_2} (Fig. II.8), porque dicho catalizador es incapaz de convertir CO a los productos deseados.

II.3.2.3 Catalizador comercial de CuO/ZnO/Al₂O₃ (Blasiak's)

Con el objeto de tener otro punto de vista en el análisis precedente se realizaron comparaciones con el material comercial de CuO/ZnO/Al₂O₃ empleado por Skrzypek et al., un catalizador ya desactivado parcialmente por haber sido usado 'en línea' durante un año [7].

Las variaciones registradas en las recuperaciones y productividades con la modificación de la presión, la relación H₂/CO₂ en la alimentación y la relación de reciclo son cualitativamente similares respecto de las obtenidas para el material novedoso. En cambio, el comportamiento del material con la variación de la temperatura del sistema es similar, en cuanto a tendencias, al catalizador comercial empleado por Graaf.

En la Tabla II.6 se presentan RG_{CO_2} %, P_{CH_3OH} y SG_{CH_3OH} % para $R = 5$ y diferentes condiciones de proceso [influencia de presión (C-3), temperatura (C-5), composición de alimentación (C-6) y W/F_{CO_2} (C-9, C-11)]. Los valores de recuperación global de CO₂ son algo superiores respecto del material novedoso, pero se encuentran aún muy alejados de los del 'reactor de equilibrio'.

La SG_{CH_3OH} % muestra comportamientos diferentes para los tres sistemas catalíticos. En particular para el material reportado por Skrzypek [7], se destaca la significativa variación de la selectividad con el tiempo de residencia en el reactor (Figura II.17), siendo siempre creciente con el aumento del W/F_{CO_2} , a diferencia de lo encontrado con los dos materiales previamente analizados.

Tabla II.6: Recuperación global de CO₂, productividad y selectividad a metanol. R = 5. W/F_{CO₂} constante. Catalizador comercial CuO/ZnO/Al₂O₃ [7].

Condición	RG_{CO₂} (%)	P_{CH₃OH} (kg CH₃OH/kg cat*h)	SG_{CH₃OH} (%)
C-1	21.1	0.12	47.9
C-3	32.4	0.18	62.0
C-5	20.9	0.12	44.1
C-6	23.7	0.12	48.7
C-9	43.4	0.09	73.9
C-11	8.6	0.13	33.9

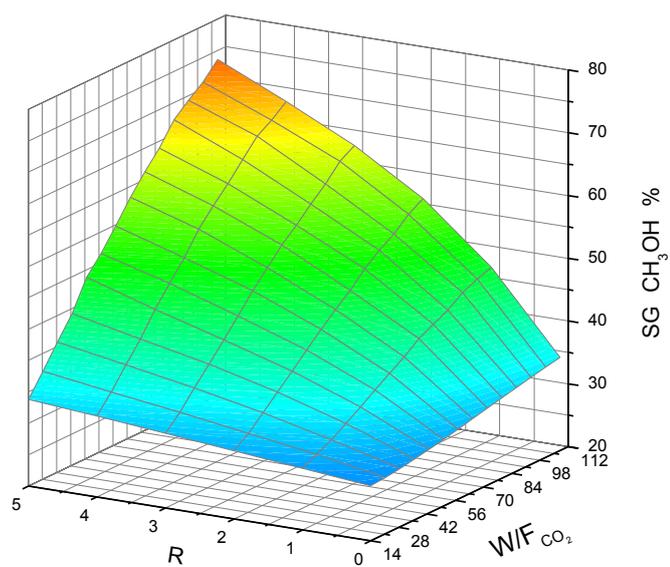


Figura II.17: Selectividad global a CH₃OH. T=523 K, P=3 MPa, H₂/CO₂=3/1.
Catalizador comercial CuO/ZnO/Al₂O₃ [7].

Además, el cambio de la selectividad con la modificación de la temperatura (condición C-5 de Tabla II.6), para cada relación de reciclo, no es significativo dado que para este material las energías de activación para las dos reacciones consideradas son similares.

Cabe mencionar, por último, que la SG_{CH_3OH} % para este sistema operando sin reciclo es muy baja (30 % para la condición C-1), debido a que para $R=0$ la fracción molar de CO al ingreso del reactor es nula, no sucediendo lo mismo para altas relaciones de reciclo. Este incremento de CO en la alimentación no solo corre el límite termodinámico hacia mayores conversiones de equilibrio sino que también es beneficioso desde el punto de vista cinético ya que consume oxígenos superficiales, provenientes del CO_2 , que de otra manera se hidrogenarían para producir agua [10].

II.4 Conclusiones

La captura de CO_2 desde fuentes puntuales de emisión mediante su transformación en derivados líquidos (en particular metanol) por hidrogenación catalítica es a la vez conceptualmente atractiva y realizable en términos prácticos. Si se contara con catalizadores que operasen en condiciones cercanas al equilibrio termodinámico para las reacciones relevantes del proceso: la hidrogenación de CO_2 y la reacción reversa de gas de agua (RWGS), se podrían lograr recuperaciones de CO_2 mayores a 50 % -en el rango de presiones y temperaturas utilizadas industrialmente- operando con relaciones de reciclo de no-condensables (R) iguales o mayores a 3, las cuales se emplean habitualmente en las plantas de síntesis. Puede alcanzarse hasta el 100 % de recuperación de CO_2 cuando $R = 5$ y $P \geq 4$ MPa ($T = 523$ K) o $P \geq 3$ MPa ($T = 508$ K).

Utilizando un modelo de reactor tubular 1D ideal -isotérmico, isobárico y pseudohomogéneo-, se analizó en detalle el desempeño de tres materiales catalíticos de características intrínsecamente diferentes, pero con cinéticas bien

descriptas: uno desarrollado por nuestro grupo ($\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Pd/SiO}_2$) y otros dos comerciales, de $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. Con los tres materiales pueden alcanzarse recuperaciones atractivas de CO_2 , superiores al 40% para un catalizador de $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ fresco, pero sólo operando en las condiciones más extremas (alta presión y baja temperatura). En particular, si se empleara el material novedoso o un catalizador comercial desactivado, cuyas actividades específicas son inferiores a la del catalizador comercial fresco, las recuperaciones correspondientes son inferiores. Desde luego, en los tres casos se alcanzan los mejores niveles de captura de CO_2 para altos valores de W/F_{CO_2} y con las mayores relaciones de reciclo analizadas.

Por cuanto tanto la lógica conceptual, la economía y la termodinámica subyacentes de este proceso necesariamente requieren la separación de vapores condensables (CH_3OH y H_2O) y el reciclado de gases no-condensables (CO_2 , CO , H_2), la evaluación concreta del impacto de las distintas variables operativas sobre la captura de CO_2 indica que –en términos de productividad- los esfuerzos por mejorarla deberían estar centrados en desarrollar materiales catalíticos ad-hoc priorizando mejoras en su actividad específica hacia la síntesis de metanol –tanto a partir de dióxido como de monóxido de carbono- por sobre el logro de una alta selectividad.

II.5 Referencias

- [1] K.A. Islam, W.B. Eearl, Deactivation of ICI low temperature methanol catalyst in an industrial reactor, *Can. J. Chem. Eng.* 68 (1990) 702-704.
- [2] N. Rezaie, A. Jahanmiri, B. Moghtaderi, M.R. Rahimpour, A comparison of homogeneous and heterogeneous dynamic models for industrial methanol reactors in the presence of catalyst deactivation, *Chem. Eng. Proc.* 44 (2005) 911-921.
- [3] M.R. Rahimpour, S. Ghader, M. Baniadam, J. FathiKalajahi, Incorporation of flexibility in design of methanol synthesis loop in the presence of catalyst deactivation, *Chem. Eng. Technol.* 26(6) (2003) 672-678.
- [4] D.L. Chiavassa, S.E. Collins, A.L. Bonivardi, M.A. Baltanás, Methanol synthesis from CO₂/H₂ using Ga₂O₃-Pd/silica catalysts: Kinetic modeling, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 204-212.
- [5] G.H. Graaf, E.J. Stamhuis, A.A.C.M. Beenackers, Kinetics of low-pressure methanol synthesis, *Chem. Eng. Sci.* 43 (1988) 3185-3195.
- [6] G.H. Graaf, H. Scholtens, E.J. Stamhuis, A.A.C.M. Beenackers, Intra-particle diffusion limitations in low-pressure methanol synthesis, *Chem. Eng. Sci.* 45 (1990) 773-783.
- [7] J. Skrzypek, M. Lachowska, H. Moroz, Kinetics of methanol synthesis over commercial copper/zinc oxide/alumina catalysts, *Chem. Eng. Sci.* 11 (1991) 2809-2813.
- [8] G.H. Graaf, P.J.J. M Sijtema, E. J. Stamhuis, G.E. H. Joosten, Chemical equilibria in methanol synthesis, *Chem. Eng. Sci.* 41 (1986) 2883-2890.
- [9] J. Skrzypek, M. Lachowska, D. Serafin, Methanol synthesis from CO₂ and H₂: dependence of equilibrium conversions and exit equilibrium concentrations of components on the main process variables, *Chem. Eng. Sci.* 45 (1990) 89-96.

- [10] J. Skrzypek, M. Lachowska, M. Grzesik, J. Sloczynski, P. Nowak, Thermodynamic and kinetics of low pressure methanol synthesis, Chem. Eng. J. 58 (1995) 101-108.
- [11] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood, B.E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids" (4^a Ed.), McGraw-Hill, New York (1987).
- [12] T. Chang, R. W. Rousseau, P. K. Kilpatrick, Methanol synthesis reaction: calculation of equilibrium conversions using equations of state, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 25 (1986) 477-481.
- [13] O.S. Joo, K.D. Jung, I. Moon, A.Y. Rozovskii, G.I. Lin, S.H. Han, S.J. Uhm, Carbon dioxide hydrogenation to form methanol via reverse-water-gas-shift reaction (the CAMERE process), Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 1808-1812.
- [14] J.S. Lee, K.H. Lee, S.Y. Lee, Y.G. Kim, A comparative study of methanol synthesis from CO₂/H₂ and CO/H₂ over a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst, J. Catal. 144 (1993) 414-424.
- [15] F. Gallucci, A. Basile, A theoretical analysis of methanol synthesis from CO₂ and H₂ in a ceramic membrane reactor, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 5050-5058.
- [16] D.L. Chiavassa, J. Barrandeguy, A.L. Bonivardi, M.A. Baltanás, Methanol synthesis from CO₂/H₂ using Ga₂O₃-Pd/silica catalysts: Impact of reaction products, Catal. Today 133-135 (2008) 780-786.
- [17] C.J. Schack, M.A. Mcneil, R.G. Rinker, Methanol synthesis from hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide over a CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst, Appl. Catal. 50 (1989) 247-263.
- [18] J. Wu, M. Saito, M. Takeuchi, T. Watanabe, The stability of Cu/ZnO-based catalysts in methanol synthesis from a CO₂-rich feed and from a CO-rich feed, Appl. Catal. A: Gen. 218 (2001) 235-240.

- [19] G.A. Vedage, R. Pitchat, R.G. Herman, K. Klier, Water promotion and identification of intermediates in methanol synthesis, Proc. 8th. Int. Congr. Catalysis, Berlin, Verlag-Chemie, Weinheim, 1984, pp. 47-58, Vol. II.

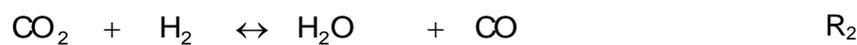
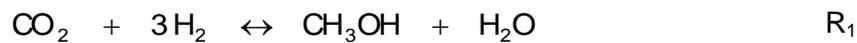
Capítulo III

Evaluación del desempeño de
catalizadores de Cu-Ga-Zr
en la síntesis de metanol
a partir de mezclas ricas en CO₂

III.1 Introducción

Como ya se indicara en el Capítulo anterior, el empleo de CO₂ para producir derivados líquidos y productos químicos intermedios ha recibido especial atención en las últimas dos décadas a fin de contribuir a mitigar el impacto de su exceso atmosférico debido a causas antropogénicas. En este contexto, una alternativa viable es la conversión eficiente a metanol del CO₂ liberado desde fuentes puntuales de emisión mediante hidrogenación catalítica.

A escala industrial la producción de metanol se realiza generalmente a partir del gas de síntesis (H₂/CO/CO₂ = 69/25/6 [1]) obtenido por reformado del gas natural con vapor de agua, utilizando catalizadores de Cu/Zn/Al₂O₃. Las principales reacciones que ocurren en el sistema son las que se han descrito en el Capítulo previo: la hidrogenación de CO₂ para producir metanol (R₁), la reacción de gas de agua reversa –RWGS- (R₂) y la reacción seca de producción de metanol (R₃) [2], siendo ésta última la principal vía de producción del alcohol (en términos estequiométricos) desde ‘syn-gas’:



Para los procesos de captura de dióxido de carbono, cuya alimentación *externa* es la mezcla binaria H₂/CO₂, el sistema reaccionante dentro del reactor siempre está constituido –no obstante- por la mezcla reactiva ternaria (H₂/CO₂/CO), debido a la presencia del reciclo y a la reacción de gas de agua reversa, R₂. Por lo tanto, con este gas de alimentación rico en CO₂ como fuente de carbón primaria, la principal reacción de síntesis en el sistema reaccionante (en términos estequiométricos) es la R₁.

Los catalizadores convencionales basados en cobre/óxido de zinc han sido optimizados para operar eficientemente dentro de un estrecho rango de

composiciones de alimentación [3]. Por consiguiente, para obtener altas conversiones y selectividades con mezclas diferentes del gas de síntesis se deben optimizar estos catalizadores clásicos. Cabe indicar, además, que los catalizadores convencionales muestran, en general, pobre estabilidad térmica y mecánica y son muy sensibles a la presencia de venenos tales como los que suelen estar presentes en las fuentes de emisión de CO_2 [4], por lo que –de no mediar mejoras en su rediseño- se tendría como resultado de su uso sin modificaciones un bajo tiempo de vida media de los mismos, con los consiguientes costos (de capital y operativos) asociados con un cambio más frecuente de la carga del catalizador.

Si bien esta falencia puede subsanarse con ‘trenes’ de purificación corriente arriba de los reactores, se mencionó también en el Capítulo anterior que algunas formulaciones novedosas de paladio soportado (por ejemplo, $\text{Pd/Ga}_2\text{O}_3$ o Ga-Pd/SiO_2) han mostrado ser más activas y selectivas que las clásicas basadas en cobre, superando también el problema del envenenamiento [5]. El inconveniente de estos materiales novedosos es que invariablemente generan CO como principal subproducto cuando se opera el reactor fuera del régimen diferencial. A nivel de proceso los catalizadores deben desde luego utilizarse en reactores integrales, generalmente con reciclo de no-condensables. En consecuencia, todo el material activo está en contacto con los productos de la reacción. En altas presiones, el CO producido cubre gran parte de los sitios de Pd encargados de disociar el H_2 , lo cual conduce a una menor hidrogenación de las especies carbonáceas adsorbidas sobre el soporte o -en otras palabras- a una sustancial disminución de la actividad catalítica [6].

En resumen, para la implementación operativa de una tecnología de producción de metanol a partir de CO_2 se necesitan catalizadores más activos, selectivos y estables y que no se envenenen fácilmente. Así, con el objetivo de desarrollar un sistema catalítico que permita la conversión eficiente de carbón (CO_2 y CO) a metanol en forma selectiva y con alta actividad dentro de un mismo reactor

catalítico, nuestro grupo de trabajo está desarrollando ahora materiales catalíticos constituidos por Cu-GaOx/ZrO₂. Existen varios antecedentes promisorios, que sustentan nuestra decisión, tales como los siguientes.

Los catalizadores que contienen ZrO₂ –de carácter anfotérico- como soporte de algunos metales (viz., Pd, Cu, Ag) han mostrado capacidad para convertir tanto CO₂ como CO a metanol [7,8]. Se ha observado también que los catalizadores ternarios Cu/ZrO₂/SiO₂ presentan mayor velocidad de reacción (y menor energía de activación aparente) en la síntesis de metanol a partir de CO que los catalizadores binarios de Cu/SiO₂ [10]. Además de las propiedades catalíticas intrínsecas del ZrO₂ como soporte –se puede comportar como ácido o base [10]- se conoce que provee tanto estabilidad mecánica como térmica a los sistemas catalíticos [11,12].

El Ga₂O₃ –también de carácter anfotérico- ha aparecido como el soporte más prometedor para favorecer la hidrogenación del CO₂ a metanol entre un conjunto de catalizadores de Pd soportado, mostrando incluso mayor actividad que los catalizadores de Cu/ZnO [13]. Además, el óxido de galio, bien que esté presente como soporte [13], o como ‘promotor’ en los catalizadores basados en cobre [14,15,16,17,18], ha permitido lograr una buena actividad catalítica a metanol, con notable estabilidad a lo largo del tiempo.

De aquí nuestro interés en preparar formulaciones mixtas Ga₂O₃/ZrO₂, donde luego se soporte la función metálica hidrogenante. Entre los metales más utilizados se encuentran cobre, oro, paladio y plata. En cuanto al paladio, como ya se viera, se sabe que no es adecuado para operar en sistemas con reciclo de no-condensables, a causa de la fuerte quimisorción del CO sobre su superficie [6]. De los restantes metales considerados (Ag, Au o Cu), en sistemas catalíticos del tipo M/(3ZnO.ZrO₂) los catalizadores que contienen cobre presentaron un desempeño catalítico muy superior al de los demás [19]. Por ello, la incorporación de este metal parece continuar siendo la estrategia más adecuada.

En términos prácticos el cobre (como único constituyente) es inactivo catalíticamente [20], pero en conjunción con varios óxidos tiene un papel preponderante, tanto como sitio de activación del CO_2 [21] o como productor de hidrógeno atómico [3]. Existen ya varios grupos que vienen trabajando con el sistema binario Cu/ZrO_2 en el desarrollo de catalizadores novedosos para la activación de óxidos de carbono, y unos pocos con el sistema ternario $\text{Cu/Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, cada uno con preparaciones, protocolos de activación y evaluaciones de desempeño diferentes. De manera sucinta, las contribuciones más destacadas al respecto se reseñan a continuación.

Shimokawabe et al. [22] prepararon catalizadores Cu/ZrO_2 por impregnación a humedad incipiente de circonia sintetizada por descomposición térmica, con diferentes cargas de cobre (0.5 a 15 %p/p). Si bien no realizaron medidas sistemáticas de actividad catalítica, obtuvieron información útil relacionada con la actividad y estructura de dichos catalizadores. En los catalizadores con cargas de Cu menores al 3 %p/p observaron la presencia de CuO altamente disperso, mientras que en aquellos en los que la carga de cobre superaba el 8 %p/p se encontró predominantemente el CuO másico ('bulk'). Para 8 %p/p Cu/ZrO_2 se observó el CuO altamente disperso cuando la temperatura de calcinación del catalizador no superaba los 573 K, pero al calcinar por encima de 773 K prevalecía el CuO bulk. Estos autores sugirieron, además, que la aglomeración del CuO altamente disperso ocurre fácilmente sobre soportes con bajas áreas superficiales.

Wokaun et al. [23] prepararon catalizadores de Cu/ZrO_2 por coprecipitación (CP) y también por impregnación a humedad incipiente (IW) e intercambio iónico (IE) de circonia sintetizada por el método sol-gel, con diferentes cargas de cobre. Observaron que el catalizador preparado por IE presentaba el mejor desempeño en la síntesis de metanol (498 K, 1.7 MPa, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3/1$), aún con la menor carga de cobre. Observaron además que no existía una correlación entre la superficie expuesta de cobre y la actividad en la síntesis de metanol de estos catalizadores.

Sin embargo, encontraron que, bajo idénticas condiciones operativas, para los catalizadores obtenidos tanto por IW como por IE podía lograrse mayor conversión de CO_2 a mayor superficie expuesta del metal.

Bell y colaboradores, quienes estudiaron diferentes catalizadores de Cu/ZrO_2 a lo largo de varios trabajos, comenzaron preparando materiales por impregnación a humedad incipiente [24] a partir de circonias (sintetizadas por el método de sol-gel) de diferentes características. Determinaron su superficie específica y analizaron su desempeño en la hidrogenación de óxidos de carbono a metanol (548 K, 0.65 MPa, $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3/1$). Los catalizadores cuyo soporte era circonia de fase predominante monoclinica fueron más activos a metanol comparados con aquellos en los que la circonia era tetragonal. En segundo lugar, a igual carga de cobre, los catalizadores fueron más activos si la circonia tenía mayor superficie específica. Observaron, además, que no había una correlación directa entre la carga de cobre y las actividades a metanol, tanto a partir de CO_2 como de CO.

En un trabajo ulterior, prepararon catalizadores por depósito-precipitación de nitratos de cobre sobre circonias (tetragonal y monoclinica) de $\sim 145 \text{ m}^2/\text{g}$ [25]. Al evaluar la actividad (523 K, 3 MPa, $\text{H}_2/\text{CO} = 3/1$) encontraron, nuevamente, que los catalizadores cuya fase predominante era la tetragonal mostraban un pobre desempeño en comparación con aquéllos en los que la fase predominante del soporte era monoclinica. Para estos materiales tampoco hallaron una correlación directa entre la carga de cobre y la actividad a metanol, observándose en cambio una relación lineal entre la superficie expuesta del cobre y la actividad a metanol para catalizadores soportados sobre la circonia monoclinica.

Liu et al. [10], por su parte, prepararon catalizadores Cu/ZrO_2 (30:70 p/p) por diferentes métodos: depósito-precipitación (DP), impregnación (I) y coprecipitación convencional (CP). Luego de evaluar, comparativamente, las superficies específicas de los catalizadores y sus actividades en la síntesis de metanol (523 K, 2 MPa, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3/1$), estos autores observaron que la performance catalítica

estaba determinada principalmente por la interacción entre el Cu y el ZrO₂ (dependiente por el método de preparación) antes que por la superficie específica. Comparando entre los tres métodos de preparación, el catalizador de Cu/ZrO₂ preparado por DP tenía mayor dispersión de CuO y mayor interacción entre Cu y ZrO₂.

Además, Liu et al. sintetizaron nanocristalitos de circonia mesoporosa, como soporte de un catalizador ternario de Cu/Ga₂O₃/ZrO₂ = 27/3/70 [27] preparado por DP de nitratos de cobre y galio, comparando este método con la CP convencional de los tres nitratos en un catalizador con iguales proporciones másicas de Cu-Ga-Zr, empleando carbonato de sodio en ambos casos. El tamaño de las partículas metálicas en los catalizadores sintetizados fue de aprox. 3 y 14 nm para las preparaciones DP y CP, respectivamente. La caracterización de estos materiales mediante XRD, TPR y XPS reveló que el catalizador DP presentaba una interacción más fuerte metal-circonia, y era más reducible, comparado con el material convencional. Al evaluar los desempeños catalíticos (573 K, 2 MPa, H₂/CO₂: 3/1) observaron que el catalizador novedoso era más activo a metanol, lo que fue atribuido a diferencias en el estado de oxidación del cobre producto del método de preparación.

Como se puede apreciar, en la mayoría de los trabajos mencionados la actividad a metanol desde mezclas H₂/CO₂ utilizando catalizadores de Cu/ZrO₂ no es directamente proporcional ni a la superficie específica de dichos catalizadores, o la carga de cobre, ni (en la mayoría de los casos) a la superficie expuesta del metal, pero sí tiene gran influencia sobre el desempeño catalítico la interacción metal-soporte resultado del método y/o protocolo de preparación.

En este Capítulo se evalúa, entonces, la performance catalítica de un conjunto de materiales de Cu-GaOx/ZrO₂ preparados conforme a diferentes protocolos para la síntesis selectiva de metanol por hidrogenación de dióxido de carbono, utilizando mezclas representativas de un proceso real (i.e., conteniendo H₂, CO₂ y CO en la

alimentación). Lo que se pretende es identificar cómo se ven afectadas la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores al producirse modificaciones intencionales en dichos protocolos de preparación (e.g., adición de cobre por intercambio iónico o impregnación, orden de adición de los diferentes componentes, tratamiento de térmico de los materiales, etc.) orientadas a maximizar la interacción metal-soporte capaz de producir el mejor desempeño de proceso.

III.2 Medidas de actividad catalítica

III.2.1 Screening de catalizadores - Primera serie

En paralelo con este trabajo de tesis, se está desarrollando en el grupo de trabajo otra tesis focalizada en la preparación, caracterización y análisis estructural de catalizadores novedosos compuestos por cobre, galio y circonio [28]. Así, para evaluar la síntesis de metanol a partir de mezclas de óxidos de carbono se preparó un conjunto de catalizadores de cobre soportado en $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, incluyendo también los óxidos puros. Ambos óxidos puros fueron sintetizados por el método sol-gel, en medio básico, excluyendo deliberadamente el empleo de sales que pudiesen incluir otros cationes. Por la misma razón, se utilizaron recipientes inertes. El ZrO_2 fue obtenido a partir de la hidrólisis de n-propóxido de circonio ($S_{\text{BET}} = 25 \text{ m}^2/\text{g}$), mientras que el óxido de galio fue preparado hidrolizando nitrato de galio en una solución de NH_4OH en etanol ($S_{\text{BET}} = 90 \text{ m}^2/\text{g}$). Sobre una alícuota del óxido de circonio se soportó Ga_2O_3 mediante impregnación por humedad incipiente de nitrato de galio, con cargas de galia variables (1, 6 y 9 % p/p), sin que se observaran disminuciones apreciables en el área específica de los materiales luego del secado (383 K, 4 h) y la calcinación (673 K, 4 h). Estos materiales de soporte fueron rotulados ($x\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$). En otro grupo de preparaciones se incorporó el galio después de adicionar el cobre, como se detalla más adelante.

Para ponderar el efecto de la interacción entre el cobre y los 'soportes' se prepararon varias series de catalizadores, empleando en todos los casos una carga

de Cu del 2 %p/p. En las dos primeras series se depositó el metal por impregnación a humedad incipiente de nitrato de cobre [IW Cu/Ga₂O₃, IW Cu/ZrO₂ y IW Cu/x-Ga₂O₃/ZrO₂] o por intercambio iónico a pH = 11 [IE Cu/Ga₂O₃, IE Cu/ZrO₂ y IE Cu/x-Ga₂O₃/ZrO₂]. Brevemente, cada soporte se puso en contacto (con agitación) durante un lapso de 2 h con soluciones acuosas de los complejos cúpricos amoniacales -principalmente [Cu(NH₃)₄]²⁺ a pH = 11- para una relación constante de volumen de solución a masa de sólido (200 ml/g). Luego las suspensiones fueron filtradas y lavadas (durante 15 min) con solución amoniacal, a pH = 11 (procedimiento que se repitió dos veces).

Todos los materiales fueron secados (323 K, 18 h y 383 K, 4 h) y calcinados (673 K, 2 h).

En otras dos series complementarias se incorporó el Ga₂O₃ en porcentajes diversos (1, 6 y 9 %p/p), por impregnación a humedad incipiente con soluciones de nitrato de galio, *a posteriori* de la adición del cobre sobre la circonia -por intercambio iónico-, con posterior secado [x-Ga₂O₃/IE Cu-ZrO₂(D)] o secado/calcinado [x-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂] antes de impregnar los materiales con la sal de galio. Fueron realizados idénticos tratamientos de secado (383 K, 4 h) y calcinación final (673 K, 2 h), independientemente del orden de agregado o tipo de reactivo.

En la Tabla III.1 se muestran las principales características morfológicas y constitutivas de estos materiales: área superficial, relación atómica nominal Ga/Cu, y las cargas finales de cobre luego de los lavados. La dispersión metálica, aproximadamente 3% en cada caso, fue medida siguiendo la técnica de Waugh et. al [29].

La actividad catalítica de los materiales preparados fue evaluada utilizando un microrreactor tubular de acero inoxidable, vidriado internamente, de 60 cm de largo y 0.4 cm de diámetro interno (Ver Anexo B). El reactor fue recubierto con una

Tabla III.1: Superficie específica (S_{BET}), relación atómica galio/cobre (Ga/Cu), carga de cobre (%p/p Cu) de los materiales (primera serie).

Soportes y catalizadores ^a	S_{BET} (m ² /g)	Ga/Cu (at/at)	%p/p Cu ^c
ZrO ₂	25		
Ga ₂ O ₃	90		
6-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	24		
IW Cu/ZrO ₂	10		
IW Cu/Ga ₂ O ₃	71		
IE Cu/ZrO ₂	15		1.77
IE Cu/Ga ₂ O ₃	89		2.00
Cu – 1 %p/p Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂ ^{b,d}	< 10	1/3	
Cu – 6 %p/p Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂ ^{b,d}	< 10	2/1	
Cu – 9 %p/p Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂ ^{b,d}	< 10	3/1	

^a La dispersión de los catalizadores fue: $D_{\text{Cu}} \sim 3\%$ (por titulación de N₂O a 318 K [29])

^b Todos los catalizadores, independiente del orden de agregado de reactivos.

^c Carga de cobre luego del segundo lavado con NH₄OH(aq.).

^d Las cargas de cobre luego del segundo lavado están entre 1.72 y 1.98 %.

camisa de aluminio cilíndrica de 1.5 cm de espesor, para obtener una distribución de temperatura uniforme, y el conjunto fue alojado en un horno calefactor accionado por un controlador PID. Cada catalizador, seco y pulverizado (~ 0.1 g; 60 a 80 mesh), se diluyó en aprox. 0.5 g de cuarzo molido (40 a 60 mesh) y se lo posicionó en la parte media del reactor entre tapones de lana de vidrio. Además, se completó la parte inferior y superior del reactor con un lecho de cuarzo molido de entre 20 y 40 mesh. Antes de someter los catalizadores a las mezclas de proceso, éstos fueron reducidos *in situ* bajo flujo de H_2 (50 ml/min), con una rampa de calentamiento de 2 K/min desde temperatura ambiente hasta $T = 553$ K, manteniéndose esta temperatura durante dos horas bajo flujo de H_2 . Se seleccionó este límite de temperatura para obtener la máxima dispersión posible del cobre reducido, evitando así cualquier posible sinterización de los cristalitos [3,30,31]. Se enfrió luego el reactor, bajo flujo de hidrogeno, hasta la temperatura de reacción ($T = 523$ K) y se presurizó el sistema hasta la presión de trabajo deseada ($P = 3$ MPa). Posteriormente, se sustituyó el flujo de hidrógeno por el de una primer mezcla reaccionante, denominada de aquí en más como **M1**: $H_2/CO_2/CO = 75/22/3$. Como se analizó en el Capítulo II, esta composición de alimentación del reactor es similar a las encontradas en el ingreso a reactores de plantas industriales de producción de metanol en base a CO_2 e H_2 y que operan con reciclo de incondensables [1]. Así también, la presión y temperatura escogidas se encuentran en el rango de valores típicos para la producción industrial de metanol [32]. En cambio, el W/F_C seleccionado (~ 100 g cat.min/mol C) permitió obtener conversiones diferenciales de los reactivos y, además, realizar determinaciones cuantitativas de los productos sin mayores inconvenientes. Dadas las dimensiones geométricas de las partículas el sistema operó siempre en régimen cinético [33].

Las condiciones operativas (523 K, 3 MPa, $GHSV = 20000$ h^{-1}) se mantuvieron invariantes durante un lapso de 20 h, para evaluar posibles cambios de actividad

y/o selectividad a lo largo del tiempo. Transcurrido ese período, se reemplazó la corriente de gases por otra en la que el CO fue sustituido por He, denominada de ahora en adelante como **M2**: $H_2/CO_2/He = 75/22/3$ (GHSV = 20000 h^{-1}), con el propósito de observar el impacto del contenido de CO en el desempeño de los catalizadores.

Condición	GHSV (h^{-1})	W/F _c ⁰ ($g_{cat}\cdot s/mol\ C$)	P (MPa)	T (K)	Mezcla reactiva ⁽¹⁾	Tiempo (h)
a	20000	5900	3	523	M1	20
b	20000	6700	3	523	M2	4

⁽¹⁾ **M1**: $H_2/CO_2/CO = 75/22/3$; **M2**: $H_2/CO_2/He = 75/22/3$.

Previo a su ingreso al reactor el H_2 fue pasado a través de una serie de trampas purificadoras, para eliminar trazas de O_2 (Pd/ Al_2O_3) y H_2O (Tamiz molecular de 5 Å). La mezcla de gases ternaria M1 ($H_2/CO_2/CO$) se hizo circular a través de una trampa de carbonilos, constituida por cuarzo molido, a una temperatura de 523 K. Todos los gases pasaron a través de filtros de línea.

Los productos detectados fueron CO , CO_2 , H_2O , CH_3OH y CH_3OCH_3 . La composición del efluente del reactor se determinó utilizando dos cromatógrafos SHIMADZU 9A dispuestos en serie. En el primero (columnas Porapak-QS 80/100 mesh) se cuantificó metanol y dimetiléter (detector FID) y agua (detector TCD) y en el segundo (Carbosieve SII 60/80 mesh, detector TCD) CO y CO_2 . Con las fracciones molares de los compuestos (y_i) se calcularon la actividad (R_i) y selectividad (S_i) a CH_3OH y CO y la conversión de dióxido de carbono ($X_{CO_2}\%$) – Ver Anexo B.

III.2.2 Screening de catalizadores - Segunda serie

Del análisis comparativo de los desempeños de la primera serie de catalizadores (en especial los de estabilidad), se refinó aún más la síntesis de catalizadores, focalizándose en la mejor preparación que habíamos logrado: $x\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu/ZrO}_2$. Primero se sintetizó la circonia (área de $35 \text{ m}^2/\text{g}$) por el método de sol-gel a partir de la hidrólisis de n-propóxido de circonio en 1-propanol a temperatura ambiente (relaciones molares: $n\text{-PrOH/Zr}(n\text{-PrO})_4 = 17$; $\text{H}_2\text{O}/n\text{-PrOH} = 4.3$). El sólido fue lavado con agua hasta remoción del alcohol y luego secado en aire a 343 K (24 h) y a 383 K (3 h). Seguidamente, el material fue calcinado en aire a 723 K (1 K/min, 4h) y finalmente bajo flujo de O_2 (2h).

Luego se depositó por IE el cobre (obteniendo un 2.6 %p/p de cobre con un área resultante de $29 \text{ m}^2/\text{g}$) de la siguiente manera: a diferentes alícuotas de circonia (8 g c/u) se adicionaron soluciones acuosas ($\text{pH} = 11$) de los complejos cúpricos amoniacales -principalmente $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{NH}_3]_{\text{TOT}} = 0.55 \text{ M}$; $[\text{Cu}]_{\text{TOT}} = 5.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ (para una relación constante de volumen de solución a masa de sólido: 200 ml/g). La cantidad de cobre intercambiado en las muestras (expresada como mmol de Cu/g) se obtuvo luego de un lapso de tiempo en contacto con el sólido de 2 h y dos lavados de 15 min a $\text{pH} 11$. Este material fue secado (383 K , 4 h) y calcinado en aire (3 K/min, 673 K , 4 h).

El óxido de galio se incorporó sobre este material por impregnación por humedad incipiente del nitrato de galio, con cargas variables de Ga_2O_3 (0.96; 3.84 y 7.67 %p/p) de modo de tener relaciones atómicas Cu/Ga: 4/1; 1/1 y 1/2 respectivamente. Luego de la impregnación, los materiales fueron secados (383 K , 4 h) y calcinados en aire (3 K/min, 673 K , 4 h). En la Tabla III.2 se muestran las principales características de esta segunda serie de catalizadores.

Tabla III.2: Superficie específica (S_{BET}), relación atómica galio/cobre (Ga/Cu), carga de cobre (%p/p Cu) de los materiales (segunda serie).

Soportes y catalizadores	S_{BET} (m^2/g)	Ga/Cu (at/at)	%p/p Cu
ZrO ₂	35		
IE Cu/ZrO ₂ ^b	29		2.6
0.96 %p/p Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	19	1/4	“
3.8 %p/p Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	9	1/1	“
7.7 %p/p Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	12	2/1	“

Estos materiales se testearon usando la alimentación **M2** ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{He} = 75/22/3$ v/v), a 3 MPa y 523 K, durante 30 horas: 8 h a GHSV = 20000 h^{-1} ('condición a'), seguida por 4 h a GHSV = 10000 h^{-1} ('condición b'), luego 10 h en condiciones estáticas ('condición c') y, finalmente, 8 h a GHSV = 20000 h^{-1} ('condición a'):

Condición	GHSV (h^{-1})	W/F_c^0 ($\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{molC}$)	P (MPa)	T (K)	Mezcla reactiva ⁽¹⁾	Tiempo (h)
a	20000	6700	3	523	M2	8
b	10000	13500	3	523	M2	4
c	0	---	3	523	M2	0
a	20000	6700	3	523	M2	8

⁽¹⁾ **M2**: $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{He} = 75/22/3$.

III.3 Resultados y discusión

III.3.1 Screening primera serie

Los resultados de actividad catalítica en estado pseudo estacionario para los diversos catalizadores, obtenidos en el microrreactor tubular operado bajo condiciones diferenciales de conversión con las mezclas ternarias **M1** ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}$) y **M2** ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{He}$), se muestran en la Fig. III.1. Las actividades a metanol (R_{MeOH}) de todos los materiales estudiados estuvieron entre 60 y 130 $\times 10^{-8}$ mol/s.g catalizador. Normalizando por masa de catalizador, estos desempeños representan aproximadamente el 50 % de la actividad de catalizadores comerciales de Cu/Zn/Al, bajo las mismas condiciones operativas. No obstante, si se normaliza por masa de cobre, la actividad de estos materiales novedosos es muy superior.

Se aprecia una disminución de la velocidad de reacción a metanol en todos los catalizadores luego de reemplazar CO por He, lo que sugeriría que el CO participa

de la síntesis de metanol, via R_3 . En otras palabras, podría inferirse *prima facie* que tanto el CO_2 como el CO puedan considerarse como fuentes de carbón. No obstante, la actividad catalítica normalizada respecto de los moles de carbón alimentados al reactor fue levemente superior (5 a 10 %) cuando se utilizó la mezcla **M2**. Bajo idénticas condiciones operativas, la performance catalítica de los óxidos puros (ZrO_2 y Ga_2O_3) fue nula, empleando cualquiera de las dos mezclas reactivas.

Las velocidades de reacción observadas en la Fig. III.1 no presentan una correlación con las superficies específicas (S_{BET}) de los catalizadores (Tabla III.1). Además, considerando las dispersiones de cobre del material 'fresco' (cuyos valores rondan el 3% para los distintos materiales), las actividades iniciales medidas (R_{MeOH}) -tomadas en la primer hora de la evaluación de los desempeños- no muestran una dependencia simple (e.g., lineal) con la superficie metálica expuesta. Por lo tanto, las diferentes actividades observadas están principalmente asociadas a las diversas interacciones metal/soporte producidas por las modificaciones intencionales en el protocolo de preparación (i.e., adición de cobre por intercambio iónico o impregnación, orden de adición de los diferentes componentes, tratamiento térmico de los materiales).

En la Fig. III.2 se presenta la selectividad porcentual a metanol de los materiales ensayados (S_{MeOH} %) para ambas mezclas reaccionantes. Bajo estas condiciones experimentales, se produjo DME solamente con los catalizadores cuyo soporte es galia mientras que, con todos los materiales, se observaron trazas de metano (aproximadamente $S_{\text{CH}_4} \approx 1.5\%$). Para la mayoría de los catalizadores los valores de selectividad obtenidos a partir de la mezcla **M1** ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}$) fueron superiores a los obtenidos con la mezcla sin CO . Como en general la actividad catalítica fue superior al emplearse la mezcla ternaria **M1**, la menor selectividad a metanol observada con la mezcla **M2** podría deberse primordialmente a que la reacción RWGS (R_2) se halle desfavorecida cinéticamente en presencia de CO , por cuanto

una hipótesis alternativa (asignable a la suposición de que la síntesis directa de metanol, via R_3 , aumentase la selectividad a metanol al utilizar la mezcla **M1**) estaría en contradicción con los resultados que se muestran en la Fig. III.1 (i.e., mayor reactividad por átomo de carbono alimentado al emplear **M2**).

Cabe aclarar que la precisión de las estimaciones de R_{MeOH} utilizando las dos mezclas reaccionantes y la de S_{MeOH} al emplear la mezcla **M2** fue de $\pm 2\%$, mientras que cuando se utilizó la **M1** los valores calculados de S_{MeOH} presentan un error de $\pm 7\%$, debido a la dificultad para evaluar con precisión la composición de CO a la salida del reactor.

En la Tabla III.3 se presentan los valores de equilibrio termodinámico correspondientes a las mezclas reaccionantes empleadas para las condiciones operativas analizadas en este estudio. Por su parte, en la Tabla III.4 se muestran los resultados de conversión, actividad y selectividad para todos los catalizadores evaluados. Como puede observarse, en la mayoría de los casos las conversiones alcanzadas con los diferentes catalizadores son inferiores al 5% de la conversión de equilibrio termodinámico, por lo que es válida la suposición de conversión diferencial.

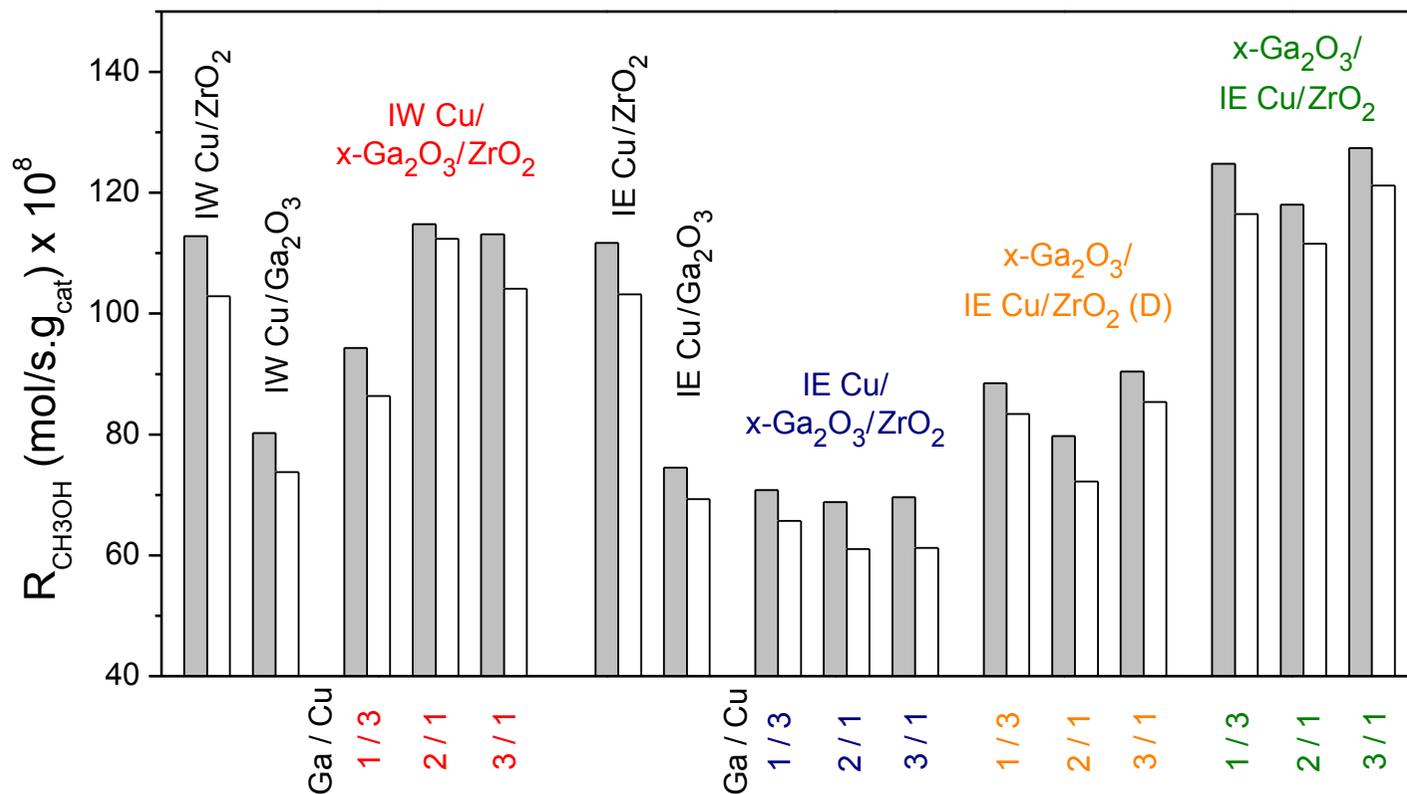


Figura III.1: Actividad a metanol ($R_{\text{CH}_3\text{OH}}$) de los catalizadores de la primera serie de preparaciones, evaluados a:

$P = 3 \text{ MPa}$; $T = 523 \text{ K}$; $\text{GSHV} = 20000 \text{ h}^{-1}$.

Barras grises: **M1** ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO} = 75/22/3$); tiempo de reacción = 20 h.

Barras blancas: **M2** ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{He} = 75/22/3$); tiempo de reacción = 4 h.

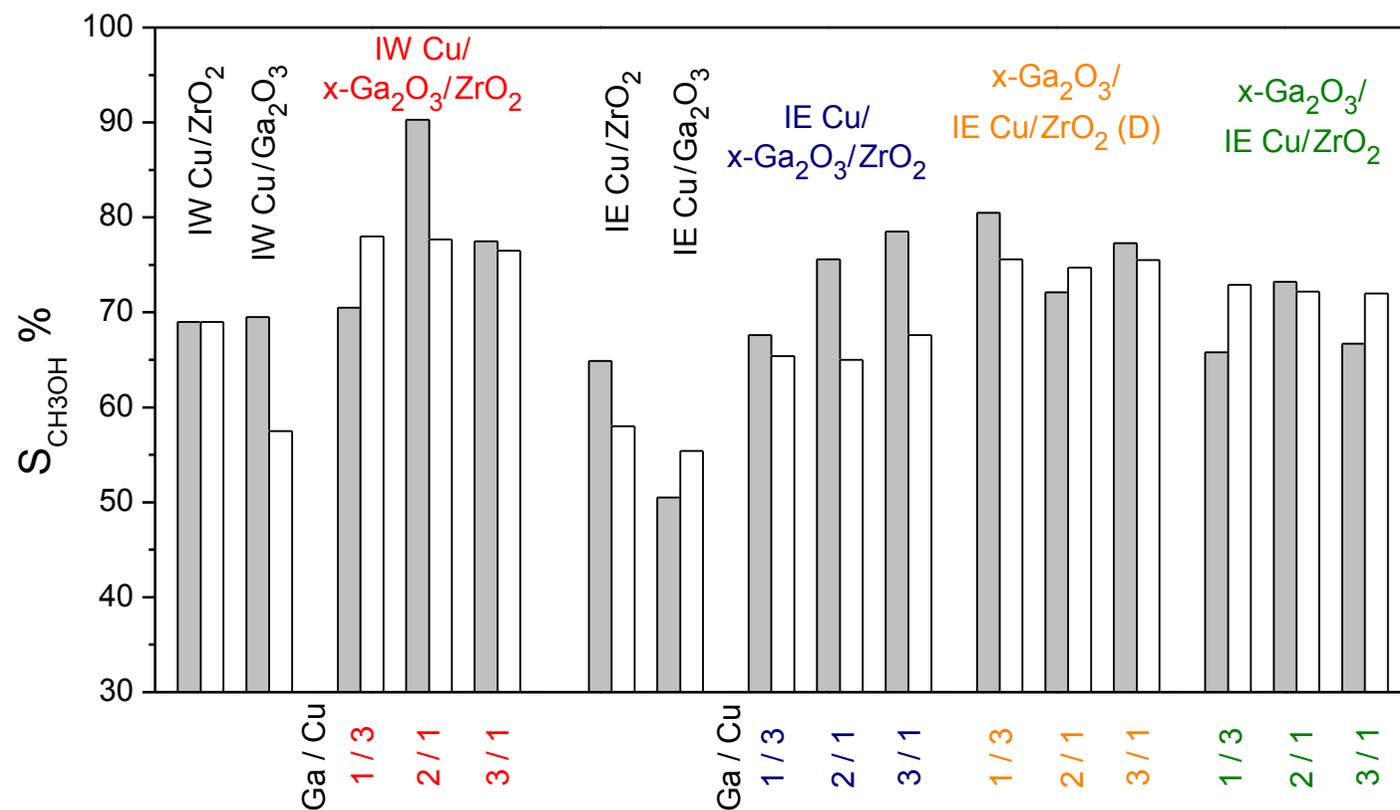


Figura III.2: Selectividad porcentual a metanol (S_{MeOH} %) de los catalizadores de primera serie, evaluados a:

$P = 3 \text{ MPa}$; $T = 523 \text{ K}$; $\text{GSHV} = 20000 \text{ h}^{-1}$.

Barras grises: **M1** ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO} = 75/22/3$); tiempo de reacción = 20 h.

Barras blancas: **M2** ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{He} = 75/22/3$); tiempo de reacción = 4 h.

Tabla III.3: Composición de las mezclas de reacción, conversión de CO₂, y selectividad a CH₃OH, en equilibrio termodinámico (T = 523 K; P = 3 MPa).

	Mezcla de reacción	
	M1: H ₂ /CO ₂ /CO = 75/22/3	M2: H ₂ /CO ₂ /He = 75/22/3
(y _{H₂} %) _{EQ}	68.8	68.2
(y _{CO₂} %) _{EQ}	19.4	17.8
(y _{CO} %) _{EQ}	3.7	2.7
(y _{CH₃OH} %) _{EQ}	3.8	2.7
(y _{H₂O} %) _{EQ}	4.3	5.4
(X _{CO₂} %) _{EQ}	18.2	23.3
(S _{CH₃OH} %) _{EQ}	88.9	50.4
(X _C %) _{EQ} ^a	14.3	23.3

^a Conversión de carbón.

Tabla III.4: Conversión de CO₂ y selectividad a CH₃OH de la primer serie de catalizadores de Cu-Ga-Zr (P = 3 MPa; T = 523 K; GHSV = 20000 h⁻¹).

Catalizador	Mezcla de reacción			
	M1: H ₂ /CO ₂ /CO = 75/22/3 (1)		M2: H ₂ /CO ₂ /He = 75/22/3 (2)	
	X _{CO2} %	S _{CH3OH} % (3)	X _{CO2} %	S _{CH3OH} % (4)
IW Cu/ZrO ₂	1.1	69.0	1.0	69.0
IW Cu/Ga ₂ O ₃	0.9	69.5 ^a	1.1	57.5 ^b
IW Cu/1-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	0.81	70.5	0.7	78.0
IW Cu/6-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	0.84	90.3	0.96	77.7
IW Cu/9-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	0.98	77.5	0.94	76.5
IE Cu/ZrO ₂	1.1	64.9	1.2	58.0
IE Cu/Ga ₂ O ₃	1.17	50.5 ^c	1.0	55.4 ^d
IE Cu/1-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	0.68	67.8	0.67	65.4
IE Cu/6-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	0.65	75.6	0.69	65.0
IE Cu/9-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	0.59	78.5	0.63	67.6
1-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂ (D)	0.72	80.5	0.75	75.6
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂ (D)	0.73	72.1	0.66	74.7
9-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂ (D)	0.77	77.3	0.78	75.5
1-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	1.33	65.8	1.14	72.9
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	1.07	73.2	1.05	72.2
9-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	1.28	66.7	1.16	72.0

^a S_{CH3OH} = 56.5 %; S_{DME} = 13 %

^b S_{CH3OH} = 46.5 %; S_{DME} = 11 %

^c S_{CH3OH} = 41 %; S_{DME} = 9.5 %

^d S_{CH3OH} = 44.7 %; S_{DME} = 10.7 %

(1) Luego de 20 h en línea.

(2) Luego de 4 h en línea.

(3) Precisión de los valores calculados = ± 7%

(4) Precisión de los valores calculados = ± 2%

Comparación entre los diferentes catalizadores

- *Cobre adicionado por impregnación*

De acuerdo a lo observado en las Figs. III.1 y 2, el catalizador de mejor desempeño, entre los preparados por impregnación, es el que tiene un 6% p/p de galia [IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂]. Al compararlo con el material sin galio [IW Cu/ZrO₂] se observa que el primero es ligeramente más activo y considerablemente más selectivo a metanol, tanto en presencia como en ausencia de CO en la alimentación. Por su parte, el catalizador binario IW Cu/Ga₂O₃ mostró un pobre desempeño: tanto la R_{MeOH} como la S_{MeOH} de los catalizadores ternarios Cu-Ga-Zr son muy superiores. Estas observaciones indican la necesidad de contar con ambos óxidos como 'soporte' del metal en un mismo material.

Se evidenció, además, que un aumento de la carga de Ga₂O₃ de un 6 a un 9 % p/p no aportaba mejorías en la actividad y selectividad a metanol, pero esto puede estar asociado a la baja superficie específica de la circonia sintetizada, por lo que es esperable entonces que exista una potencial mejora de la performance catalítica al optimizarse las preparaciones.

- *Cobre adicionado por intercambio iónico*

La actividad relativa de los catalizadores binarios, Cu/ZrO₂ y Cu/Ga₂O₃, claramente indica que la circonia como soporte nos permite obtener catalizadores más activos (Fig. III.1), situación similar a la observada con los catalizadores en los que el Cu se depositó por impregnación. El pobre desempeño de los catalizadores soportados en galio [IE Cu/Ga₂O₃ y IW Cu/Ga₂O₃] puede deberse a la fuerte interacción entre cobre y galio (formación de una espinela CuGa₂O₄, identificada por XPS [34]) con la consecuente disminución del cobre superficial libre para reaccionar. Luego, la circonia emerge como el soporte a elegir frente a la galia.

Comparando los resultados de actividad catalítica para los materiales preparados por intercambio iónico (IE) de Cu sobre la superficie de los óxidos se

puede observar que aumentar la carga de galia (1 a 9 % p/p) en materiales del mismo grupo -es decir sin importar si el cobre se adiciona antes o después del galio, o si los materiales fueron secados o calcinados luego del intercambio iónico del cobre- no mejora sustancialmente la actividad *dentro de cada grupo* (Fig. III.1). Esto es una clara diferencia respecto de lo observado con los materiales en los que el cobre fue incorporado por impregnación.

Al analizar las selectividades obtenidas con la mezcla ternaria que contiene CO (**M1**) se aprecia que la $S_{\text{MeOH}}\%$ de los catalizadores preparados con diferentes porcentajes de galia es muy sensible a esta variable, mientras que al emplearse la mezcla reaccionante sin CO (**M2**) la selectividad es prácticamente indiferente a la carga de galio incorporada. Estas tendencias respecto de la selectividad fueron similares tanto para los materiales en los que el cobre se adicionó por impregnación como por intercambio iónico y podrían estar indicando que la ruta de síntesis de metanol vía R_3 requiere de una cantidad óptima de galia sobre la superficie. No obstante, comparando con los catalizadores binarios Cu/ZrO₂ o Cu/Ga₂O₃, las $S_{\text{MeOH}}\%$ para todos los catalizadores ternarios fueron siempre superiores, usando cualquiera de las mezclas, **M1** o **M2**.

Debe hacerse notar que los materiales en los que el cobre se adicionó por IE sobre los óxidos mixtos [IE Cu/x-Ga₂O₃/ZrO₂] presentaron actividades sustancialmente inferiores respecto del catalizador binario IE Cu/ZrO₂, si bien la selectividad a metanol de los materiales ternarios fue superior. Estas actividades observadas son similares –o incluso levemente inferiores- a las del catalizador de IE Cu/Ga₂O₃, lo cual indicaría la posibilidad de que el cobre intercambiado ‘se sitúe’ preferentemente sobre sitios disponibles del galio (en soportes Ga₂O₃/ZrO₂).

Con respecto a la serie de preparaciones en donde el galio se impregnó sobre el material de Cu/ZrO₂ secado [x-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D)] las actividades a metanol (70 a 90×10^{-8} mol/s.g cat) resultaron superiores a la serie adonde se incorporó el cobre sobre el composite galia-circonia [IE Cu/x-Ga₂O₃/ZrO₂], pero fueron todavía

inferiores a las del catalizador binario IE Cu/ZrO₂. No obstante esto, las selectividades a metanol superaron el 70 % en todos los casos, cualquiera fuese la mezcla reactiva utilizada (**M1** o **M2**).

En cuanto a los catalizadores de la última serie, adonde la galia fuera adicionada sobre el material de Cu/ZrO₂ seco y calcinado [x-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂] cabe señalar que todos ellos presentaron las actividades más altas del conjunto de catalizadores estudiados (110-130 × 10⁻⁸ mol/s.g cat), con selectividades a metanol cercanas al 70 %. Esta observación condujo a seleccionar este tipo de preparación de catalizadores ternarios Cu-Ga-Zr y centrar la atención en la dosis de galio a agregar para maximizar el desempeño de los catalizadores.

- *Estabilidad de los diferentes catalizadores*

En la Fig. III.3 se observa la conversión de CO₂ (X_{CO₂}%) con respecto al tiempo, cuando se utilizó la mezcla reaccionante con CO (**M1**), para dos de los catalizadores preparados adicionando el metal por intercambio iónico: cobre/circonia (IE Cu/ZrO₂) y galia/cobre-circonia [1-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂]. Fácilmente se evidencia que la estabilidad bajo reacción del catalizador ternario que contiene óxido de galio es superior que la del catalizador de cobre soportado sobre la circonia solamente.

El grado de desactivación (medido por el decaimiento en la conversión de CO₂) fue de aproximadamente 30% para ambos catalizadores de Cu-circonia (IW y IE) y de alrededor del 12% -en promedio- para los materiales de Cu-galia. Los catalizadores más estables fueron los preparados por IE del cobre sobre ZrO₂ y luego secados/calcinados antes de la impregnación final con nitrato de galio [x-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂], en los que las conversiones fueron aproximadamente constantes a lo largo del tiempo. Para el resto de los catalizadores ternarios con diferentes porcentajes de galio las desactivaciones estuvieron entre 10 y 20 % al cabo de 20 h de operación continua.

Finalmente, cabe destacar que los valores de selectividad porcentual a metanol se mantuvieron aproximadamente constantes a lo largo del tiempo de reacción para todos los catalizadores. Más aún, para la serie de catalizadores $x\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu/ZrO}_2$ (D) la selectividad mejoró con el tiempo, incrementándose entre un 2.5 y un 7 % luego de 20 h en línea. Para los materiales de cobre soportado sobre óxido de galio puro [IW Cu/Ga₂O₃ y IE Cu/Ga₂O₃] las selectividades también aumentaron (aprox. 6%). Estas observaciones indicarían que la cupla Cu(ox)/Cu⁰ está cambiando con el tiempo en este catalizador, pudiéndose atribuir este hecho al efecto promotor del galio [35].

En el Anexo C se muestra el desempeño del mejor catalizador de la primer serie [6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂], evaluado bajo diferentes condiciones operativas (distintas presiones, temperaturas, tiempos de residencia y composiciones), puesto en línea durante aproximadamente 200 h. Cabe destacar que este catalizador, luego de alcanzar una aparente estabilidad, no mostró luego variaciones significativas en su actividad (desde luego, para la misma condición operativa). En consecuencia, este 'protocolo' de acondicionamiento fue utilizado de aquí en más para estudiar los catalizadores de Cu-Ga-Zr sintetizados.

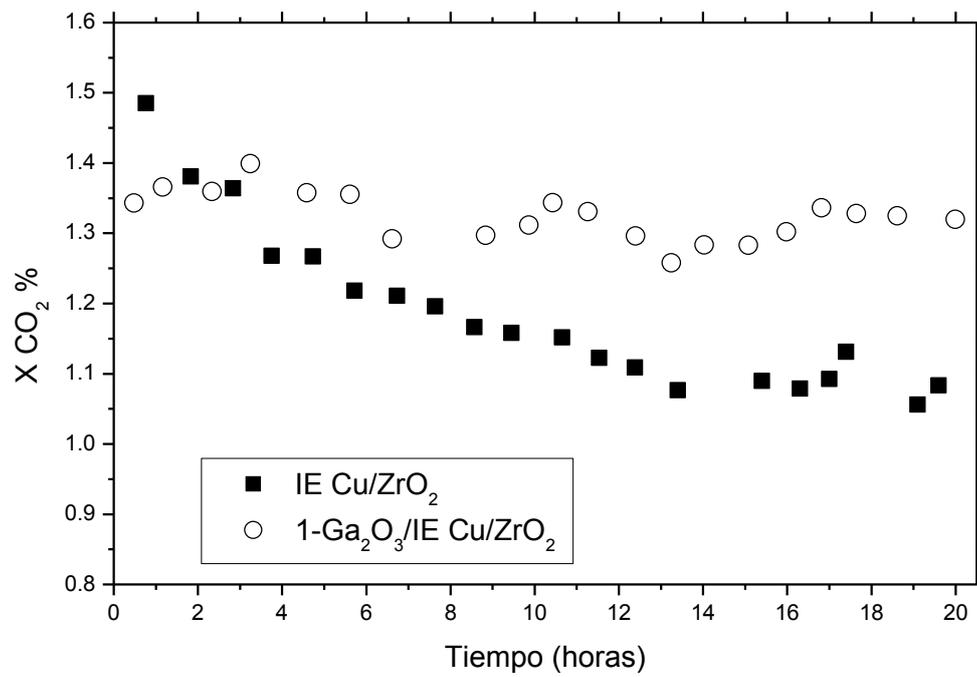


Figura III.3: Conversión porcentual de CO₂ (X_{CO₂}%) vs. tiempo de operación para los catalizadores IE Cu/ZrO₂ y 1-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂.

P = 3 MPa; T = 523 K; GSHV = 20000 h⁻¹; M1 (H₂/CO₂/CO = 75/22/3).

III.3.2 Screening segunda serie

- Impacto de la carga de galio en la selectividad a metanol

Los catalizadores de la segunda serie, preparados de acuerdo al protocolo %p/p- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu/ZrO}_2$, se testearon catalíticamente a 3 MPa, 523 K y con una mezcla de alimentación **M2** ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{He} = 75/22/3$) durante 30 horas consecutivas en línea: ‘condición a’ ($\text{GSHV} = 20000 \text{ h}^{-1}$), 8 h; ‘condición b’ ($\text{GSHV} = 10000 \text{ h}^{-1}$), 4 h, ‘condición c’ ($\text{GSHV} = 0 \text{ h}^{-1}$), 10 h y, finalmente, ‘condición a’ por segunda vez, durante 8 h. La Tabla III.5 muestra el desempeño (conversión de CO_2 , actividad y selectividad) de estos catalizadores para diferentes velocidades espaciales (ver tabla al final de la sección III.2.2), entre las que se incluyó un período de varias horas en condiciones estáticas de modo de exponer a cada catalizador a los mayores valores de conversión obtenibles para dicha condición experimental (i.e., exposición a mezclas en equilibrio termodinámico).

Luego de las primeras 8 h a la máxima velocidad espacial utilizada (‘condición a’), los cuatro catalizadores presentaron actividades similares a metanol ($R_{\text{CH}_3\text{OH}}$). Sin embargo, sus selectividades a metanol ($S_{\text{CH}_3\text{OH}}$) fueron substancialmente diferentes. Por lo tanto, en las siguientes 4 h bajo flujo, la velocidad espacial empleada con cada catalizador ternario fue ajustada (‘condición b’) de modo de obtener valores de selectividad a metanol bajo condiciones de isoconversión ($X_{\text{CO}_2} \sim 1.8 \%$). Como se muestra en la Figura III.4, la selectividad a metanol (o el rendimiento a dicho producto bajo condiciones de isoconversión) aumenta para mayor carga de galia (mayor relación atómica Ga/Cu). Estas observaciones nos indican que la progresiva adición de galio –para una misma preparación- si bien no produce una mejora sustantiva en la actividad de estos catalizadores ternarios Cu-Ga-Zr, sí mejora la selectividad a metanol.

Tabla III.5: Conversión de CO₂, actividad y selectividad a CH₃OH de la segunda serie de catalizadores de Cu-Ga-Zr (P = 3 MPa; T = 523 K; H₂/CO₂/He = 75/22/3).

Catalizador ^a	Condición	GHSV (h ⁻¹)	X _{CO2} %	S _{MeOH} %	R _{MeOH} ^b
IE Cu/ZrO ₂	a	20000	1.8	51	131
	b	10200	2.9	45	94
	c	0	-	-	-
	a	20000	1.3	58	108
0.96-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂ (Ga/Cu = 1/4)	a	20000	1.55	63	137
	b	18000	1.7	62	130
	c	0	-	-	-
	a	20000	1.1	64	100
3.8-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂ (Ga/Cu = 1/1)	a	20000	1.4	70	135
	b	13300	1.8	69	113
	c	0	-	-	-
	a	20000	1.0	73	100
7.7-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂ (Ga/Cu = 2/1)	a	20000	1.3	74	141
	b	12000	1.85	70	110
	c	0	-	-	-
	a	20000	0.9	72	98

^a Carga de cobre: 2.6 %p/p. Superficie específica del soporte circonia: S_g = 35 m²/g.

^b R_{MeOH} [=] (mol/s.g cat) × 10⁻⁸.

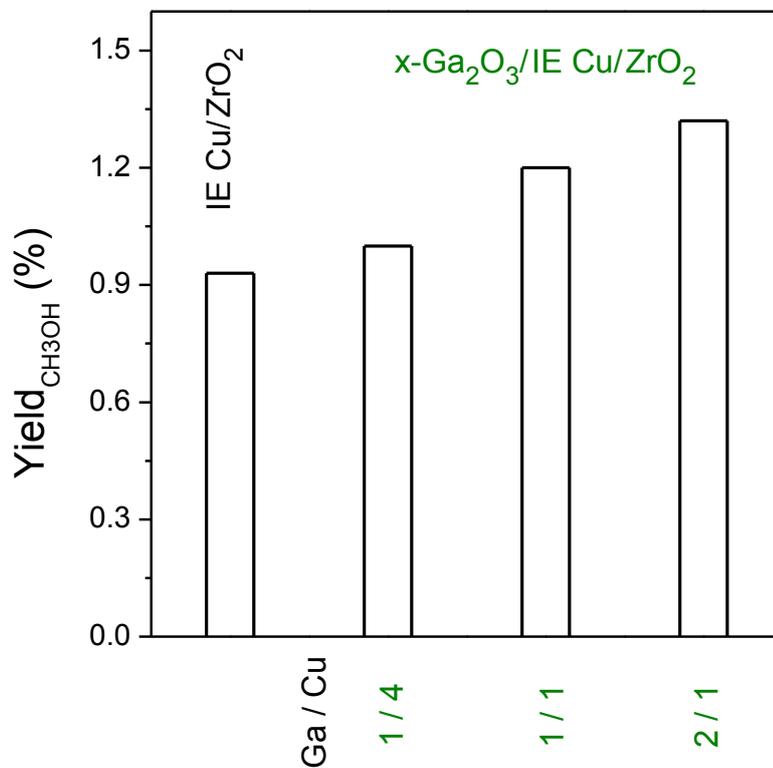


Figura III.4: Rendimiento a metanol ($Y_{\text{CH}_3\text{OH}}$ %) del catalizador binario IE Cu/ZrO₂ y de los catalizadores ternarios de la segunda serie, evaluados en condiciones de isoconversión ($X_{\text{CO}_2} = 1.8$ %).

P = 3 MPa; T = 523 K; H₂/CO₂/He = 75/22/3; GHSV: variable.

- *Estabilidad de los catalizadores*

En la Figura III.5 a y b se observan las conversiones de CO_2 (X_{CO_2} %) en dos de los catalizadores de esta serie, IE Cu/ZrO_2 y 3.8- Ga_2O_3 /IE Cu/ZrO_2 , usando la mezcla de reacción **M2** ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{He}$) a 3 MPa y 523 K, con GHSV = 20000 h^{-1} ('condición a', ver tabla al final de la sección III.2.2). Es evidente que la estabilidad del catalizador que contiene galio es superior a la del catalizador binario. Los otros catalizadores ternarios se comportaron de la misma manera. Estas observaciones están de acuerdo con observaciones de Toyir et al. [35], quienes reportaron que los catalizadores de Cu-Zn-Ga/SiO_2 son más estables comparados con aquellos similares pero sin galio: Cu-Zn/SiO_2 .

Las Figs. III.5 a y b también muestran las X_{CO_2} % cuando los catalizadores fueron expuestos a una condición de 'simulación parada de planta' discontinuando el flujo de la mezcla de reacción por varias horas (permitiendo que la mezcla de reacción alcance el equilibrio termodinámico) y luego restableciendo el flujo de gases. Luego de la exposición a una alta concentración de los productos de reacción (en particular agua, ver Tabla III.3) la conversión de CO_2 fue afectada, en ambos casos. El catalizador ternario, aunque es menos activo, mostró un desempeño estable pero no así el catalizador binario IE Cu/ZrO_2 , cuya actividad decreció de manera continua, indicando esto nuevamente una ventaja en la adición de galio.

En el mismo sentido, en un estudio reciente de Schüth y colaboradores [36] con un amplio conjunto de catalizadores de $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ para sintetizar metanol, se destaca que: (i) la adición de Al^{3+} ayuda a incrementar la superficie específica de los catalizadores y la dispersión de cobre; y además (ii) reduce el sinterizado del metal bajo condiciones de reacción. Este último aspecto, que está de acuerdo con las observaciones de Kurtz et al. [37], parece tener estrecha semejanza con nuestros hallazgos, al apreciarse mayor estabilidad cada vez que la galia está presente.

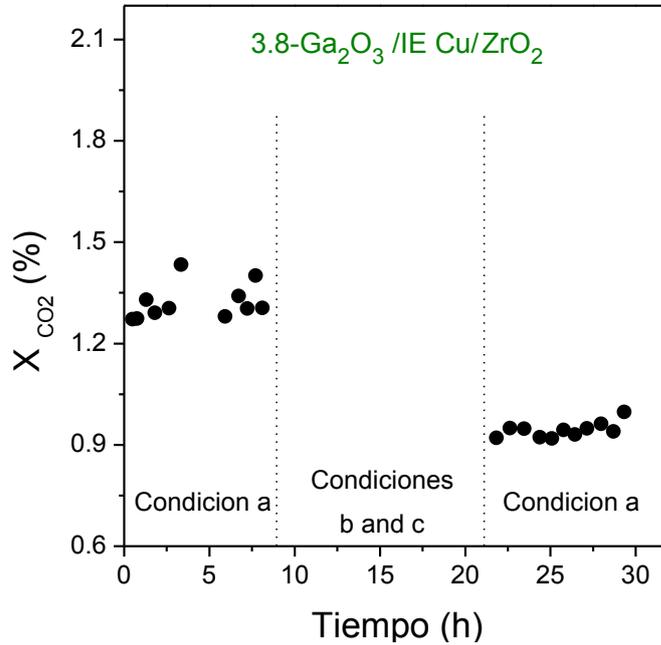
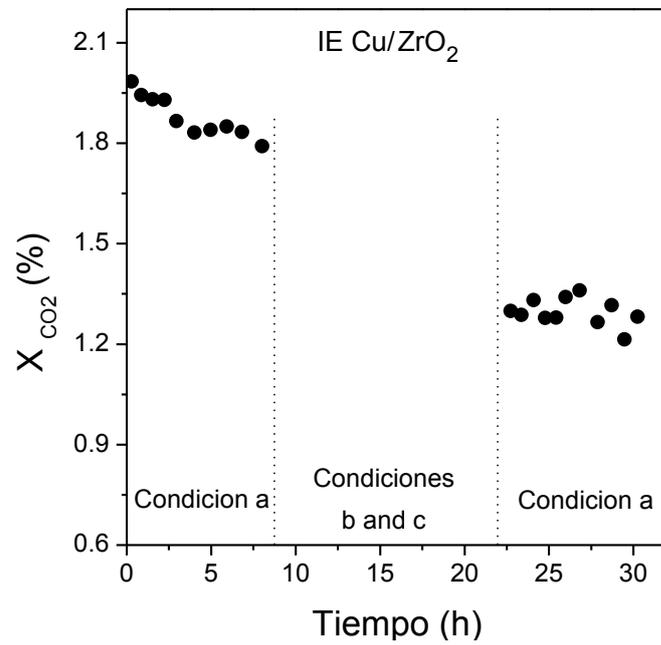


Figure III.5: Conversión porcentual de CO₂ (X_{CO₂}%) vs. tiempo de reacción para: (a) IE Cu/ZrO₂ y (b) 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂. P = 3 MPa; T = 523 K; mezcla **M2** (H₂/CO₂/He = 75/22/3). Condición operativa a: GHSV = 20000 h⁻¹.

III.4 Conclusiones

Los catalizadores Cu-GaOx/ZrO₂ muestran buen desempeño en la síntesis de metanol a partir de mezclas ternarias H₂/CO₂/CO como las que se encontrarían en módulos de captura de CO₂ con reciclo de gases no condensables. Algunos de ellos son más activos y selectivos a metanol que sus homólogos binarios Cu/ZrO₂ o Cu/Ga₂O₃. Así como las preparaciones altamente selectivas y estables necesitan de los tres componentes (Cu-Ga-Zr), para obtener materiales activos la circonia debe ser el soporte base. El mejor desempeño se logra cuando la galia es agregada al precursor seco y calcinado, donde el cobre se incorpora previamente por intercambio iónico a la circonia. Las altas relaciones Ga/Cu no permiten una mejora sustantiva en la actividad a metanol pero posibilitan obtener mejores rendimientos, dado que la selectividad aumenta con el incremento de la relación atómica galio/cobre.

Bajo similares condiciones de reacción los catalizadores comerciales Cu/ZnO/Al₂O₃ (~ 45 %p/p Cu) son el doble de activos (300 g CH₃OH/kg cat.h [35]) en comparación con el mejor catalizador de nuestra primera serie [6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂]. Sin embargo, por masa de cobre esta última preparación resultó ser 22 veces más activa que el catalizador comercial. Estos resultados, junto con la buena selectividad y estabilidad alcanzada con los catalizadores de Cu-GaOx/ZrO₂, permiten postular a estos novedosos materiales como posibles alternativas a los catalizadores comerciales convencionales para la síntesis de metanol a partir de CO₂.

III.5 Referencias

- [1] J. Wu, M. Saito, M. Takeuchi, T. Watanabe, The stability of Cu/ZnO-based catalysts in methanol synthesis from a CO₂-rich feed and from a CO-rich feed, *Appl. Catal. A: Gen.* 218 (2001) 235-240.
- [2] F. Marschner, F.W. Moeller, Methanol synthesis, *Appl. Ind. Catal.* 2 (1983) 215- 243.
- [3] M.D. Rhodes, A.T. Bell, The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H₂ over Cu/ZrO₂ catalysts Part I. Steady-state studies, *J. Catal.* 233 (2005) 198-209.
- [4] G.C. Chinchén, P.J. Denny, J.R. Jennings, M.S. Spencer, K.C. Waugh, Review: Synthesis of methanol. Part 1: Catalysts and kinetics, *Appl. Catal.* 36 (1988) 1-65.
- [5] A.L. Bonivardi, D.L. Chiavassa, C.A. Querini, M.A. Baltanás, Enhancement of the catalytic performance to methanol synthesis from CO₂/H₂ by gallium addition to palladium/silica catalysts, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 3747-3752.
- [6] D.L. Chiavassa, J. Barrandeguy, A.L. Bonivardi, M.A. Baltanás, Methanol synthesis from CO₂/H₂ using Ga₂O₃-Pd/silica catalysts: Impact of reaction products, *Catal. Today* 133-135 (2008) 780-786.
- [7] J. Wambach, A. Baiker, A. Wokaun, CO₂ hydrogenation over metal/zirconia catalysts, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 5071-5080.
- [8] Y. Sun, P.A. Sermon, Carbon monoxide hydrogenation over ZrO₂ and Cu/ZrO₂, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 16 (1993) 1242-1244.
- [9] I.A. Fisher, H.Ch. Woo, A.T. Bell, Effects of zirconia promotion on the activity of Cu/SiO₂ for methanol synthesis from CO/H₂ and CO₂/H₂, *Catal. Lett.* 44 (1997) 11-17.

- [10] H.-D. Zhuang, S.-F. Bai, X.-M. Liu, Z.-F. Yan, Structure and performance of Cu/ZrO₂ catalyst for the synthesis of methanol from CO₂ hydrogenation, *J. Fuel Chem. Technol.* 38 (4) (2010) 462-467.
- [11] J. Weigel, R.A. Koeppl, A. Baiker, A. Wokaun, Surface species in CO and CO₂ hydrogenation over copper/zirconia: On the methanol synthesis mechanism, *Langmuir* 12 (1996) 5319-5329.
- [12] E.E. Ortelli, J.M. Weigel, A. Wokaun, Methanol synthesis pathway over Cu/ZrO₂ catalysts: a time-resolved DRIFT ¹³C-labelling experiment, *Catal. Lett.* 54 (1998) 41-48.
- [13] T. Fujitani, M. Saito, Y. Kanai, T. Watanabe, J. Nakamura, T. Uchijima, Development of an active Ga₂O₃ supported palladium catalyst for the synthesis of methanol from carbon dioxide and hydrogen, *Appl. Catal. A: Gen.* 125 (L) (1995) 199-202.
- [14] J. Sloczynski, R. Grabowski, P. Olszewski, A. Kozłowska, J. Stoch, M. Lachowska, J. Skrzypek, Effect of metal oxide additives on the activity and stability of Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts in the synthesis of methanol from CO₂ and H₂, *Appl. Catal. A: Gen.* 310 (2006) 127-137.
- [15] M. Saito, T. Fujitani, M. Takeuchi, T. Watanabe, Development of copper/zinc oxide-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen, *Appl. Catal. A: Gen.* 138 (1996) 311-318.
- [16] S.-H. Kang, J.W. Bae, P.S. Sai Prasad, J.-H. Oh, K.-W. Jun, S.-L. Song, K.-S. Min, Influence of Ga addition on the methanol synthesis activity of Cu/ZnO catalyst in the presence and absence of alumina, *J. Ind. Eng. Chem.* 15 (2009) 665-669.
- [17] T. Inui, H. Hara, T. Takeguchi, J.-B. Kim, Structure and function of Cu-based composite catalysts for highly effective synthesis of methanol by hydrogenation of CO₂ and CO, *Catal. Today* 36 (1997) 25-32.

- [18] T. Inui, Highly effective conversion of carbon dioxide to valuable compounds on composite catalysts, *Catal. Today* 29 (1996) 329-337.
- [19] J. Słoczynski, R. Grabowski, A. Kozłowska, P. Olszewski, J. Stoch, J. Skrzypek, M. Lachowska, Catalytic activity of the $M/(3ZnO.ZrO_2)$ system ($M = Cu, Ag, Au$) in the hydrogenation of CO_2 to methanol, *Appl. Catal. A: Gen.* 278 (2004) 11–23.
- [20] K. Klier, Methanol synthesis, *Adv. Catal.* 31 (1982) 243-313.
- [21] G. Liu, D. Willcox, M. Garland, H.H. Kung, The role of CO_2 in methanol synthesis on Cu-Zn oxide: An isotope labeling study, *J. Catal.* 96 (1985) 251-260.
- [22] M. Shimokawabe, H. Asakawa, N. Takezawa, Characterization of copper/zirconia catalysts prepared by an impregnation method, *Appl. Catal.* 59 (1990) 45-58.
- [23] R.A. Koeppel, A. Baiker, A. Wokaun, Copper/zirconia catalysts for the synthesis of methanol from carbon dioxide: Influence of preparation variables on structural and catalytic properties of catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 84 (1) (1992) 77-102.
- [24] K.T. Jung, A.T. Bell, Effects of zirconia phase on the synthesis of methanol over zirconia-supported copper, *Catal. Lett.* 80 (1-2) (2002) 63-68.
- [25] M.D. Rhodes, K.A. Pokrovski, A.T. Bell, The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H_2 over Cu/ ZrO_2 catalysts. Part II. Transient-response infrared studies, *J. Catal.* 233 (2005) 210-220.
- [26] J. Liu, J. Shi, D. He, Q. Zhang, X. Wu, Y. Liang, Q. Zhu, Surface active structure of ultra-fine Cu/ ZrO_2 catalysts used for the $CO_2 + H_2$ to methanol reaction, *Appl. Catal. A: Gen.* 218 (2001) 113-119.
- [27] X.-M. Liu, Z.-F. Yan, G.Q. Lu, Role of nanosized zirconia on the properties of Cu/ Ga_2O_3/ZrO_2 catalyst for methanol synthesis, *Chin. J. Chem.* 24 (2) (2006) 172-176.

- [28] P.B. Sanguineti, M.A. Baltanás, K. Sapag y A.L. Bonivardi, Preparación y Caracterización de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ como Soporte de Catalizadores para la Hidrogenación Selectiva de CO_2 y CO a Metanol, *Actas del XXII Congr. Iberoam. de Catálisis*, Con-Cón/Viña del Mar (Chile), SR-P-19 CD-rom (2010).
- [29] G. C. Chinchén, C. M. Hay, H. D. Vandervell, K. C. Waugh, The measurement of copper surface areas by reactive frontal chromatography, *J. Catal.* 103 (1987) 79-86.
- [30] R.X. Zhou, T.M. Yu, X.Y. Jiang, F. Chen, X.M. Zheng, Temperature-programmed reduction and temperature-programmed desorption studies of CuO/ZrO_2 catalysts, *Appl. Surf. Sci.* 148 (1999) 263-270.
- [31] S. Esposito, M. Turco, G. Bagnasco, C. Cammarano, P. Pernice, A. Aronne, Highly dispersed sol-gel synthesized Cu-ZrO_2 materials as catalysts for oxidative steam reforming of methanol, *Appl. Catal. A: Gen.* 372 (2010) 48-57.
- [32] F. Pontzen, W. Liebner, V. Gronemann, M. Rothaemel, B. Ahlers, CO_2 -based methanol and DME – Efficient technologies for industrial scale production, *Catal. Today* 171 (2011) 242-250.
- [33] D.E. Mears, Test of transport limitations in experimental catalytic reactors, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 10 (1971) 541-547.
- [34] P.B. Sanguineti, M.A. Baltanás y A.L. Bonivardi, Aspectos Relevantes de la Caracterización de Catalizadores $\text{Cu-Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ para la Reacción de Síntesis de Metanol, XXIII Congreso Iberoamericano de Catalisis (XXIII CICAT), Santa Fe (Arg.), setiembre 1-6, 2012, CD-rom.
- [35] J. Toyir, P. Ramírez de la Piscina, J.L.G. Fierro, N. Homs, Catalytic performance for CO_2 conversion to methanol of gallium-promoted copper-based catalysts: influence of metallic precursors, *Appl. Catal.* 34 (2001) 255-266.

- [36] C. Baltes, S. Vukojević, F. Schüth, Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis, *J. Catal.* 258 (2008) 334-344.
- [37] M. Kurtz, H. Wilmer, T. Genger, O. hinrichsen, M. Muhler, Deactivation of supported copper catalysts for methanol synthesis, *Cat. Let.* 86 (1-3) (2003) 77-80.

Capítulo IV

Diseño de un
microrreactor batch tipo Carberry
para la obtención de
velocidades de reacción

IV.1 Introducción

Como se hiciera notar anteriormente, la recuperación de CO₂ utilizando módulos de síntesis de metanol con reciclo de gases incondensables es realizable en términos prácticos si se cuenta con un sistema catalítico que, junto con otras características asociadas a la estabilidad y resistencia al envenenamiento, sea altamente activo. En este contexto, existen nuevas formulaciones basadas en cobre, galio y zirconio que muestran alta selectividad y buena estabilidad en la síntesis de metanol. Además, son sistemas adaptables a las dos fuentes de carbón que se utilizan en la síntesis (CO₂ y CO), siendo ésta una propiedad fundamental dado que en los módulos de recuperación de CO₂ con reciclo de gases incondensables la mezcla de reacción es necesariamente ternaria (H₂/CO₂/CO). Si bien la actividad específica (por masa de catalizador) de estos materiales novedosos no es tan elevada como la de los catalizadores comerciales, muestran un potencial interesante como para que se los continúen mejorando y puedan llegar a ser considerados una alternativa viable para los módulos de captura.

Teniendo en cuenta este objetivo el resto de esta tesis se centra en la comprensión de aspectos relacionados con la reactividad de estos sistemas catalíticos basados en Cu-Ga-Zr. En particular, se pretende encontrar respuestas a interrogantes tales como los siguientes:

- ¿Está limitada la capacidad hidrogenante de los catalizadores de Cu-Ga-Zr? Es sabida la importancia del spillover de hidrógeno en la síntesis de metanol a partir de CO y CO₂ en catalizadores de metales soportados. Estudios previos de la síntesis con catalizadores tales como Cu/ZrO₂/SiO₂ y Cu/ZrO₂ demuestran que el metal y el soporte desempeñan funciones diferentes (y complementarias) durante la síntesis a partir de cualquiera de las dos fuentes de carbón [1]. Así, el CO o el CO₂ se adsorben en la superficie de ZrO₂ a través de la reacción con los grupos Zr-OH para producir formiatos o bicarbonatos que luego experimentan hidrogenaciones subsiguientes, para producir finalmente metanol. El hidrógeno atómico necesario

para este proceso es suministrado por adsorción disociativa del hidrógeno molecular sobre el Cu, seguido por spillover de este hidrógeno atómico hacia el ZrO_2 . Entonces, dado que la dinámica del transporte de hidrógeno involucra un conjunto de etapas fundamentales en la síntesis de metanol, es importante establecer si la provisión de hidrógeno es la etapa controlante en la síntesis de metanol utilizando estos catalizadores de Cu-Ga-Zr. Si tal fuera el caso, se podría obtener una mejora en el desempeño de estos catalizadores por vía del incremento de la carga y/o la dispersión metálica de los mismos.

- ¿Es la reacción de gas de agua (y su reversa) una reacción 'instantánea', es decir en equilibrio químico, en estos sistemas catalíticos? En el Capítulo III se determinaron las velocidades observables de reacción para la síntesis de metanol y para la reacción de gas de agua reversa. Tales determinaciones corresponden a velocidades de reacción obtenidas en estado estacionario, para bajos valores de conversión (pero no estrictamente iniciales) y, por ende, pueden diferir de las velocidades iniciales intrínsecas de reacción. Este hecho es notorio cuando las reacciones directa e inversa de una reacción reversible presentan velocidades elevadas, muy superiores a la velocidad de reacción neta (observable). En este caso, las selectividades observables difieren de las selectividades intrínsecas del catalizador, lo que no permite identificar de manera explícita los roles de cada componente del material en las diferentes reacciones que tienen lugar simultáneamente.

- ¿Se está produciendo metanol vía la reacción de síntesis seca? Nuevamente, dado que las velocidades de reacción determinadas en estado estacionario en condiciones de conversión diferencial no fueron iniciales, puede que el CO producido vía la reacción de gas de agua reversa se esté convirtiendo a metanol.

Estas preguntas, así como otras asociadas a reactividad y macro cinética, se pueden responder empleando reactivos marcados y herramientas propias de la ingeniería de las reacciones químicas. Conviene entonces hacer una revisión de los

trabajos relacionados con la síntesis de metanol realizados con isótopos, de la información obtenible mediante estas técnicas y de los distintos equipos/dispositivos allí utilizados con el objeto de seleccionar y diseñar un dispositivo propio que nos permita responder los interrogantes relacionados con la reactividad de los sistemas catalíticos analizados en esta tesis.

IV.2 Estudios con isótopos en la síntesis de metanol

Las reacciones químicas complejas, como es sabido, comprenden mecanismos de reacción que consisten en un conjunto de pasos o etapas elementales. El conocimiento de la velocidad de reacción de esos pasos elementales y la concentración de las especies intermediarias es esencial para el entendimiento del comportamiento catalítico intrínseco. Mientras que los estudios cinéticos de velocidades de reacción global se reconocen como una herramienta fundamental para la evaluación del desempeño práctico de los catalizadores, dichos estudios no son aplicables para obtener información fundamental relacionada a mecanismos de reacción. En cambio, se sabe que los experimentos que utilizan isótopos presentan un potencial para entender reacciones complejas en un nivel cercano al elemental y para determinar parámetros cinéticos de esos pasos elementales.

Así, los principales estudios realizados con reactivos marcados, en el área de catálisis, se conducen para la determinación de velocidades de intercambio, de adsorción, desorción y de pasos elementales de reacción, identificación de heterogeneidad y/o movilidad superficial y estudios de mecanismos de reacción [2,3,4]. En este contexto, los principales trabajos relacionados con la síntesis de metanol con diferentes catalizadores se podrían dividir en dos ramas:

- experimentos que se llevan a cabo en su totalidad con un reactivo marcado;
- experimentos en los que se produce la conmutación de un reactivo no marcado a su correspondiente isótopo.

En los primeros, la detección de los distintos productos de reacción, como así también el eventual efecto isotópico producido (como resultado del empleo de reactivos marcados) permiten realizar inferencias acerca del mecanismo de reacción. La principal desventaja de esta técnica es el alto consumo de reactivos marcados, con el consecuente alto costo del experimento.

En la segunda técnica mencionada, el estado transitorio producido por el intercambio de un reactivo permite realizar cuantificaciones relacionadas con la superficie activa del catalizador. En este caso, la principal dificultad de la técnica está asociada con los volúmenes muertos existentes en el reactor, lo que dificulta y a veces impide el cálculo matemático para la obtención de resultados útiles.

Estas dificultades se agravan cuando el experimento se debe llevar a cabo a presiones superiores a la atmosférica, como es el caso particular de la hidrogenación de óxidos de carbono para producir metanol (ya que como mínimo, la presión debe ser de 10 atm para obtener conversiones significativas). Quizás esta sea la principal razón por la que no abundan los trabajos de este tipo para el estudio de la reacción de síntesis de metanol.

Los principales grupos de investigación que utilizaron isótopos para la obtención del mecanismo de reacción y parámetros cinéticos de la reacción de síntesis de metanol son los siguientes:

Bell y colaboradores [5], quienes cuantificaron el efecto isotópico originado por el empleo de D_2 en lugar de H_2 utilizando catalizadores de Ru/SiO_2 y Ru/Al_2O_3 en un microrreactor, bajo condiciones diferenciales de reacción y en estado estacionario. Los experimentos fueron conducidos, luego de la reducción y estabilización de los materiales, a presiones de 0.1 y 1 MPa, temperaturas entre 473 y 523 K, con una relación de $H_2(D_2)/CO = 3$ y flujos de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ (NTP). Utilizaron cromatografía de gases (CG) para la cuantificación de los productos de reacción, asumiendo que las sensibilidades de los productos hidrogenados y deuterados son similares. Desde el punto de vista experimental, solo se destaca como desventaja el alto

consumo de deuterio para estas medidas en condiciones de estado estacionario. En cuanto al análisis de resultados, con el primero de los catalizadores observaron metano y acetaldehído como productos, obteniendo mayores velocidades de reacción al utilizar deuterio en lugar del hidrógeno. Este efecto isotópico inverso les permitió determinar (en base a un mecanismo de reacción propuesto en trabajos previos para esa síntesis y sobre ese mismo catalizador) el cubrimiento de la superficie de Ru/SiO₂ por parte de los principales reactivos/intermediarios de la reacción (θ_H , θ_{CO} , θ_{CH_3}). Con el catalizador de Ru/Al₂O₃ obtuvieron también un efecto isotópico inverso (mayor producción de CD₃OD con respecto a CH₃OH) lo que les permitió inferir que, en un mecanismo de reacción en el que el CO se hidrogena sucesivamente hasta metóxido y luego éste se elimina reductivamente, al menos una de las etapas de hidrogenación se encuentra en equilibrio y es reversible.

Klier y colaboradores [6], los que obtuvieron conversiones de estado estacionario con un reactor tubular de flujo pistón (en alta conversión), utilizando un catalizador de Cu/ZnO a 7.5 MPa y 493 K y con el empleo de isótopos. A la mezcla reactiva formada por CO e H₂ incorporaron, en un primer experimento, una mezcla líquida de H₂¹⁶O /H₂¹⁸O (50 g/kg_{cat.h}) antes de la zona de calentamiento del reactor. El producto fue recolectado y analizado mediante cromatografía de gases (CG) y espectrometría de masas (EM). La distribución del isótopo ¹⁸O contenido en el CH₃OH respecto de los demás compuestos les permitió establecer que el agua y/o el dióxido de carbono (por la reacción de gas de agua) formaban algún intermediario cinéticamente relevante para la incorporación de oxígeno en el metanol. De manera similar, en otro experimento, solo incorporaron D₂O (135 g/kg_{cat.h}) a la mezcla y, analizando la distribución del deuterio en el metanol con resonancia magnética nuclear (RMN), determinaron que el agua es una fuente de hidrógeno para el grupo metilo del metanol. En un tercer experimento con reactivos marcados, los autores analizaron reacciones de intercambio isotópico en un reactor

de vidrio, en modo batch y con reciclado interno. Con el mismo evaluaron la velocidad de intercambio entre $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ y $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ con y sin pre-adsorción de agua en el catalizador y el soporte ZnO a 298 K. Así, observaron que el agua afecta positivamente la activación del CO en los catalizadores de Cu/ZnO. El análisis conjunto de estos resultados, junto con estudios espectroscópicos de reflectancia difusa y atrapado químico de intermediarios con aminas, condujo a los autores a concluir que la fuente primaria de carbón en la síntesis de metanol sobre Cu/ZnO es el CO y a proponer el mecanismo de la reacción (Fig. IV.1). No obstante, la afirmación de que el CO es la fuente primaria de metanol sería luego refutada por los grupos de Rozovskii, Spencer y Kung, como se indica a continuación. Este último atribuyó la errónea conclusión de Klier a que sus experimentos fueron realizados en condiciones de alta conversión [7].

Kung y colaboradores [8] obtuvieron velocidades iniciales de reacción empleando C^{18}O_2 en un reactor batch de acero inoxidable (63 cm^3), con el catalizador en polvo depositado en la parte inferior del reactor, agitación magnética de gases y una válvula de pérdida conectada a un EM. Realizaron experimentos con un catalizador de CuO/ZnO, reducido y estabilizado in situ, y diferentes mezclas reaccionantes (H_2/CO , $\text{H}_2/\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}_2$, $\text{H}_2/\text{C}^{18}\text{O}_2$, $\text{H}_2/\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) a 1.7 MPa y 493 K. Para cada condición experimental obtuvieron las velocidades de formación de $\text{CH}_3^{16}\text{OH}$, $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$, C^{16}O , C^{18}O , C^{16}O_2 , $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, C^{18}O_2 , H_2^{16}O y H_2^{18}O . En dicho estudio se destacaron como inconvenientes el efecto memoria entre experimentos consecutivos (principalmente cuando utilizaron agua como reactivo), el intercambio de oxígeno entre CO_2 y H_2O en las paredes del reactor y la gran incertidumbre en las velocidades obtenidas (30 a 50 %) debido a la baja sensibilidad del espectrómetro de masas para algunas especies, el ruido, el cambio o deriva ('drift') de línea de base y la falta de certeza en la fragmentación de los compuestos con el EM. No obstante, a diferencia de los dos trabajos anteriores, los autores encontraron una ventana de trabajo en condiciones ultradiferenciales, a presiones

medias y con bajo consumo de estos costosos reactivos (isótopos). Además, el análisis de resultados les permitió postular que con catalizadores de Cu-Zn-O y con mezclas reactivas de $H_2/CO_2/CO$ el metanol se produce por dos caminos independientes de hidrogenación, tanto de CO como de CO_2 , siendo esta última ruta el camino primario en condiciones de baja conversión y baja temperatura. Sin embargo en condiciones de alta conversión, la significativa producción de agua suprimiría la hidrogenación de CO_2 y en consecuencia el metanol se genera mayoritariamente a partir de CO.

Jackson y Ekerdt [9] evaluaron el mecanismo de la síntesis de metanol sobre ZrO_2 , realizando experimentos de estado estacionario a presión atmosférica y estudios de desorción a temperatura programada (TPD) con reactivos marcados con ^{18}O . Utilizaron un dispositivo compuesto de un reactor tubular de cuarzo, un saturador de gases, un CG y un EM entre sus unidades principales. Para los experimentos el material fue expuesto consecutivamente a una corriente de O_2 , una de He- H_2O , un ciclo de calentamiento / enfriamiento bajo corriente de H_2/CO y ciclos de calentamiento / enfriamiento bajo flujo de $H_2/CO/H_2O$ e H_2/CO , siendo ese último ciclo el objeto de análisis en TPD. También utilizaron $H_2/CO/H_2^{18}O$ e $H_2/C^{18}O/H_2O$ en el segundo de los ciclos, a fines de determinar el rol del H_2O en la síntesis. Así sugirieron, para estas condiciones de baja presión para la síntesis de metanol, que la fuente de oxígeno de los intermediarios que conducen a metanol es el CO o los oxígenos de la red (entendidos como iones de oxígeno adsorbidos y oxígenos de la red propiamente dichos), pero no la molécula de H_2O . También propusieron que como resultado de la interacción entre el CO_2 y los oxhidrilos de la zirconia se produce carbonato/bicarbonato, mientras que con CO se produce formiato (Fig. IV.2).

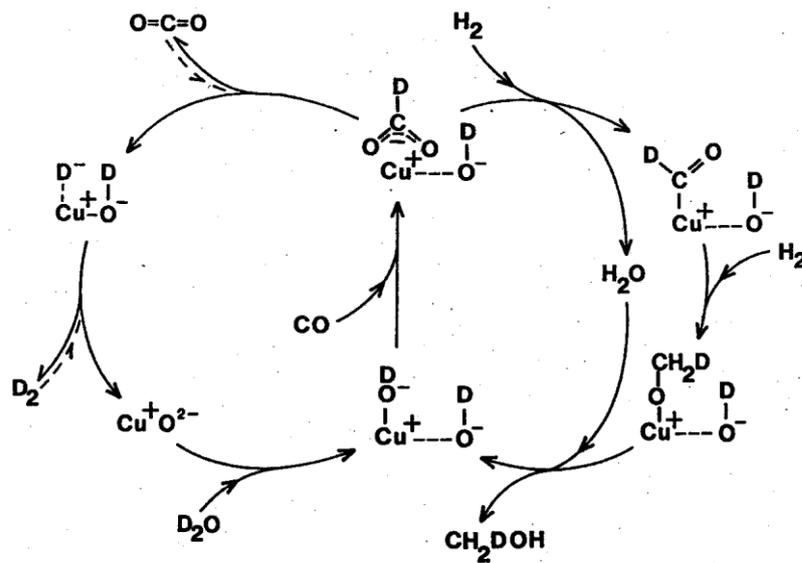


Figura IV.1: Mecanismo de reacción propuesto por Klier y colaboradores para la síntesis de metanol y la reacción de gas de agua en catalizadores de Cu/ZnO [6].

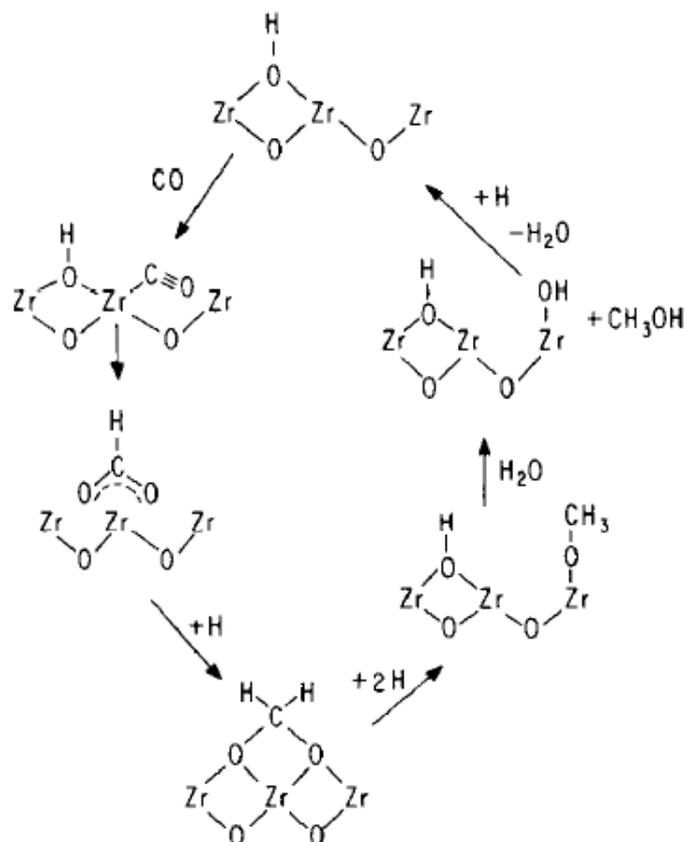


Figura IV.2: Mecanismo de reacción propuesto por Jackson y Ekerdt para la síntesis de metanol con H_2/CO en ZrO_2 [9].

Uno de los trabajos más relevantes reportados para la síntesis de metanol y el uso de isótopos fue el de Spencer y colaboradores [10]. Estos autores evaluaron el desempeño de un catalizador comercial Cu/ZnO/Al₂O₃ con diferentes mezclas ternarias de alimentación con un reactivo marcado con ¹⁴C a 523 K y 5 MPa. En cada experimento utilizaron ¹⁴CO o ¹⁴CO₂, en remplazo de una de las fuentes de carbón, utilizando velocidades espaciales altas a fines de evitar el mezclado ('scrambling') del ¹⁴C entre el metanol producido, el dióxido y el monóxido de carbono. Además del análisis de la composición de salida del microrreactor con un CG, realizaron un análisis de radioactividad específica de los líquidos y gases incondensables. Observaron que para relaciones de p_{CO2}/p_{CO} de 0.02 a 1 la fracción de metanol proveniente del dióxido de carbono se incrementaba de 0.7 a 1 lo que les permitió concluir que, bajo condiciones industriales de producción del alcohol, el CO₂ es la fuente primaria de carbón.

Rozovskii [11] resumió en 1989 los diferentes trabajos realizados con isótopos relacionados con el mecanismo macroscópico de la síntesis de metanol. Además de los anteriores trabajos, mencionó las publicaciones de su grupo -en revistas rusas- en las décadas de 1970/1980. En esas publicaciones figuran experimentos, similares a los de Spencer, realizados con ¹⁴CO y ¹⁴CO₂ utilizando un reactor continuo con reciclo de gases y remoción de metanol por condensación previo a la recirculación. Así, evaluaron el catalizador comercial ruso SNM-1 (basado en cobre/ZnO/alúmina) a aproximadamente 5 MPa, entre 453 y 523 K, a bajos tiempos de contacto y diferentes composiciones de gases de alimentación (H₂/CO₂/¹⁴CO e H₂/¹⁴CO₂/CO). Analizando la radioactividad del producto metanol determinaron también que la fuente primaria de carbón del alcohol era en todos los casos CO₂. Además, realizaron experimentos en las mismas condiciones experimentales pero con mezclas tales como H₂/CO/D₂O y H₂/CO₂/CO/D₂O, con los que demostraron que a bajos tiempos de contacto el metanol producido no contiene átomos de deuterio en su grupo metilo.

Estos trabajos con ^{14}C son tomados como referencia en la comunidad científica, en relación a la fuente de carbón en condiciones industriales de síntesis de metanol, debido a que se demostró de manera inambigua que solo en el caso de muy bajos niveles de CO_2 en la alimentación o baja cobertura de oxígeno en la superficie de cobre de dichos catalizadores industriales el metanol se produce a partir de CO .

Jackson y Brandreth [12] analizaron el desempeño de catalizadores de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ en la síntesis de metanol con reactivos marcados en estado transitorio. Utilizaron un microrreactor de acero inoxidable para evaluaciones en flujo continuo y por pulsos. Primero determinaron las actividades y selectividades en estado no estacionario de los experimentos conmutando el flujo de H_2 /gas inerte, inmediatamente después de la reducción del material, a una mezcla de gases reactivos ($\text{H}_2/\text{CO} = 4/1$ y $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO} = 8/1/1$, utilizadas en experimentos independientes) a 1.01 MPa, 493 K y GHSV = 3600 h^{-1} y analizando el efluente del reactor cada quince minutos con un CG. Observaron que con ambas mezclas reactivas existía un retardo ('delay') de entre 15 y 25 minutos hasta tener una significativa producción de metanol y que no se alcanzaba el estado estacionario hasta una hora después de iniciado el experimento. Atribuyeron esas observaciones a que existía un crecimiento de la cobertura superficial de oxígeno sobre el metal y que la nueva superficie era más activa que la estructura de inicio. Luego evaluaron la respuesta del sistema catalítico frente a la introducción de pulsos de reactivos marcados (a 0.1 MPa) y con la utilización de un EM, inyectando pulsos de C^{18}O y C^{18}O_2 en las corrientes de H_2/CO y $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}$ a la misma temperatura y velocidad espacial del experimento anterior. Con las productividades determinadas en estado estacionario y los retardos de los productos de reacción obtenidos en los experimentos con pulsos (ambos experimentos realizados a presiones sustancialmente diferentes) estimaron la cobertura superficial de los intermediarios que conducen a metanol.

Wokaun y colaboradores [13] obtuvieron información relacionada al camino de reacción de la síntesis de metanol, con un catalizador de Cu/ZrO₂, utilizando una celda de espectroscopia infrarroja por reflectancia difusa (DRIFT) y reactivos marcados (¹³C) a 413 K y 0.5 MPa. En un primer experimento sublimaron paraformaldehído (¹³C) y lo arrastraron, con flujo de N₂, a través del catalizador durante 5 min. Luego inyectaron ácido fórmico a la misma corriente, circularon durante 5 minutos y finalmente utilizaron una mezcla de H₂/N₂. En un segundo experimento de similares características al anterior reemplazaron el orden de los reactivos ácido fórmico (¹³C) y paraformaldehído. De esta manera y analizando los espectros de infrarrojo determinaron que el formaldehído es el intermediario clave en la formación de metanol y que los compuestos (el ácido fórmico y el paraformaldehído) adsorbidos se pueden interconvertir vía carbonatos superficiales.

Gao et al. [14] analizaron el mecanismo de reacción de síntesis a partir de CO y CO₂ en un catalizador de Cu/Zn/Al valiéndose de medidas de actividad catalítica (a 523 K, 3 MPa, GHSV = 3600 h⁻¹, con H₂/CO₂ = 5/1 e H₂/CO₂/CO = 20/4/1), medidas in-situ FT-IR y atrapado químico/marcado isotópico utilizando un microrreactor por pulsos. Estos últimos consistieron en la inyección de un pulso de un determinado gas en flujo de H₂ o He (gas /H₂ o He) y la detección de los productos de reacción vía EM. Realizaron los siguientes experimentos: CO /H₂; CO + CD₃I /H₂; HCHO /H₂; HCHO + CD₃I /D₂; CO₂ /H₂; CO₂ + CD₃I /H₂; HCOOH + D₂ /He; ¹³CO + CO₂ /H₂; ¹³CO + CO₂ + CD₃I /H₂; CO + ¹³CO₂ + D₂ /He y CO + ¹³CO₂ + D₂ + CD₃I /He. El análisis en conjunto de todas las medidas les permitió concluir que el CO se adsorbe molecularmente en Cu⁰, en tanto que el CO₂ se adsorbe disociativamente en Cu⁺. Además observaron que a partir de CO se produce formilo el que es hidrogenado sucesivamente a metanol. En cambio, a partir de CO₂ identificaron formiato, metilenbisoxi y formaldehído como precursores de metanol.

Campbell y colaboradores [15] utilizaron deuterio para cuantificar el efecto isotópico en catalizadores de Cu/SiO₂, pero realizaron los experimentos en una

celda de infrarrojo de modo de poder observar los intermediarios de la síntesis bajo 'condiciones de proceso' ($P = 0.25 - 0.6$ MPa; $T = 350 - 550$ K). Encontraron un pobre efecto isotópico directo (H_2/D_2) de 1.5 para la producción de CO y de 1.2 o menos para la síntesis de metanol a partir de CO_2 . Además, observaron que los formiatos bidentados predominan en el cobre bajo condiciones de estado estacionario y que su cobertura en superficie es independiente del uso de H_2 o D_2 en la mezcla reactiva. La reactividad de estos formiatos está fuertemente dominada por la descomposición de los mismos a CO_2 e H_2 y presenta un fuerte efecto isotópico cinético ($H/D \sim 8$).

En otros trabajos del grupo de Campbell [16,17] con los mismos catalizadores se cuantificaron la descomposición (desaparición) de los formiatos tanto bajo condiciones de reacción (mediante la conmutación de $^{13}CO_2 + D_2$ a $^{12}CO_2 + D_2$) como ante una suspensión en la fuente de carbón en los reactivos (conmutación de $^{13}CO_2 + D_2$ a $Ar + D_2$). Obtuvieron una mayor velocidad de descomposición bajo condiciones de reacción pero no obstante, cualquiera fuese el reactivo utilizado, las velocidades de descomposición fueron muy superiores a las de la síntesis de metanol o la de producción de CO (100 veces superiores). Por cuanto la conversión de carbón era diferencial, esto les sugirió que la formación/descomposición del formiato se encontraba en equilibrio químico, no existiendo una dependencia lineal entre el cubrimiento superficial del catalizador con formiatos y la velocidad de síntesis de metanol. Estos autores sugirieron que el paso limitante de la velocidad de reacción en la síntesis es o bien la hidrogenación de los formiatos o bien la hidrogenación de algún intermediario subsiguiente.

Recientemente, los mismos autores [18] analizaron el efecto de pequeñas cantidades de agua (fracción molar: 0.04–0.5%) en la síntesis de metanol a partir de CO_2 y CO ($P = 0.6$ MPa; $T = 403-453$ K). Observaron que en la reacción a partir de H_2/CO_2 el agua producida por la reacción de síntesis y por la RWGS permite iniciar ambas reacciones de una manera autocatalítica. En cambio, con D_2/CO_2 muy

poco metanol es producido hasta que una pequeña cantidad de agua es agregada. Además mostraron, con el uso de mezclas ternarias $D_2/^{12}CO_2/^{13}CO$, que la fuente de carbón preferida de la reacción pasa de CO_2 a CO a medida que la temperatura disminuye (en otras palabras determinaron la energía de activación para las dos reacciones de síntesis, R_1 y R_3 , en simultáneo). Usando esta mezcla ternaria, los autores postularon que el intermediario formiato adsorbido en cobre participa como espectador de la síntesis y que, posiblemente, un carboxilo sea el intermediario común en la síntesis a partir de las dos fuentes de carbón.

Como resumen, en estos trabajos reseñados se destacan:

- Aquellos realizados a presiones medias y en estado estacionario con el uso de reactivos marcados, cuyo objetivo principal fue identificar la fuente de carbón en la síntesis de metanol.
- Otros realizados a presión atmosférica, en cuyo caso el principal resultado ha sido la obtención de información mecanística.
- Los que utilizaron espectroscopia IR, que permiten abordar el estudio del mecanismo de la reacción de una manera más precisa.

En otro tipo de trabajos se han realizado experimentos que consisten en la conmutación de una corriente de reactivos por otra que contenga algún reactivo marcado. Así, en ausencia de efecto isotópico y en condiciones isotérmicas e isobáricas, la reacción global permanece en estado estacionario, pero el isótopo no (se halla en estado transitorio). Esta técnica se conoce como SSITKA (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis) y del modelado matemático del estado transitorio se puede obtener información concerniente a la superficie del catalizador en estado operativo ('in operando'), tal como la concentración de intermediarios superficiales, tiempos de vida media de dichos intermediarios, heterogeneidad de sitios, distribuciones de actividad y la selección de posibles mecanismos de reacción. Así, por ejemplo, para determinar los intermediarios superficiales (\bar{N}^P) y tiempos de

residencia de los mismos (τ^{-P}) se integran en el tiempo las velocidades de reacción $-r^P(t)$ y la velocidad de reacción normalizada $-F^P(t)$ respectivamente [19] (ver Fig. IV.3).

De esta manera se pueden calcular la concentración y tiempo de residencia de todos los intermediarios que participan de la reacción sin necesidad de realizar suposiciones con respecto a mecanismos de reacción, orden de reacción, reversibilidad e irreversibilidad de los pasos elementales, etc..

Esta técnica se empleó en varios estudios de síntesis de metanol. En todos ellos, empleando un microrreactor de flujo pistón con un lecho diferencial y en condiciones diferenciales de conversión [20-26], se realizó el intercambio de una corriente de $H_2/^{12}CO/Ar$ a otra de $H_2/^{13}CO$. De esta manera, el metanol (con ^{12}C) experimenta un estado transitorio (el argón se utiliza como trazador inerte a los fines de cuantificar el volumen muerto ('gas-phase holdup'). Calculando el área comprendida entre la señal del $^{12}CH_3OH$ y el Ar se determina la concentración de intermediarios superficiales que conducen a metanol (Fig. IV.4).

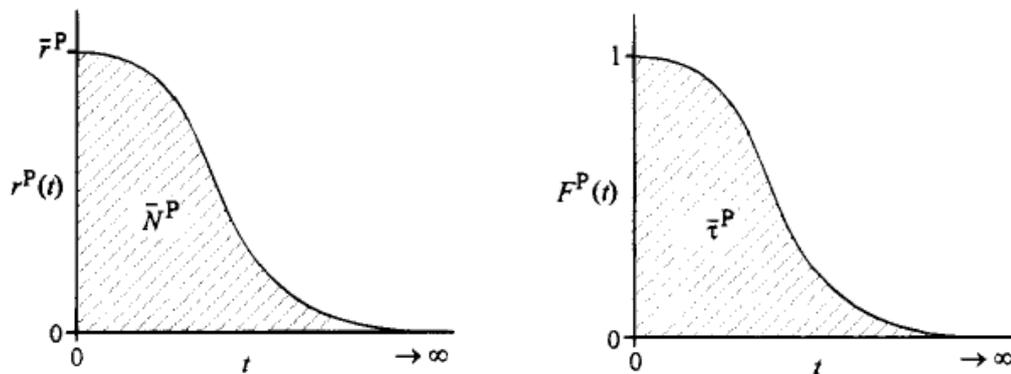


Figura IV.3: Cambio de la velocidad de reacción en función del tiempo esperable en un experimento SSITKA [19].

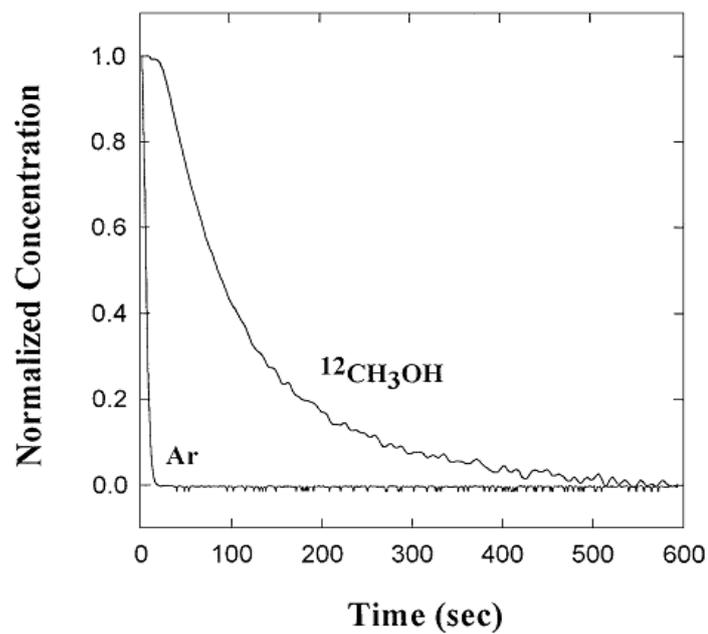
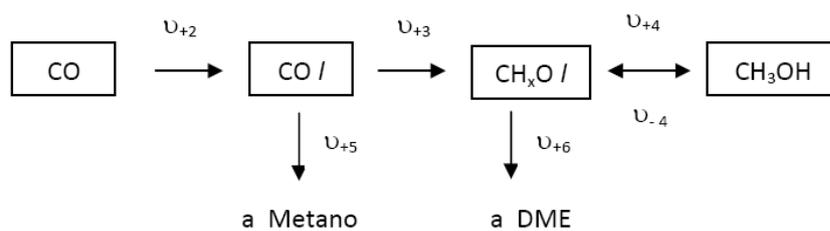


Figura IV.4: Concentración normalizada para la producción de metanol en un experimento SSITKA [23].

En particular, Goodwin y colaboradores emplearon esta técnica para evaluar la promoción con litio en catalizadores de Pd/SiO₂ [21,22]. Condujeron las experiencias a 0.18 MPa, entre 483 y 563 K, encontrando para esas condiciones experimentales que si la relación atómica Li/Pd era menor o igual a 1 la concentración de intermediarios superficiales que conducen a metanol aumentaba para los catalizadores promovidos (manteniendo en todos los catalizadores igual dispersión de paladio).

En otros trabajos del grupo se empleó SSITKA para estudiar el fenómeno de inducción en la síntesis de metanol y el impacto de los precursores de Pd para catalizadores de Pd/SiO₂ y Pd/SiO₂+Al₂O₃ [23,24,25,26]. La única novedad fue la realización del experimento a diferentes velocidades espaciales y a diferentes presiones. Esto les permitió obtener datos de concentraciones de intermediarios superficiales, que dan como producto metanol, sin efectos de re-adsorción intra- e interpartícula que producirían una sobrestimación de tal concentración.

Por su parte, Otarod y Happel [27], utilizando datos de los trabajos de Goodwin y colaboradores [23-26], realizaron el modelado del experimento SSITKA de acuerdo al siguiente esquema simple de reacción:



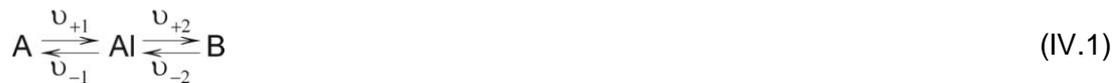
en el que los diferentes ν indican velocidades de reacción.

Los autores, resolviendo por diferencias finitas las ecuaciones diferenciales que describen el experimento, calcularon k_{+2} , k_{+3} , k_{+5} , k_{+6} y K_M ($K_M = k_{+4} / k_{-4}$) obteniendo como solución dos conjuntos ('sets') de parámetros, lo que les permitió concluir que el modelo es identificable solo localmente (es decir, para obtener un único set de parámetros que ajusten al modelo propuesto en todo el rango de tiempo en que se

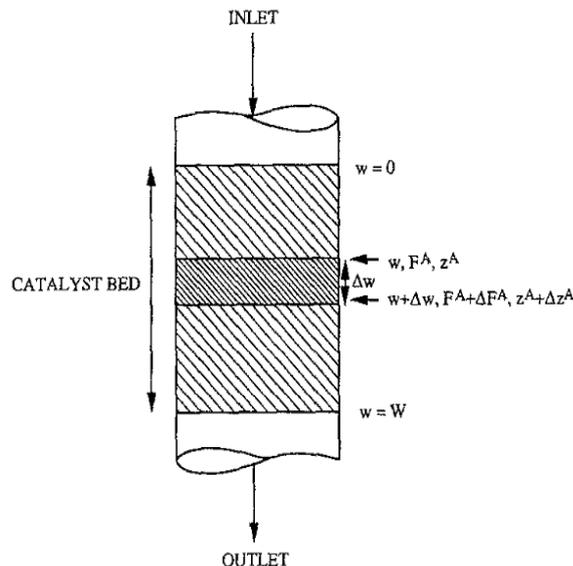
realizó el experimento se deben utilizar conjuntamente otras técnicas de análisis de reacciones, como por ejemplo medidas espectroscópicas, determinaciones de velocidades de adsorción y desorción de reactivos y productos, empleo de otros reactivos marcados, etc.).

En otro trabajo de Otarod y Happel se tomaron datos para la síntesis de metano, metanol y DME con catalizadores de Pd/alúmina (experimento SSITKA), los que fueron modelados matemáticamente de modo de validar (o no) un mecanismo de reacción propuesto para cada uno de los tres productos de reacción [28].

Así, planteando de manera genérica la siguiente reacción:



y para el siguiente esquema del reactor:



las ecuaciones diferenciales que describen el experimento SSITKA son:

$$\frac{\partial F^B z^B}{\partial w} + \frac{\beta C^B}{W} \frac{\partial z^B}{\partial t} = v_{+2} z^{Al} - v_{-2} z^B \quad (IV.2)$$

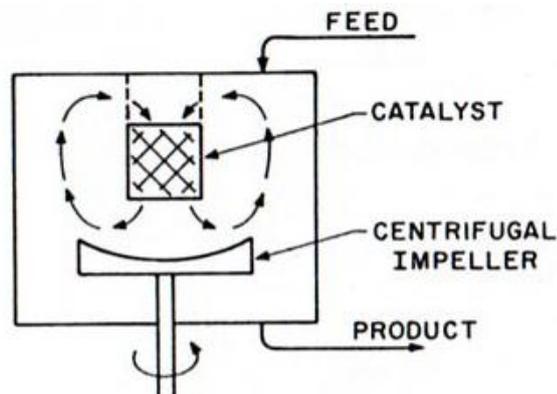
$$C^{Al} \frac{\partial z^{Al}}{\partial t} = v_{+1} z^A - v_{-1} z^{Al} - v_{+2} z^{Al} + v_{-2} z^B \quad (IV.3)$$

$$\frac{\partial F^A z^A}{\partial w} + \frac{\beta C^A}{W} \frac{\partial z^A}{\partial t} = v_{-1} z^{A_I} - v_{+1} z^A \quad (IV.4)$$

donde: A_I es un intermediario adsorbido, F es el flujo volumétrico (volumen/tiempo), C^A es la concentración de A en la fase gas (fracción volumétrica), C^{A_I} es la concentración del intermediario (volumen/masa de catalizador), v indica velocidad de reacción (volumen/(masa de catalizador x tiempo)), β es el volumen muerto del dispositivo, z es la fracción del isótopo marcado en cuestión y W es la masa de catalizador.

Para poder modelar el experimento indefectiblemente se necesita conocer (o suponer en su defecto) un mecanismo de reacción de la síntesis. No obstante, si el mecanismo es muy complicado (involucrando muchos intermediarios y con reacciones elementales reversibles) es necesario contar con información relacionada con la concentración de intermediarios superficiales en estado estacionario para poder determinar parámetros cinéticos que sean identificables no solo localmente.

La situación es similar en el caso del modelado de experimentos en estado transitorio (salto escalón de alguno de los reactivos alimentados) utilizando reactores CSTR tipo Berty (flujo a través del lecho con alta recirculación):



Así por ejemplo, para la reacción planteada anteriormente (IV.1) el balance para cada especie ahora es:

$$\frac{\beta}{W} C^A \frac{dz^A}{dt} = \left(\frac{F_F^A z_F^A}{W} + v_{-1} z^{AI} \right) - \left(\frac{F^A z^A}{W} + v_{+1} z^A \right) \quad (IV.5)$$

$$\frac{\beta}{W} C^B \frac{dz^B}{dt} = \left(\frac{F_F^B z_F^B}{W} + v_{+2} z^{AI} \right) - \left(\frac{F^B z^B}{W} + v_{-2} z^B \right) \quad (IV.6)$$

$$C^{AI} \frac{dz^{AI}}{dt} = (v_{+1} z^A + v_{-2} z^B) - (v_{-1} z^{AI} + v_{+2} z^{AI}) \quad (IV.7)$$

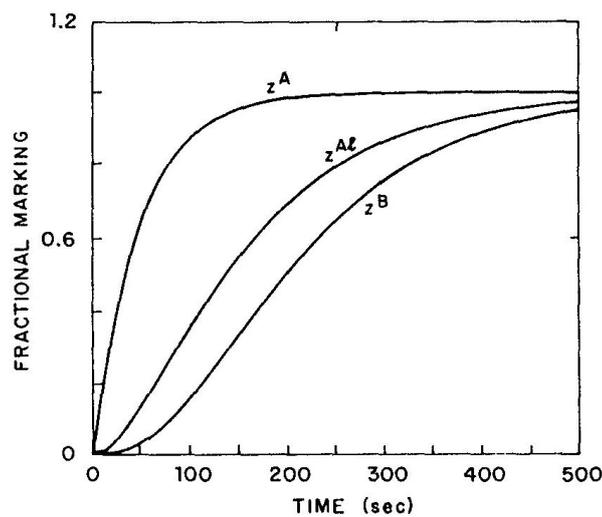
siendo F_F el flujo volumétrico (volumen/tiempo) que ingresa al reactor..

Estas ecuaciones diferenciales se pueden resolver de la siguiente manera:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} z^A \\ z^{AI} \\ z^B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{W}{\beta C^A} \left(\frac{F^A}{W} + v_{+1} \right) & +\frac{W v_{-1}}{\beta C^A} & 0 \\ \frac{v_{+1}}{C^{AI}} & -\left(\frac{v_{-1} + v_{+2}}{C^{AI}} \right) & \frac{v_{-2}}{C^{AI}} \\ 0 & +\frac{W v_{+2}}{\beta C^B} & -\frac{W}{\beta C^B} \left(\frac{F^B}{W} + v_{-2} \right) \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} z^A \\ z^{AI} \\ z^B \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{F_F^A z_F^A}{\beta C^A} \\ 0 \\ \frac{F_F^B z_F^B}{\beta C^B} \end{bmatrix} \quad (IV.8)$$

con $V = v_{+1} - v_{-1} = v_{+2} - v_{-2}$, $V = \frac{F_F^A}{W} - \frac{F^A}{W}$

Las respuestas esperables para este simple sistema son de la siguiente forma:



Para esta configuración experimental, la complejidad adicional radica en la realización del experimento, debido a la existencia inevitable de volúmenes muertos.

Como conclusión, SSITKA es una técnica interesante para el estudio de reacciones catalíticas heterogéneas. Permite obtener información in situ relacionada con el mecanismo de una reacción y la reactividad de los intermediarios de reacción a través de un “transitorio isotópico” mientras se opera en estado estacionario. Tanto es así que se puede determinar, independientemente del conocimiento del mecanismo de reacción, la abundancia y el tiempo de vida media de los intermediarios que conducen a un determinado producto. También se puede obtener, aunque con suposiciones o previo conocimiento del mecanismo de reacción, información concerniente a concentración superficial de intermediarios, coberturas, heterogeneidad de sitios y distribuciones de actividad. Como principales desventajas se encuentran la complejidad del modelado matemático en el caso de mecanismos de reacción que involucren más de dos intermediarios (y/o con reacciones reversibles), o que algún intermediario esté asociado a más de un producto de reacción, sumado esto a las dificultades experimentales para conducir los experimentos a presiones medias o altas.

En contraposición, los experimentos con isótopos que no se basan en una conmutación de reactivos presentan la ventaja de poder realizarse a presiones medias o altas, como las utilizadas para la síntesis de metanol. En este caso, la desventaja asociada al alto consumo de reactivos marcados debe ser minimizada con un apropiado diseño de los reactores de laboratorio.

IV.3 Consideraciones relacionadas a los reactores de laboratorio

Existen numerosos dispositivos de reacción utilizables a escala laboratorio en catálisis heterogénea. No obstante, algunos son más apropiados para la obtención de datos mecanísticos y cinéticos utilizando isótopos. La selección de un reactor

para tal objetivo está íntimamente relacionada al sistema en estudio y la información que se quiere obtener con los experimentos que se realicen. Además, todos los procesos catalíticos implican diversos fenómenos además de la deseada reacción catalítica [29], entre los que se cuentan:

- Reacciones químicas secundarias,
- equilibrios físico químicos,
- transferencia de materia y energía,
- transferencia de cantidad de movimiento.

Estos fenómenos se ven afectados de manera diferente por el tipo de reactor, su tamaño y geometría y las variables de operación. Así, es fundamental obtener datos precisos y fiables evaluando separadamente transferencia de materia y energía y cinética química intrínseca. Esto permite obtener información mecanística y/o cinética que dependa sólo de las variables macroscópicas del reactor (presión, temperatura, composición, velocidad espacial).

En la Figura IV.5 se presenta una clasificación para reactores de laboratorio sugerida por Anderson y Pratt [30]

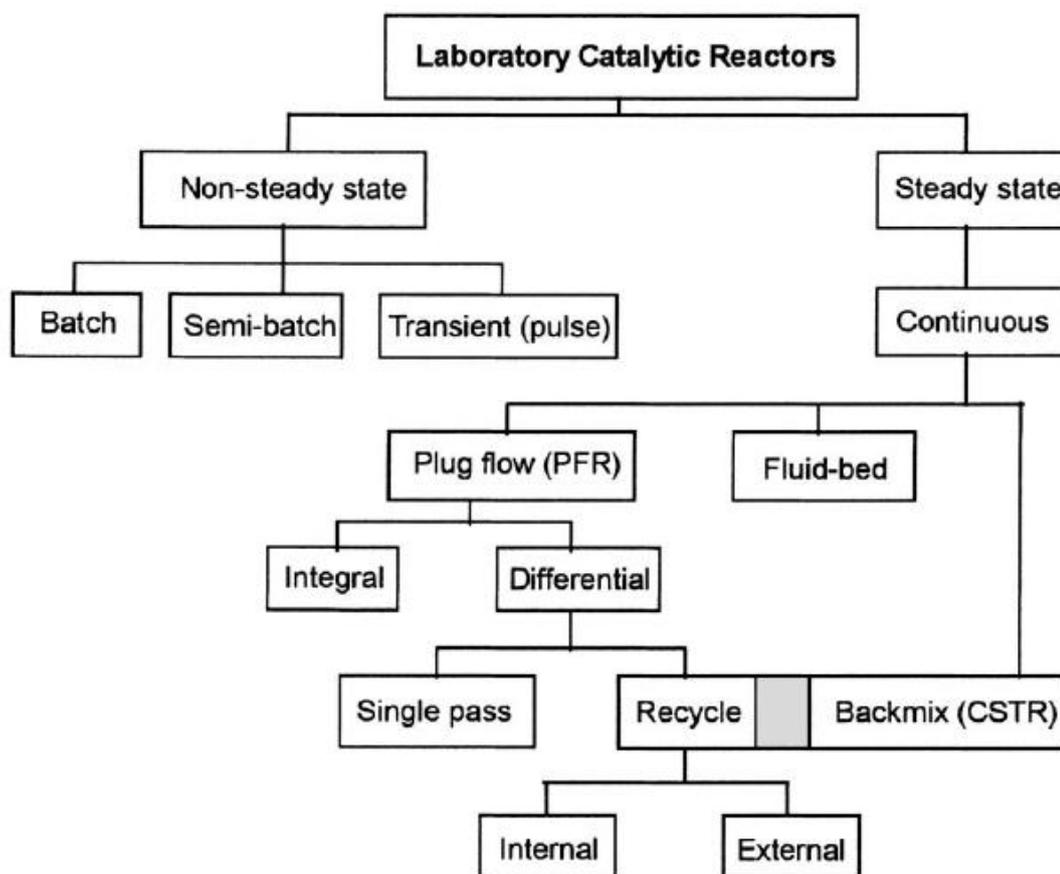


Figura IV.5: Clasificación sugerida para reactores de laboratorio [30].

La información obtenida en estado estacionario, sea con reactores tubulares de flujo pistón (PFR) o con reactores continuos de tanque agitado (CSTR), se relaciona usualmente con etapas limitantes de la velocidad de reacción de un proceso catalítico complejo y no provee información detallada respecto de los pasos elementales de la reacción [31]. Los PFR son utilizados comúnmente en sistemas heterogéneos gas-sólido, mientras que los CSTR se utilizan principalmente para reacciones homogéneas. En este último tipo la principal dificultad en sistemas heterogéneos está asociada a lograr que el gas esté en contacto con las partículas de catalizador de manera homogénea. Es por esto que existen reactores diferentes: catalizador estático con recirculación de gases (Berty), catalizador móvil en una canasta (Carberry), etc. [32]. Con esta clase de reactores, PFR o CSTR, las velocidades de reacción se determinan por diferencia de concentración entre el flujo de entrada y salida del mismo. Así, a menos que se opere el reactor en condiciones de conversión cercanas a cero [33], no se obtienen velocidades iniciales de reacción, condiciones en que las reacciones reversibles ocurren solo en el sentido directo [34]. No obstante, a medida que se opera en condiciones de menor conversión los errores en las determinaciones analíticas se incrementan.

Para obtener información fundamental asociada al nivel elemental de reacción se requieren experimentos en estado no estacionario. En investigaciones relacionadas a procesos catalíticos, se analiza la respuesta temporal del sistema reaccionante a un cambio en una variable de reacción (temperatura, flujo másico de reactivos y productos, concentración de reactivos, etc.) Esto es comúnmente conocido como método estímulo/respuesta. Por lo tanto, se necesitan tres componentes: el estímulo, el sistema de reacción y un sistema de análisis para seguir la respuesta dependiente del tiempo o la relajación del sistema [35].

Como se mencionara, los reactores de operación continua que se encuentran en estado transitorio permiten obtener información mecanística, en particular, cuando

la reacción es sencilla ($A \rightarrow B$). Para el caso de reacciones complejas, la resolución de las ecuaciones diferenciales solo se puede realizar teniendo información relacionada a los intermediarios de reacción y sus concentraciones en superficie, y por lo tanto son dependientes de algún modelo cinético. Para esta metodología se puede utilizar tanto un reactor PFR como uno CSTR, solo que en este último caso surgen problemas relacionados con los volúmenes muertos que influyen las observaciones en estado transitorio [31].

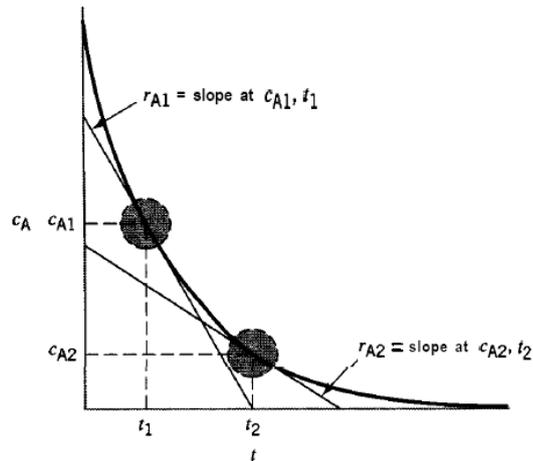
En cuanto a reactores discontinuos, en los de tipo batch el salto escalón es el estímulo más conocido ya que es el comienzo de la reacción luego de la inyección de los reactivos. Si la razón de caudal de reactivos a masa de catalizador es grande, los cambios en concentración son lentos y la concentración de especies en la superficie del catalizador puede seguir esa evolución, es decir el catalizador opera en cuasi estado estacionario. De la ecuación de balance general que tiene en cuenta entradas, salidas, reacción y acumulación para A:

$$F_{A0} - F_A + \int_0^V r_A dV = \frac{dN_A}{dt} \quad (IV.9)$$

con F_{A0} y F_A el flujo de entrada y salida, r_A la velocidad de reacción y N_A la materia dentro del reactor. Al no existir entradas y salidas y con la hipótesis de mezcla perfecta:

$$\frac{dN_A}{dt} = r_A V \quad (IV.10)$$

si se conoce la composición de la fase gas durante todo el experimento se pueden obtener directamente las velocidades de reacción a partir de la derivada de las concentraciones de reactivos y productos. Por lo tanto una respuesta típica sería:



No obstante, uno de los principales inconvenientes que presentan estos reactores es que el catalizador puede sufrir una desactivación durante el experimento y puede que no se identifique [35].

Se sigue, entonces, que los reactores batch:

- Permiten determinar con mayor precisión las velocidades iniciales de las reacciones catalíticas. Se pueden obtener tales datos a partir de PFR operados en conversiones ultra-diferenciales pero, como se expresara, surgen problemas analíticos.
- Son los que consumen una menor cantidad de reactivos (en particular costosos isótopos).
- Relacionado con la imposición de un estímulo discreto a partir de un reactivo – salto escalón-, resultan ser los más apropiados para operar a medias y altas presiones, como es el caso de la síntesis de metanol. Como se detalló previamente, los experimentos SSITKA solo se realizan a bajas presiones, debido a que a medias y altas presiones aparecen problemas experimentales y complicaciones en el análisis matemático.

Además, teniendo en cuenta que solo con experimentos en estado transitorio se puede obtener información referida a pasos elementales de reacción es conveniente utilizar un microrreactor batch para entender algunos de los factores

determinantes de actividad y selectividad de las reacciones catalíticas en fase gas involucradas en la síntesis de metanol.

Así, el reactor debe contemplar ciertas características tales como:

- isotermita,
- idealidad en el mezclado,
- ausencia de gradientes de concentración y temperatura inter e intrapartícula.

No obstante, es importante tener en cuenta ciertas desventajas que presentan los reactores batch de modo de generar un diseño que las minimice. Estas son:

- La desactivación de los catalizadores puede complicar el análisis de resultados dado que no se puede desacoplar de la reactividad. Para solucionar este inconveniente, el diseño debe contemplar la posibilidad de estabilizar los catalizadores en flujo previo al experimento batch y/o la posibilidad de realizar experimentos batch de manera consecutiva para evaluar la desactivación.
- Debido a que son dispositivos que operan en estado transitorio, la composición superficial del catalizador puede que no alcance un estado estacionario. Este inconveniente se puede resolver de manera similar al punto anterior.
- Si se determina la composición al finalizar el experimento, solo se obtienen fracciones molares promediadas en el tiempo, imposibilitando el conocimiento de la variación de la presión parcial de reactivos. En el otro extremo, si se muestrea continuamente la fase gas para conocer su composición, el reactor se convierte en semi-continuo. Por lo tanto, balanceando entre los dos extremos, lo deseable es conocer la composición en todo momento y con la menor pérdida de gases posible.
- Si la reacción es tal que el Δv es distinto de cero, hay un cambio de presión en el experimento a medida que transcurre la reacción. Esto puede minimizarse con conversiones diferenciales.
- La agitación mecánica puede resultar en un problema si los sellos fallan a alta presión. Este inconveniente puede salvarse con agitación magnética.

Con esta información de base se decidió construir el sistema de reacción que se detalla a continuación, el cual tiene algunas similitudes con otros reportados en la literatura [7,36], pero presenta avances tanto en versatilidad operativa como en la capacidad de superar limitaciones al transporte de materia y energía. El núcleo central de la unidad es un microrreactor tipo Carberry, con capacidad para ser operado en modo continuo (CSTR) o en modo batch. Esta última modalidad de diseño es especialmente apta para el empleo de reactivos marcados, procurando un bajo consumo de los mismos.

IV.4 Descripción del dispositivo diseñado

El sistema de reacción (Fig. IV.6) consta de un módulo de alimentación/dosificación y otro de reacción, ambos evacuables mediante vacío. El primero está integrado por los gases utilizados como reactivos y un conjunto de elementos de conmutación, dosaje y medición de la presión del sistema, empleando manómetros de diferente rango.

Al módulo de reacción lo conforman un premezclador (PM) y un microrreactor catalítico, ambos calefaccionables, separados por una válvula de apertura rápida. Este diseño permite incorporar cantidades conocidas de los diferentes reactivos al PM midiendo la presión de carga de cada uno con los diferentes manómetros instalados.

El premezclador cumple la función de homogeneizar la mezcla de gases reactivos mediante agitación mecánica con una turbina de acople magnético antes de iniciar la reacción en el microrreactor. Conociendo la presión de los gases en el PM y el volumen de ambos reservorios, se puede calcular la presión inicial de cada componente en el reactor una vez abierta la válvula. El catalizador se encuentra en una canasta giratoria dentro del microrreactor, operada también magnéticamente. En la parte superior de este recipiente se encuentra una válvula de pérdida ('leak valve') que permite transferir continuamente una pequeña muestra de la fase

gaseosa a un espectrómetro de masas multicanal (Analizador de gases residuales Balzers QMS 421, de 64 canales, equipado con un cuadrupolo QMH 400-5, rango de unidades atómicas de masa 0-300 AMU y detectores SEM y copa de Faraday) para conocer su composición.

De este modo se puede registrar en tiempo real el cambio de concentración de cada reactivo y producto en el reactor. Con la derivada de las respuestas obtenidas se obtienen entonces las velocidades iniciales de reacción.

Dado que el catalizador que se utiliza en un determinado experimento necesita ser pre-acondicionado (e.g., reducción, estabilización, etc.), todo el dispositivo se diseñó para permitir una operación continua. Para tal fin se incorporó un cierre móvil a la salida del reactor el que, estando abierto, permite la libre circulación de los gases, con una presión de trabajo asegurada por medio de un regulador de contra presión. De lo contrario, manteniendo cerrado el cierre móvil, el microreactor puede operar en modo batch.

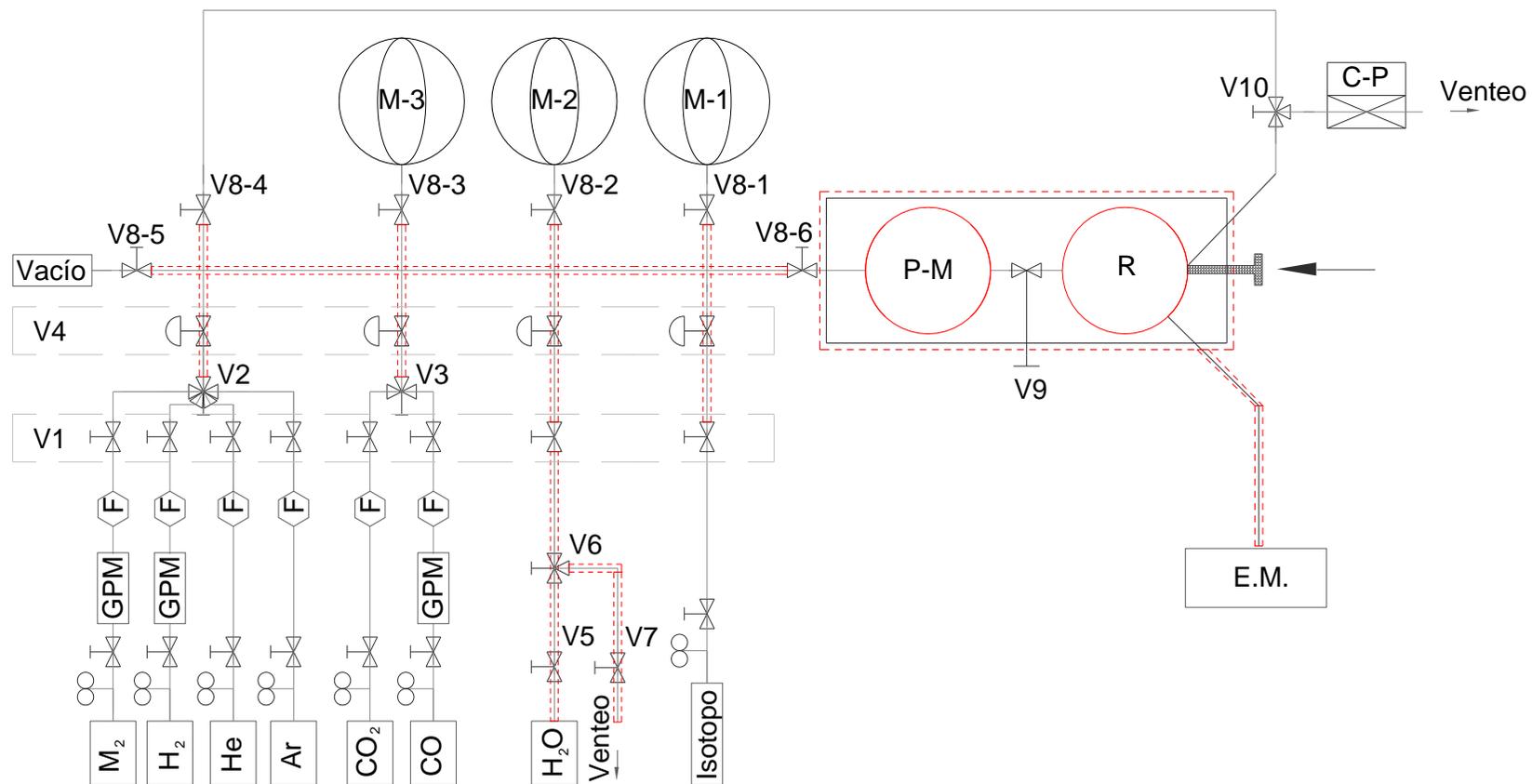


Figura IV.6: Esquema del dispositivo de reacción diseñado para la determinación indistinta de velocidades de reacción en modos continuo (flow) o discontinuo (batch).

IV.4.1 Modulo de alimentación/dosificación

Este módulo consta de un manifold (tubería de acero inoxidable 316 de ¼") evacuable mediante una bomba de diafragma de dos etapas (Pfeiffer Vacuum, serie MVP 015-2), con capacidad de bombeo de 1 m³/h (nominal) y presión última de 4 mbar. El mismo puede ser calefaccionado hasta aprox. 393 K mediante trazadores eléctricos conformados por alambre de Nicrome[®] de 0.3 mm envainado en teflón, con alimentación de corriente alterna mediante autotransformadores variables.

El manifold está conectado a ocho líneas de gases: Ar, He, H₂, CO₂, CO, H₂O, mezcla de proceso (M2) e 'isótopo'. Cada línea de gas, a excepción de la de agua y la del isótopo, está conformada por el cilindro correspondiente, un regulador de presión de doble etapa y un filtro de línea de material poroso de 2 micrones (Swagelok SS-4F-2). Tanto la línea de hidrógeno como la de gas de proceso cuentan con una trampa de sílica gel para eliminar trazas de agua. Por su parte, la línea de CO posee una trampa de cuarzo molido (20-30 mesh, calefaccionada a 200 °C) para eliminar trazas de carbonilos. No obstante, los gases utilizados fueron todos de ultra alta pureza (H₂, He y Ar: grado 5.0 –INDURA-; CO₂ y CO: 99,99%).

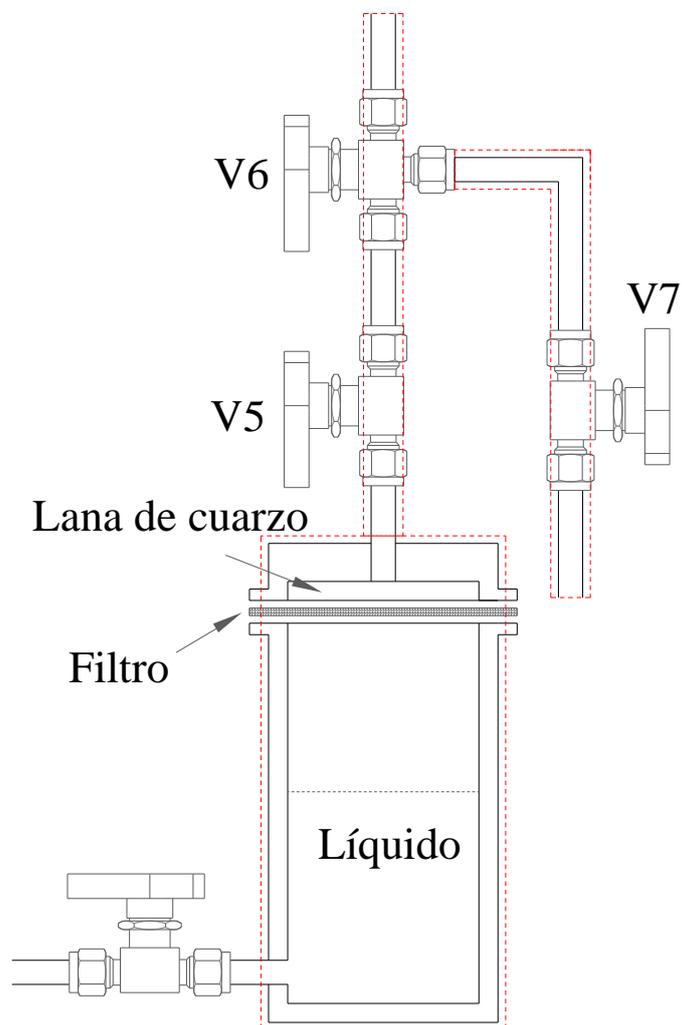
Cada gas ingresa al manifold mediante una válvula de bola tipo si-no (Swagelok SS-42GS4, indicada como V1 en la Fig. IV.6). Las líneas de H₂, He, Ar y de proceso (M2) pueden ser seleccionadas individualmente con una válvula de conmutación de 5 vías (Swagelok SS-43ZFS2-049, indicada como V2 en la Fig. IV.6), en tanto que las líneas de CO y CO₂ se seleccionan con una válvula de tres vías (Swagelok SS-42GXS4, indicada como V3 en la Fig. IV.6). La alimentación (o la dosis) de cualquiera de estos gases se regula con una válvula de aguja (Swagelok SS-SVR4, V4 en la Fig. IV.6).

La dosificación de vapor de agua se genera a partir de un microcalderín (Ver Fig. IV.7) termostatizable conectado al espacio de dosificación propiamente dicho, el cual se encuentra entre una válvula si-no (Swagelok SS-42GS4, V5 en la Fig. IV.6) y una válvula de tres vías (Swagelok SS-42GXHLS4, V6 en la Fig. IV.6) ubicada

antes de la válvula si-no de acceso al manifold (V1 en la Fig. IV.6). Este dispositivo puede ser utilizado tanto para agua como también para agua deuterada, metanol, etc. Está conformado por un recipiente de acero inoxidable de 150 cm³ de volumen total, calefaccionado mediante trazadores eléctricos. El líquido se carga, hasta la mitad del recipiente, mediante una válvula alojada en la parte inferior. La porción restante del recipiente es ocupada por el vapor del componente líquido cargado (a la presión de vapor correspondiente a la temperatura de calefacción). La parte superior cuenta con un filtro (malla de acero inoxidable de 250 mesh) y un pequeño tapón de lana de vidrio silanizada que actúa como 'demister'. Todas las líneas correspondientes a la alimentación del vapor se encuentran también calefaccionadas para evitar condensaciones. El dispositivo está diseñado para ser evacuado antes de la carga del líquido frío. Esto se realiza con la válvula la válvula V6 en la posición a (Fig. IV.7). Operando el calderín a una dada temperatura se genera una masa de vapor que desplaza el aire y ocupa la parte superior del calderín, realizándose entonces un purgado del espacio de dosificación: Colocando la válvula V6 en posición c (Fig. IV.7), se ventea la corriente del vapor generado a través de la válvula V7. Este procedimiento se repite 7 veces, permitiendo así la eliminación de impurezas gaseosas hasta niveles no detectables con el espectrómetro de masas. Para la adición/dosificación del vapor puro al manifold se coloca la válvula V6 en posición b (Fig. IV.7).

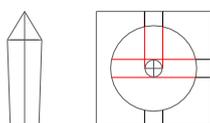
La presión del manifold se determina mediante tres manómetros de diferente rango: uno para vacío (manovacuómetro Matheson 63-5601, 0.25% de exactitud de plena escala de lectura, M-1 en la Fig IV.6), uno de presión de 0-1 MPa (Accu-Drive Modelo 25, con 1 % de exactitud en plena escala de lectura, M-2 en la Fig IV.6) y otro de 0-10 MPa (Accu-Drive Modelo 25, con 1 % de exactitud en plena escala de lectura, M-3 en la Fig IV.6). Estos últimos cuentan con aislantes de diafragma metálico (Accu-Drive Modelo GP140), para minimizar volúmenes muertos y –lo que es más importante- contaminación residual. Las válvulas que conectan los

manómetros (V8-1, V8-2 y V8-3), la línea de retorno (V8-4), la de evacuación (V8-5) y la que comunica al sistema de reacción (V8-6) son válvulas de fuelle calefaccionables y evacuables, Swagelok SS-4H-V13. Estas válvulas junto con las válvulas de regulación de caudal (V4) conforman un dispositivo completo con uniones metal-metal tipo VCR apto para operar a presión (máximo 6.9 MPa) o en vacío y con temperaturas de hasta 473 K.

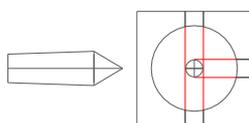


Posiciones V6

a: Evacuación



b: Operación



c: Purga

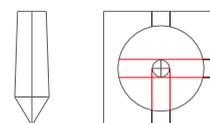


Figura IV.7: Esquema del microcalderín.

IV.4.2 Modulo de reacción

Al módulo de reacción lo conforman un premezclador y un reactor de acero inoxidable 316, de igual volumen (aprox. 37 cm³ cada uno, ambos calefaccionables con control PID de temperatura (ver Figs IV.8 y IV.9).

El premezclador cumple la función de homogeneizar la mezcla de gases reactivos con que se alimenta al reactor. Así, al premezclador se agregan los distintos gases, dosificados a través del manifold, para conformar las mezclas de reacción, registrándose para cada uno de ellos la presión parcial alcanzada luego de cada dosis. La mezcla se agita por intermedio de una turbina operada magnéticamente y se la adiciona al reactor por medio de una válvula de alto rating (alta presión, alto vacío, alta temperatura) que separa a ambos recipientes (Swagelok SS-4UG-V51, V9 en la Fig. IV.6). Conociendo la presión de los gases en el premezclador, la presión en el reactor (en particular vacío) previa a la dosis de reactivos y el volumen de los reservorios, se puede calcular la presión inicial en el reactor una vez abierta la válvula.

El reactor es del tipo “spinning basket”, o Carberry [37,38]. Consta de una canasta giratoria, también operada magnéticamente, en la que se aloja el catalizador particulado. Se define a estos dispositivos como reactores sin gradientes (‘gradientless’) debido a que en ellos se suprimen todos los gradientes en la fase fluida y se maximiza las transferencias de materia y energía entre fases [39]. En la parte superior del mismo se encuentra una válvula de pérdida (Varian Modelo 1000) que permite un muestreo continuo al espectrómetro de masas.

Las bases del premezclador y del reactor fueron conformadas empleando bridas Conflat de acero inoxidable (CF 275) recubiertas internamente con oro, por deposición electrolítica (Ver Fig. IV.10). Ambos recipientes se cierran alojando, entre la base y la parte superior, una arandela de cobre electrolítico deformable y ajustando bulones (de acero inoxidable) que atraviesan ambas bridas, contra la

base de aluminio que opera como placa calefactora (Ver Fig. IV.9). Estos cierres permiten operar en condiciones de presión o vacío y a temperaturas de hasta 573 K. Por la misma razón, se utilizó la válvula de alto rating V9, de tipo fuelle con conexión VCR para interconectar el premezclador y el reactor, permitiendo operar en vacío y presión hasta una temperatura máxima de 921 K.

El reactor cuenta además con un pistón de cierre de acero inoxidable con movimiento axial (Ver Figs. IV.8 y IV.10 d). Estando cerrado, la punta hemisférica del pistón (con recubrimiento de oro electrolítico) descansa en el cuerpo de la brida inferior del reactor, bloqueando el orificio de salida de gases. En esa posición el reactor opera en modo batch, tanto a presión como en vacío. Cuando el pistón está abierto permite evacuar los gases a través de un orificio inferior, hacia una tubería de 1/4" que comunica con el resto del sistema. La estanqueidad se consigue por intermedio de dos o-rings de Kalrez (Perfluoroelastomer Markez[®] Z1216) alojados en el cuerpo del pistón. Estos o-rings permiten operar el reactor en modo continuo (hasta 600 K y 2 MPa). La tubería de evacuación del reactor se conecta a una válvula de 3 vías (Swagelok SS-42GXS4, V10), la que posibilita también la exhaución directa (by-pass) de los gases del manifold sin pasar por la línea del premezclador/reactor, hacia un regulador de contra presión (Tescom 26-1765-24) y el posterior venteo/medición del caudal de gases (Ver Fig IV.6).

La válvula de pérdida Varian 1000 permite controlar una pérdida de gases desde el reactor (rating máximo: 3.4 MPa, 723 K) al sistema de vacío/muestreo del espectrómetro de masas. En su interior posee un asiento plano conformado por un zafiro que sella contra una junta de cobre, lo cual permite flujos de pérdida tan bajos como 1×10^{-8} Torr-lt/s (3×10^{-13} mol/s a 523 K).

Tanto en el premezclador como en el reactor se aloja un agitador, el cual consta de un eje de acero inoxidable con una barra de hierro dulce atravesada en su base (Ver Fig. IV.11 a), conformando este conjunto el soporte de canastillas (Ver Fig. IV.11 b) que se utilizan –en el reactor- para alojar el catalizador particulado. Las

canastillas están construidas con malla de acero inoxidable de 250 mesh en una estructura (base, marco y tapa) construida con plata 900 (Ver Fig. IV.11 b y c). El conjunto conformado por el eje, las canastillas y la tapa se mantiene vertical mediante dos esferas metálicas, una colocada en la base del reactor y otra en la tapa de las canastillas (Ver Fig. IV.8), adonde un posicionador de plata (Ver Figs. IV.11 d) ejerce una leve presión, permitiendo que el conjunto gire sin dificultad. Este diseño permite agitar las canastillas magnéticamente, mediante la rotación de imanes externos que impulsan la barra de hierro interna transversal, fijada al eje. El catalizador se carga en las canastillas (solamente en las del reactor) colocando lana de vidrio en la parte inferior y superior, a fin de impedir que el catalizador escape. Cabe mencionar que, para evitar cualquier reactividad de las partes internas del reactor, todos los componentes del agitado/soporte del catalizador se inertizaron con un baño de oro puro.

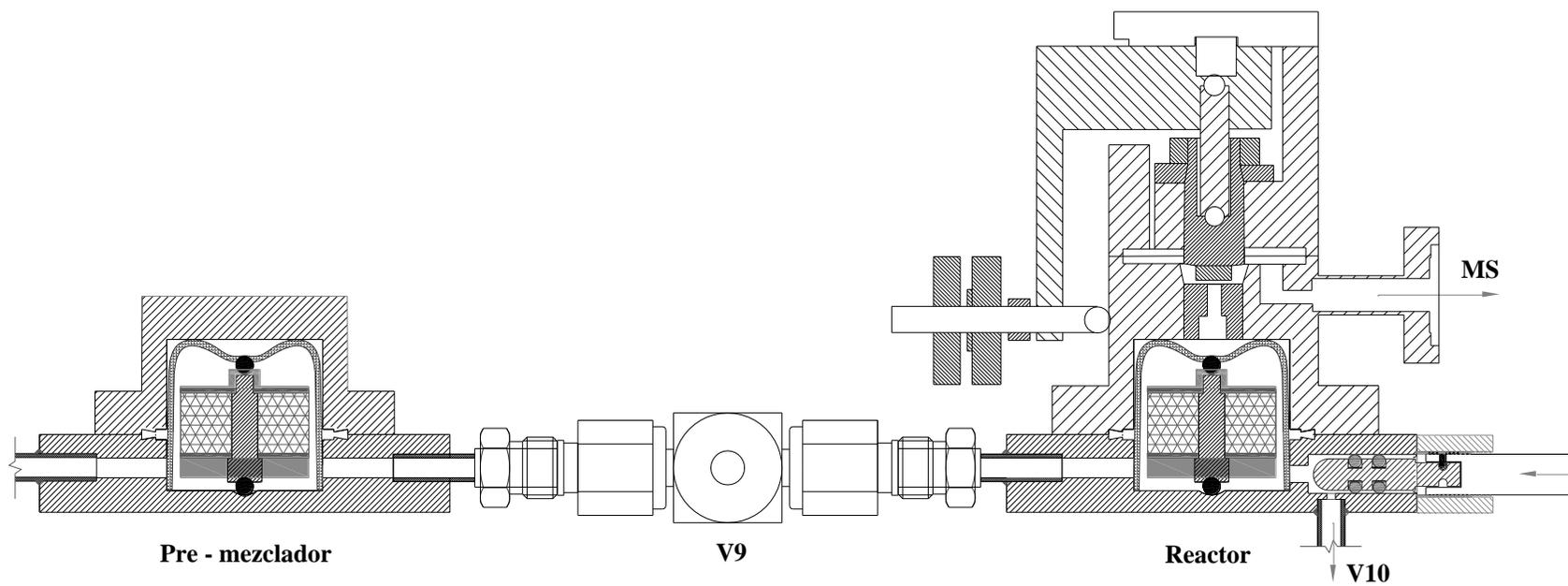


Figura IV.8: Esquema del premezclador y el reactor.

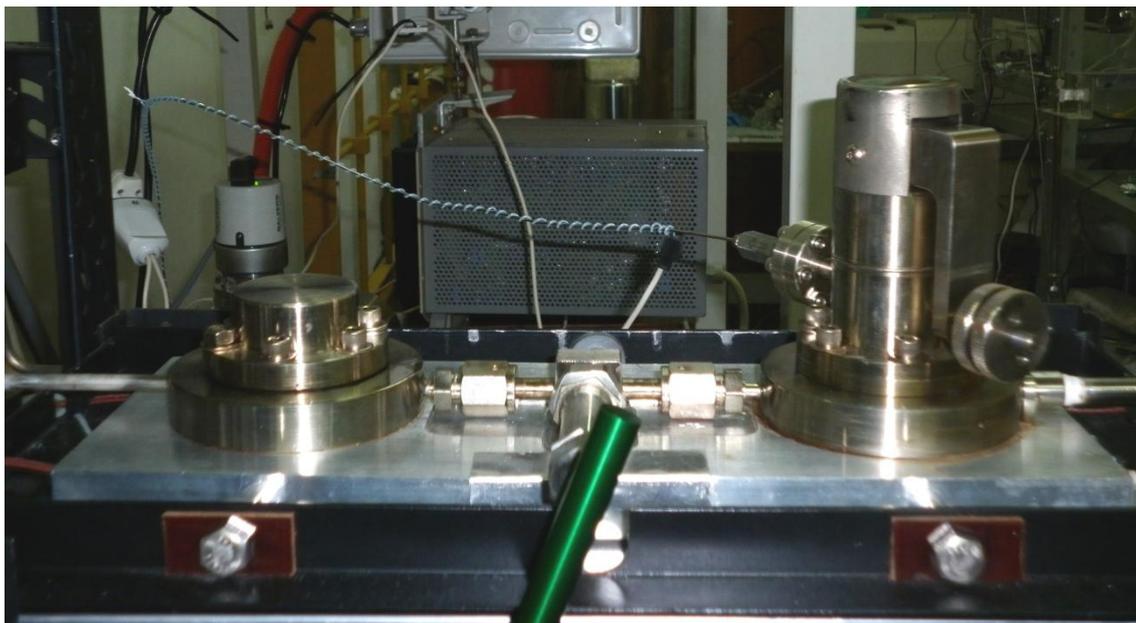


Figura IV.9: Foto del premezclador, el reactor y la válvula de interconexión soportados sobre la placa calefactora.

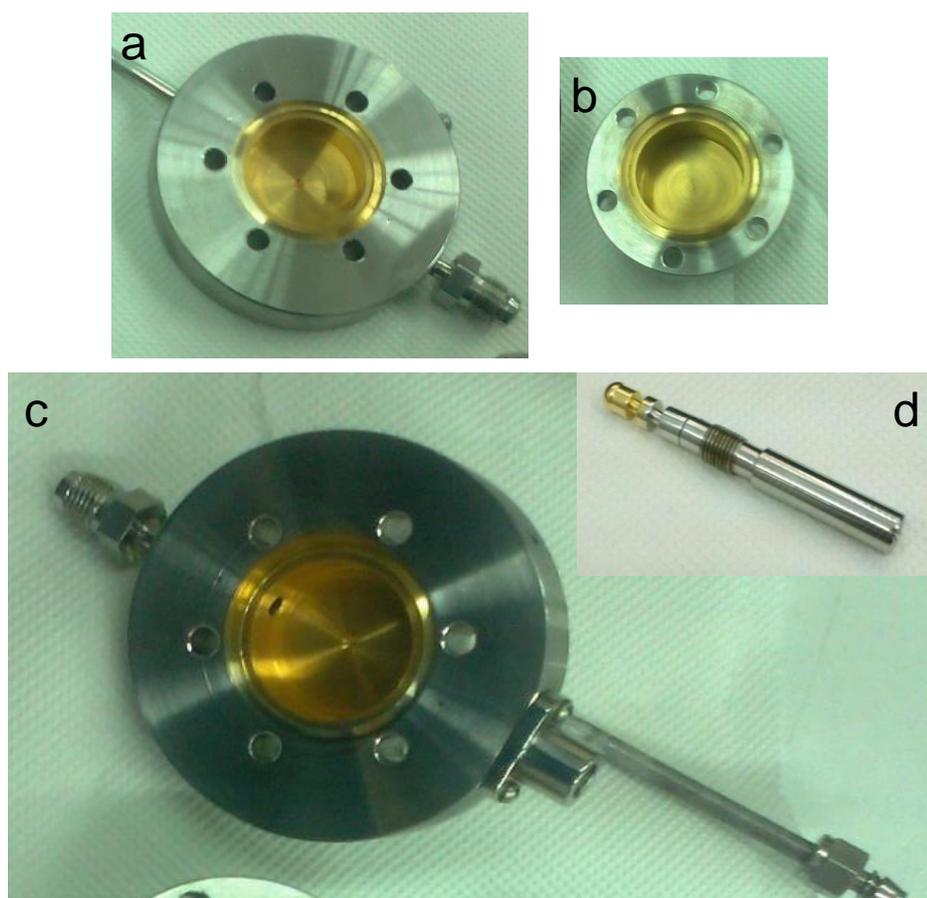


Figura IV.10: Foto de la brida inferior (a) y superior (b) que conforman el premezclador, de la brida inferior del reactor (c) y del pistón de cierre del reactor (d).

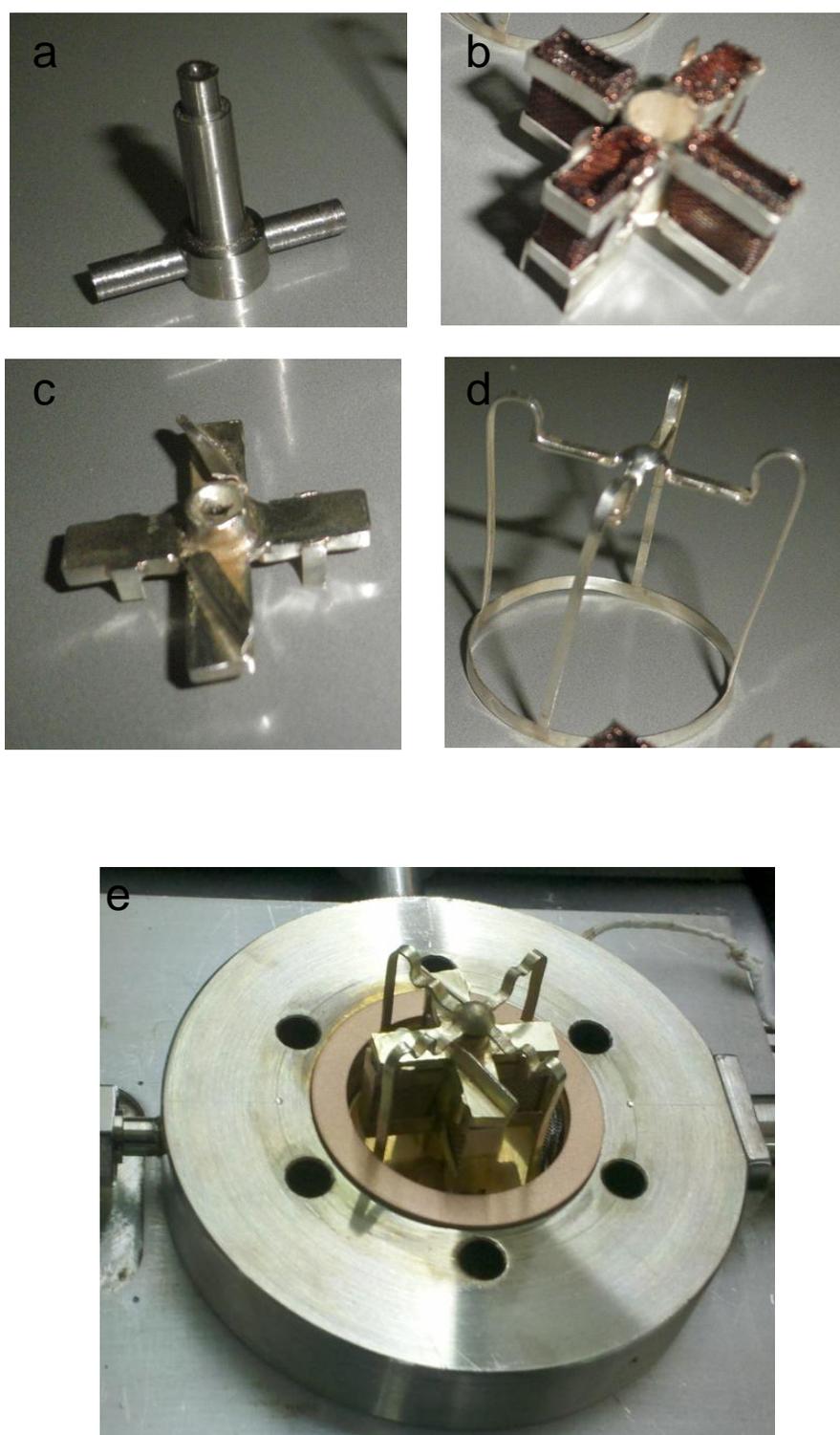


Figura IV.11: Foto del agitador sin recubrimiento de oro: Eje (a), canastas (b), tapa (c), posicionador (d). Foto del agitador con recubrimiento de oro ubicado en la base del reactor.

El reactor y el premezclador están fijados contra la placa calefactora con bulones de acero inoxidable de ¼" que atraviesan las bridas y se ajustan, bajo especificaciones de torque, mediante insertos hembra colocados en la misma (Ver Fig. IV.12). La placa es de aluminio de (360×130×18 mm) y se vincula a un marco estructural por medio de cinco bulones, los que cuentan con una aislación cerámica para evitar la transmisión de calor hacia el mismo. Además, contiene alojados cuatro cartuchos calefactores de 120 W c/u conectados en paralelo. El control de la temperatura se efectúa mediante una termorresistencia Pt100 ubicada en medio de la placa y un controlador PID Omega Modelo CN7800. Otra Pt100 colocada en la base del reactor permite el monitoreo de la temperatura de reacción y el ajuste o corrección de cualquier 'offset'.

Cabe destacar que la placa está dividida en dos partes, para evitar tensiones en el conjunto premezclador, válvula y reactor por diferencias en los coeficientes de dilatación entre el aluminio y el acero inoxidable. Además, la placa contiene orificios que permiten que los agitadores magnéticos externos (Ver Fig. IV.13) se ubiquen lo más cerca posible del premezclador y el reactor. Cada agitador magnético externo está compuesto por un eje de aluminio, una base de hierro dulce y dos imanes cilíndricos de samario-cobalto (Sm₂Co₁₇, EEC D75037510200TIS0H40) alojados sobre la misma. Estos imanes fueron seleccionados debido a su alto producto energético (BH) y coercitividad (H) y a que son capaces de operar hasta 350 °C. Son los imanes con mejores características magnéticas luego de los de neodimio, los que no pudieron ser utilizados porque su temperatura máxima de operación es de 150 °C (Los imanes de alnico, que son también aptos para trabajar a elevadas temperaturas –hasta 425 °C- tienen escasa potencia).

Los agitadores giran accionados por motores (Ver Fig. IV.14) de corriente continua de 90 W, con reguladores de velocidad que permiten controlar desde 50 hasta 5000 rpm. Los motores están fijados a un soporte metálico cuya altura es

regulable. En la parte inferior de la placa se posiciona una base aislante de chapa rellena con lana Kaowool[®]. Para mantener una temperatura homogénea en todo el módulo de reacción y una buena aislación térmica del exterior, se coloca en la parte superior del conjunto una tapa desmontable conformada por una chapa externa de hierro y una chapa interna de aluminio, con un relleno interior de Kaowool).

En la Figura IV.15 se observa una foto completa de todo el equipo de reacción.

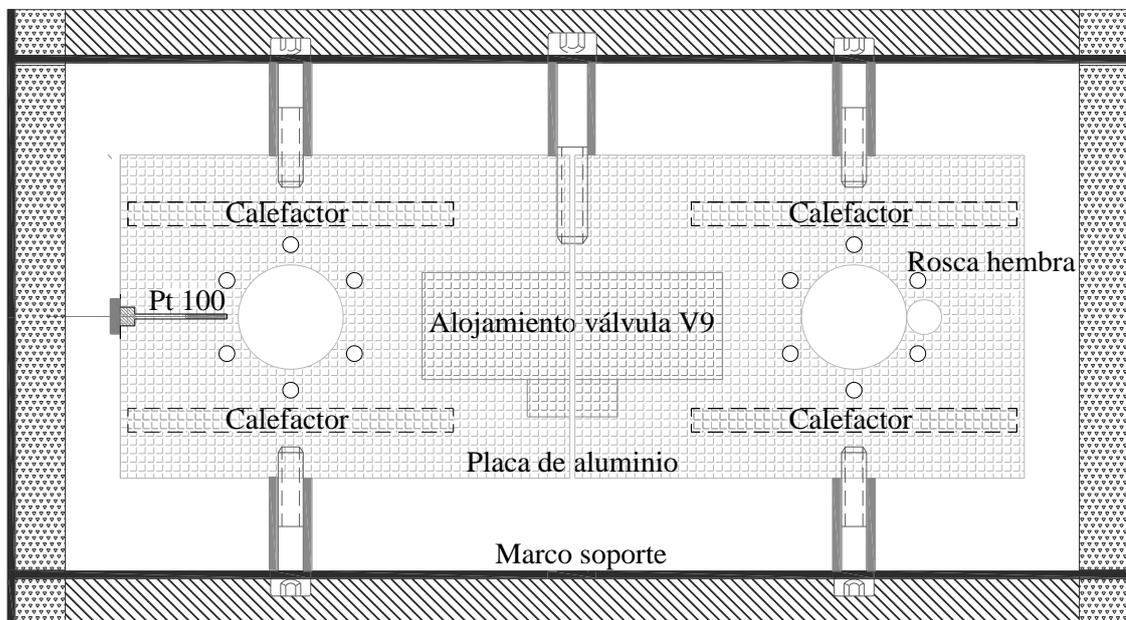


Figura IV.12: Esquema de la placa calefactora. Vista superior.

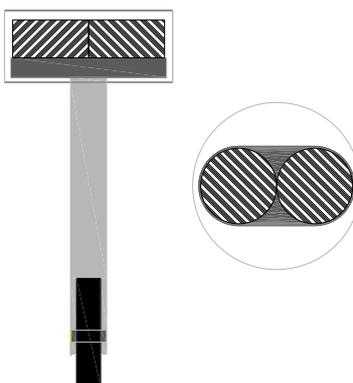


Figura IV.13: Esquema de los agitadores externos.

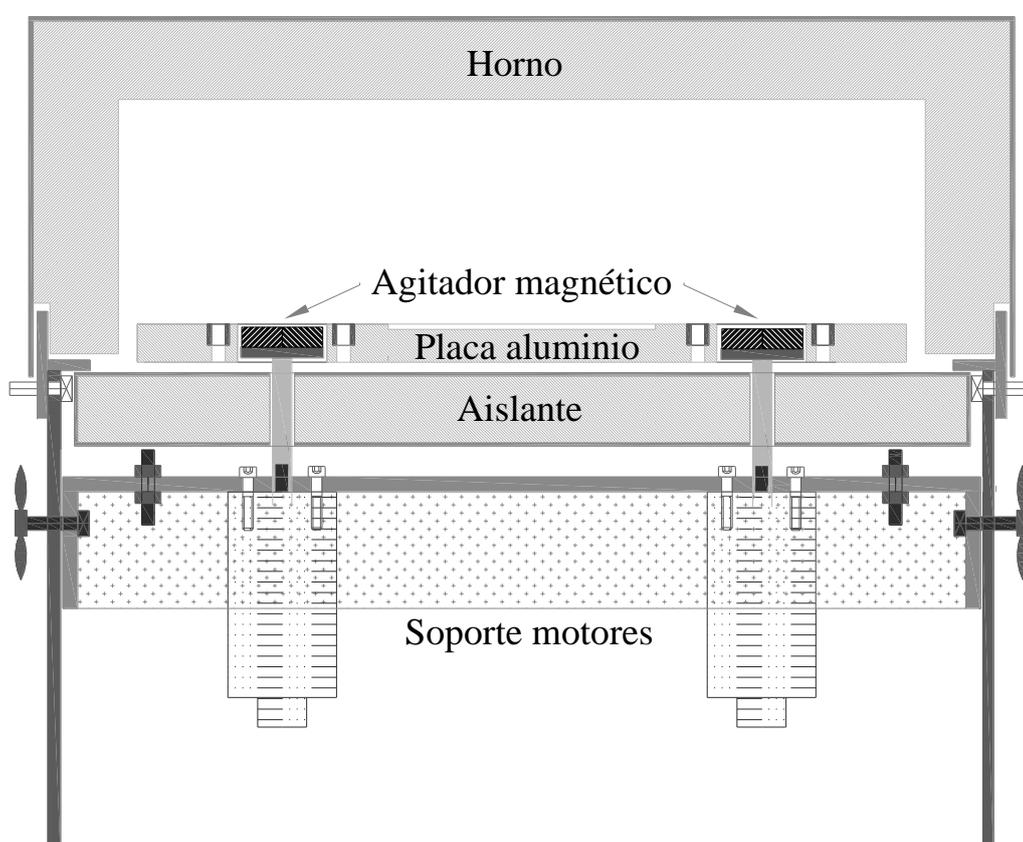


Figura IV.14: Esquema de la placa calefactora, los agitadores, los motores, el soporte de los motores, el aislante inferior y el horno superior.

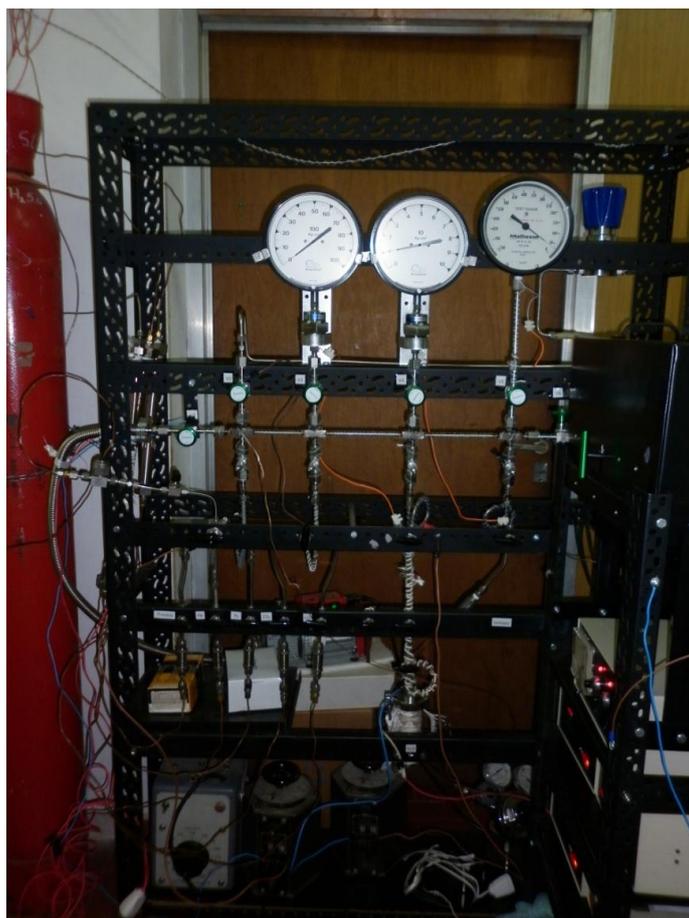


Figura IV.15: Fotografías del equipo de reacción completo.

IV.5 Detalles operativos y de análisis de resultados

Como ya se indicara, el microrreactor se diseñó tanto para obtener velocidades iniciales de reacción (en modo batch) como velocidades de reacción en modo continuo (o 'flow'). En esta sección se detallan algunos protocolos de operación del reactor para la obtención de datos confiables para determinar tales velocidades. Además, se presenta la validación realizada con medidas de actividad catalítica en la síntesis de metanol usando dos catalizadores: uno novedoso $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Pd/SiO}_2$ y otro comercial de $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$.

IV.5.1 Preparación de mezclas de reacción

Como se describió previamente, el sistema de reacción permite preparar diferentes tipos de mezclas, dado que cuenta con un manifold evacuable y tres manómetros de diferente rango para determinar la presión desde valores subatmosféricos hasta 10 MPa.

Operando en modo batch, teniendo en cuenta que el premezclador y el reactor poseen prácticamente igual volumen (aprox. 37 cm^3), para obtener una mezcla de reacción a una determinada presión en el reactor (el cual se encuentra pre- evacuado) se debe preparar dicha mezcla en el premezclador con el doble de la presión deseada. Una vez obtenida la premezcla, la apertura de la válvula V9 de interconexión entre los dos recipientes permite el equilibrado de las presiones.

Así, para preparar dicha mezcla de reacción, se hace vacío (aprox. 600 Pa) en el manifold, en el PM y en el reactor. Luego se cierra la válvula que conecta a la bomba de vacío (V8-5) y la que conecta al reactor (V8-6). Posteriormente se cierra la válvula V9 y se agrega un primer gas escogido al premezclador midiendo la presión con el manómetro correspondiente. Cuando se llega a la presión parcial calculada de este gas –según la composición deseada- se cierra la válvula que conecta el manifold con el premezclador (V8-6). Luego se realiza vacío en el manifold y se procede a la carga de otro gas hasta su presión parcial, para así

generar –por operaciones sucesivas de carga y evacuación del manifold- la mezcla de reacción deseada. Una vez preparada la mezcla, se agita durante algunos minutos el premezclador (400 rpm) y luego se abre la válvula que conecta al reactor (V9) para producir el llenado del mismo con la mezcla preparada. Al cabo de 1 min la presión en los dos reservorios ya se encuentra estabilizada y se procede entonces al cerrado de la válvula V9.

Para operar en modo continuo o bajo flujo ('flow'), basta con evacuar el manifold solamente después del pretratamiento del catalizador (ver más abajo), cerrando la válvula V8-6 y preparando una mezcla de gases de la composición deseada, circulando la misma a través del by-pass (V8-4, V10) y midiendo los caudales (parciales y total) en la línea de venteo a la salida del regulador de contra-presión). Una vez estabilizado el sistema a la presión y caudal deseados, se abre la válvula V8-6 y se conmuta la V10 hacia la línea reactor/regulador de contra-presión.

IV.5.2 Protocolos experimentales

Todos los experimentos comienzan con la carga del catalizador en el reactor. Para alojar el material en las canastillas del reactor sin que este se filtre por las mallas de 250 mesh (según el caso, dicha carga puede variar entre aprox. 0.1 a 1 g), se prepararon pastillas de aprox. 0.25 mm de espesor, trituradas y tamizadas (+20/-30 mesh, 0.5 a 0.8 mm). En la base y la parte superior de cada canastilla se agregó lana de vidrio silanizada de modo de evitar pérdidas de material.

Los catalizadores fueron siempre pre-reducidos antes de su evaluación. Dicha reducción se efectuó *in situ* bajo flujo de H₂ (generalmente 50 ml/min), con una rampa de calentamiento (generalmente 2 K/min) desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada, manteniéndose esta temperatura durante un lapso de tiempo acorde al protocolo definido para cada catalizador. Cabe mencionar que para evitar 'desgarros' de los o-rings de Kalrez del pistón de cierre del reactor y,

consecuentemente, la inutilidad de la corrida experimental se operó hasta 550 K como límite máximo de temperatura de pre-reducción.

Una vez finalizada la pre-reducción, se enfrió el reactor bajo flujo de H₂ hasta la temperatura de reacción deseada. En el modo continuo ('flow') se procedió como ya fuera descrito. En cambio, para operar en modo batch, se cerró el reactor con el pistón de cierre y se ajustó la válvula de pérdida ('leak valve') en una posición de mínima apertura, adecuada como para obtener suficiente muestra para su análisis en el espectrómetro de masas. Luego se evacuó (600 Pa) durante 20 min todo el sistema (manifold, premezclador y reactor) y se aisló el reactor con la válvula V9. A continuación, la mezcla reaccionante (preparada en el premezclador al doble de la presión operativa deseada como se indicara previamente) se introdujo al reactor para evaluar el desempeño del catalizador. Durante el agregado de la mezcla reactiva se mantuvo completamente abierta la válvula V9 durante un minuto (Fig. IV.6), agitando a baja velocidad (100 rpm) tanto el premezclador como el reactor. Al cabo de ese lapso se aisló el reactor, agitando a 700 rpm. Este diseño de la unidad permite la cuantificación de la composición de la mezcla gaseosa contenida en el reactor en todo momento, desde la adición de la mezcla reactiva, mediante la válvula de pérdida conectada al espectrómetro de masas. Dicha pérdida ocasiona una leve caída de presión dentro del reactor, la que depende de la presión del experimento, como se discute más adelante.

IV.5.3 Tratamiento de datos analíticos

La válvula de pérdida tiene una apertura de descarga regulable de tal suerte que, para una apertura fija, el caudal del gas de pérdida es proporcional a la diferencia de presión entre el reactor (0.1 a 2 MPa) y la cámara de muestreo (0.01 Torr) conectada al cuadrupolo del espectrómetro de masas. Cuando el reactor es operado en modo batch y una pequeña porción de gases fluye desde el mismo hacia el sistema de muestro del espectrómetro de masas (en particular, además,

cuando la/s reacción/es involucrada/s conlleva/n un cambio en el número de moles), la presión en el interior del reactor varía y por lo tanto también varía la masa que ingresa al espectrómetro. Por ello, todas las mezclas de gases utilizadas incluyeron, deliberadamente, una pequeña fracción de gas inerte (He o Ar) como estándar interno. Todo el análisis de señales del espectrómetro fue realizado tomando como referencia dicha señal.

Cada gas que ingresa al espectrómetro de masas se fragmenta de acuerdo a la energía de ionización del cátodo escogida, con la consiguiente separación de los iones cargados positivamente en el cuadrupolo. Por ejemplo, en la Fig. IV.16 se presenta un espectro tipo para el metanol. Como puede allí observarse, la señal $m/z = 31$ correspondiente al ion CH_3O^+ , es la más importante entre los fragmentos del metanol, siguiendo las de relaciones $m/z = 32, 29, 16$, etc. En la Tabla IV.1 se muestran los fragmentos más importantes de los gases relacionados con la síntesis de metanol y sus intensidades relativas para una energía de ionización de 90 eV .

Los parámetros de medición del espectrómetro Balzers QMG 421 empleados en esta tesis se consignan en la Tabla IV.2. En un experimento dado asociado con la síntesis de metanol, los gases (reactivos o productos) tales como H_2 , CO_2 , CO , CH_3OH , H_2O , trazas de $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ y CH_4 y el inerte que se utilice ingresan simultáneamente al espectrómetro de masas, produciendo señales con las siguientes relaciones masa/carga (m/z): 2, 3, 4, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 22, 28, 29, 31, 32, 40, 44, 45, 46. Como ejemplo se muestra en la Fig. IV.17 la evolución de los fragmentos masas en función del tiempo para una corrida de reacción típica (mezcla $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{He} = 75/22/3$ v/v; 1.6 Mpa; 498 K). En dicha figura se observan las señales principales $m/z = 2$ (x 0.01), 4, 18, 28 (x 5), 31 (x 200) y 44 de los compuestos H_2 , He, H_2O , CO , CH_3OH y CO_2 y las demás señales, cuyas intensidades son menores a 1×10^{-9} A. Como existe interferencia entre algunas señales, es decir que una dada m/z puede provenir de más de un compuesto (como es el caso de la señal 28, proveniente del CO_2 o CO), el primer paso consiste en

correlacionar la intensidad de cada señal con su compuesto de origen utilizando los datos de la Tabla IV.1. Se procede de la siguiente manera: Se identifican aquellos compuestos cuyos fragmentos principales no presentan interferencia (CO_2 , $m/z = 44$; H_2O , $m/z = 18$; MeOH , $m/z = 31$; Ar , $m/z = 40$; y/o He , $m/z = 4$). Con esas señales puras y las señales relativas de la Tabla IV.1 se calculan las intensidades de los demás fragmentos. Para el CO_2 , por ejemplo, con la intensidad de la señal de $m/z = 44$ se calculan las intensidades correspondientes a sus fragmentos, con $m/z = 16$, 28 , 12 y 45 . Luego, para los demás compuestos que presentan superposiciones se realizan las sustracciones correspondientes a la intensidad total de cada señal obtenida. Por ejemplo, para la señal $m/z = 28$, al valor total medido se sustrae el valor correspondiente al fragmento CO^+ proveniente del CO_2 . El resultado neto obtenido corresponde a la señal del CO puro. De igual manera se procede para los demás compuestos.

Una vez identificadas las intensidades de señal de cada fragmento se deben correlacionar tales intensidades con las fracciones molares de los gases respectivos dentro del reactor. Para eso se utilizan los valores de las calibraciones diarias realizadas, a saber: La primera de ellas es un blanco de reacción, es decir la repetición íntegra del experimento sin catalizador (con igual protocolo de pre-reducción y mezcla reaccionante de composición pre-establecida, para descartar posibles 'efectos de memoria' del dispositivo). Con las señales obtenidas en este blanco se calibra la intensidad de base de los reactivos. Por ejemplo, para la mezcla $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{He} = 75/22/3$ v/v se identifica que intensidad de señal es esperable para $m/z = 2$, 44 , 4 , etc.. En cambio, para los productos de reacción se utiliza el muestreo, en las mismas condiciones de reacción pero *sin* catalizador, de una mezcla de gases que simule la mezcla de gases en equilibrio termodinámico para las condiciones de trabajo escogidas (presión y temperatura). Para el ejemplo de la Fig. IV.17 se obtienen las fracciones molares que se observan en la Fig. IV.18.

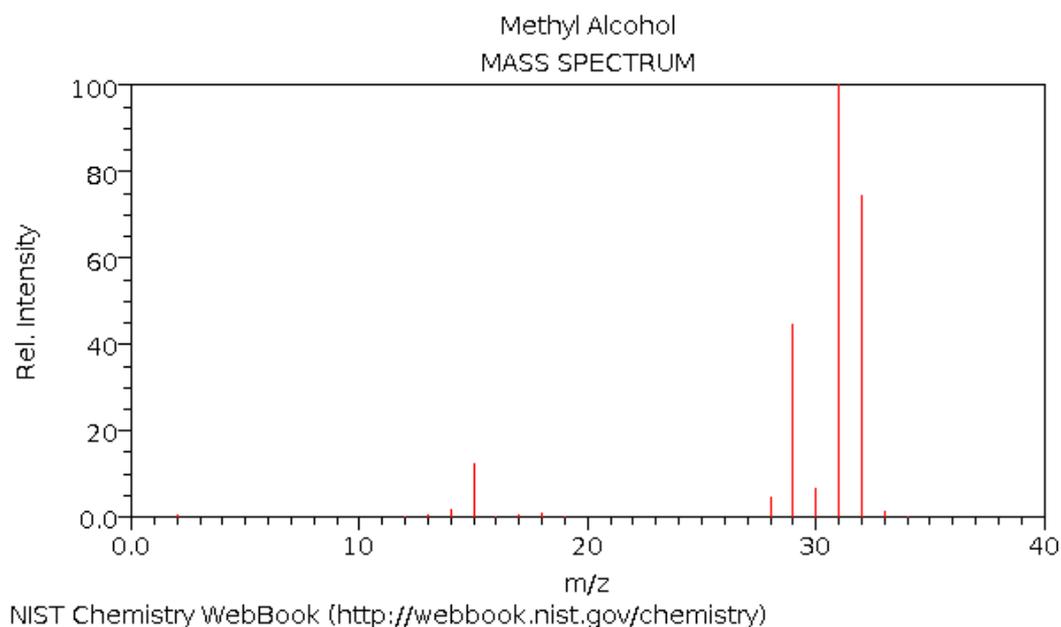


Figura IV.16: Fragmentación tipo del metanol. Energía de ionización 90 eV.

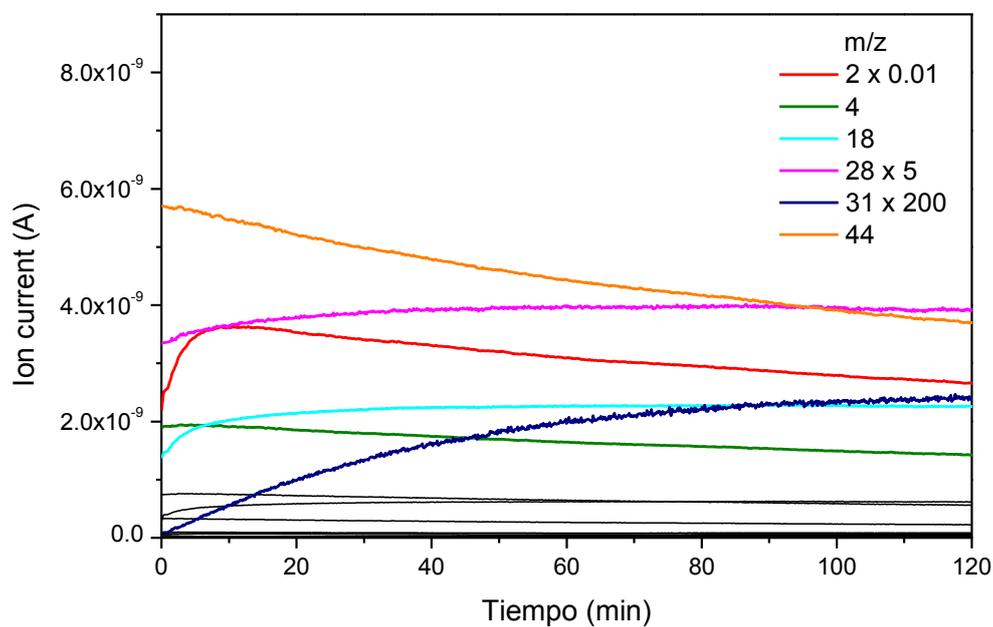
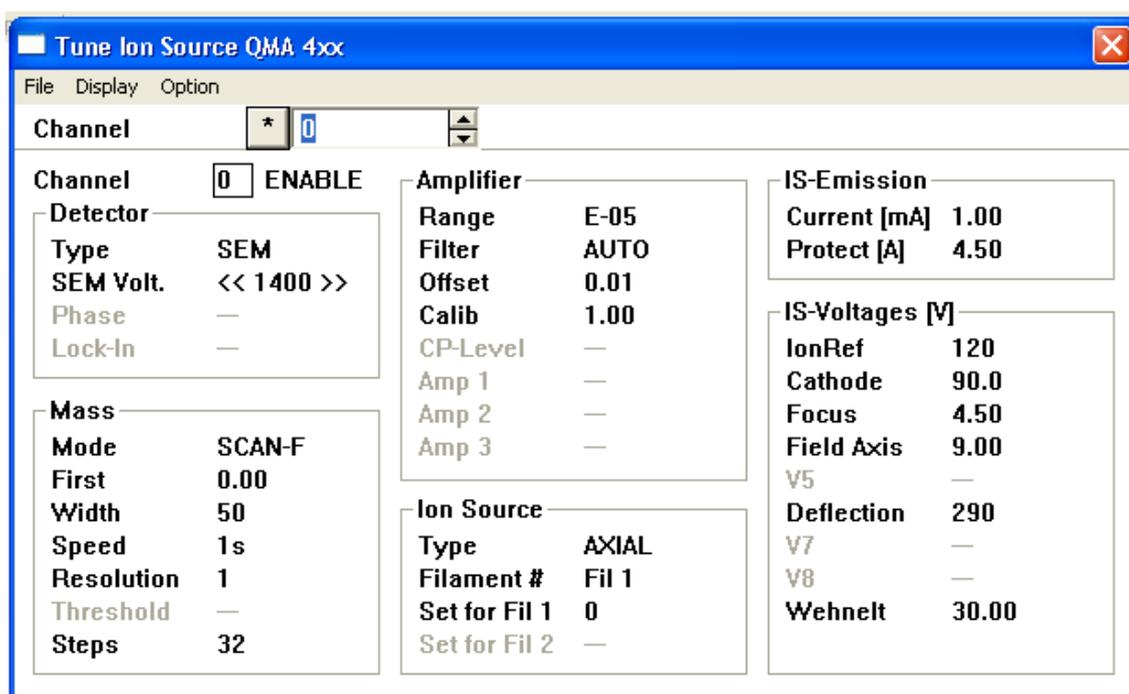


Figura IV.17: Evolución temporal de los fragmentos de masas de un experimento de evaluación de síntesis de metanol con un catalizador $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Pd/SiO}_2$ (PdGa30; mezcla $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{He} = 75/22/3$ v/v; 1.6 MPa; 498 K). Energía de ionización 90 eV.

Tabla IV.1. Principales fragmentos obtenidos con el espectrómetro de masas Balzers QMG 421 e intensidades relativas para H₂, CO₂, CO, H₂O, MeOH, DME, CH₄, He, Ar.

Gas	Fragmento	m/z	Señal relativa %
H ₂	H ₂ ⁺	2	100
	H ⁺	1	3
CO ₂	CO ₂ ⁺	44	100
	O ⁺	16	14.3
	CO ⁺	28	9.3
	C ⁺	12	7.2
	¹³ CO ₂ ⁺	45	1.4
CO	CO ⁺	28	100
	O ⁺	16	4.3
	C ⁺	12	1.7
	¹³ CO ⁺	29	1.4
	C ⁺	14	0.8
H ₂ O	H ₂ O ⁺	18	100
	HO ⁺	17	27
CH ₃ OH	CH ₃ O ⁺	31	100
	CH ₃ OH ⁺	32	75
	CHO ⁺	29	45
	CH ₃ ⁺	15	12
CH ₃ OCH ₃	CH ₃ OCH ₂ ⁺	45	100
	CH ₃ OCH ₃ ⁺	46	61
	CHO ⁺	29	39
	CH ₃ ⁺	15	24
CH ₄	CH ₄ ⁺	16	100
	CH ₃ ⁺	15	85
	CH ₂ ⁺	14	16
He	He ⁺	4	100
	He ⁺⁺	2	
Ar	Ar ⁺	40	100
	Ar ⁺⁺	20	

Tabla IV.2. Parámetros de medición del Espectrómetro de Masas Balzers QMG 421.



IV.5.4 Obtención de velocidades iniciales de reacción

Una vez obtenidas las fracciones molares de cada uno de los gases (reactivos y productos) dentro del reactor se procede a calcular las velocidades iniciales de reacción (operación en modo batch). Para ello, se calculan las derivadas temporales de cada una de las fracciones molares de los compuestos de acuerdo a la Ec. IV.10. Luego, teniendo en cuenta la presión y temperatura de operación se obtienen el número de moles que reaccionaron (o se produjeron). Finalmente se normaliza por la masa de catalizador empleada y/o la superficie específica del catalizador, según corresponda.

IV.5.5 Confiabilidad de resultados

Entre las principales características de los experimentos que se pueden realizar con el sistema de reacción diseñado se encuentran las siguientes:

- La preparación de mezclas reaccionantes por adición sucesiva de cada gas midiendo las presiones parciales es reproducible en experimentos diferentes. Es además exacta: de la comparación entre la composición de una mezcla generada con el dispositivo diseñado y una similar pre-ensada (adquirida a un proveedor de gases), se concluyó que ambas eran prácticamente idénticas (error estimado de 3 %).
- El mezclado (con una agitación mínima de 300 rpm) tanto en el premezclador como en el reactor es perfecto, aún en condiciones de flujo continuo (operación como reactor CSTR de recirculación interna).
- En los blancos de reacción realizados para los experimentos en modo batch, la relación de intensidades de cada señal con la del gas inerte es constante a partir de los tres minutos de iniciado el experimento. Así, se puede calcular confiablemente la concentración de cada gas dentro del reactor solo al cabo de algunos minutos de operación.

- Con una velocidad agitación superior a 400 rpm no existen ya limitaciones a la transferencia de materia externa en el reactor. Esto fue comprobado para la RWGS (la reacción más rápida) en condiciones de reacción bajo flujo (CSTR) a 498 K y 0.1 MPa, variando la velocidad de agitación y utilizando tanto catalizadores de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Pd/SiO}_2$ como catalizadores de Cu-Ga-Zr. Por carácter transitivo, en modo batch tampoco se espera que haya limitaciones a la transferencia de materia a partir de ese grado de agitación.
- Con respecto a limitaciones a la transferencia interna de materia (en las partículas de catalizador) se probó, variando el espesor de partícula para la reacción y condiciones descritas en el inciso anterior, que el tamaño máximo de las partículas de los catalizadores debe ser de aprox. 20/30 mesh (ca. 0.25 mm).

IV.5.6 Experimentos de validación

Para corroborar la calidad de las mediciones espectrométricas se realizaron experimentos en modo batch, con dos catalizadores diferentes de síntesis de metanol.

Primero se utilizó el catalizador $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Pd/SiO}_2$ (PdGa30) a 1.6 MPa y 498 K, empleando una mezcla reactiva de $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{He} = 75/22/3$ durante 120 min. Como puede observarse en la Fig. IV.18, el balance estequiométrico ‘cierra’ aceptablemente: Es decir, la suma de las fracciones molares de metanol, monóxido de carbono y dimetiléter (tres veces) es igual a la de agua. Además, las fracciones molares de monóxido de carbono, metanol y dimetiléter (DME) se corresponden con la desaparición del CO_2 (balance de carbón). Solo las fracciones molares de hidrógeno y agua presentan una alta incertidumbre en los instantes iniciales de reacción (primeros 10 min). Esto es debido a la elevada presión de base (‘background pressure’) de dichos componentes *dentro de la cámara de muestreo del MS*, en los instantes previos al inicio del experimento, resultado de la reducción con H_2 . También se realizó el mismo experimento con un catalizador comercial de

Cu/ZnO/Al₂O₃ (BASF). En la Fig. IV.19 se presenta la evolución temporal de las fracciones molares de CH₃OH, CO y H₂O, junto con los respectivos valores de equilibrio termodinámico (rectas del mismo color) para las condiciones de temperatura y presión del experimento (estos últimos valores se calcularon suponiendo una caída de presión de 0.1 MPa/h). Como puede observarse, con este catalizador y para la carga empleada (aprox. 1 g) las fracciones molares alcanzan los valores de equilibrio al cabo del lapso experimental (error aprox. < 13 %). Esta observación, junto con la concordancia de los balances de materia, sugiere que los resultados experimentales son confiables.

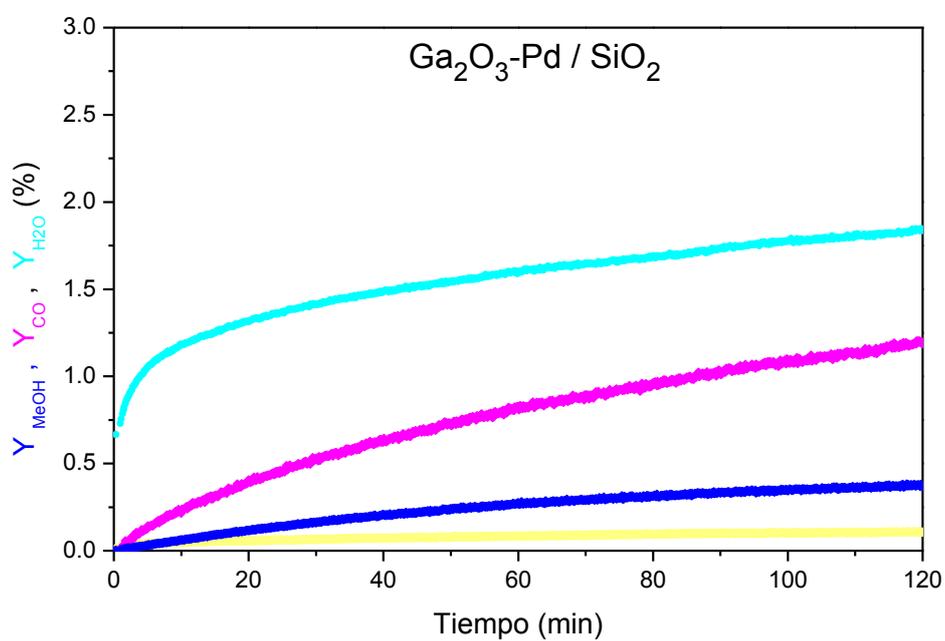
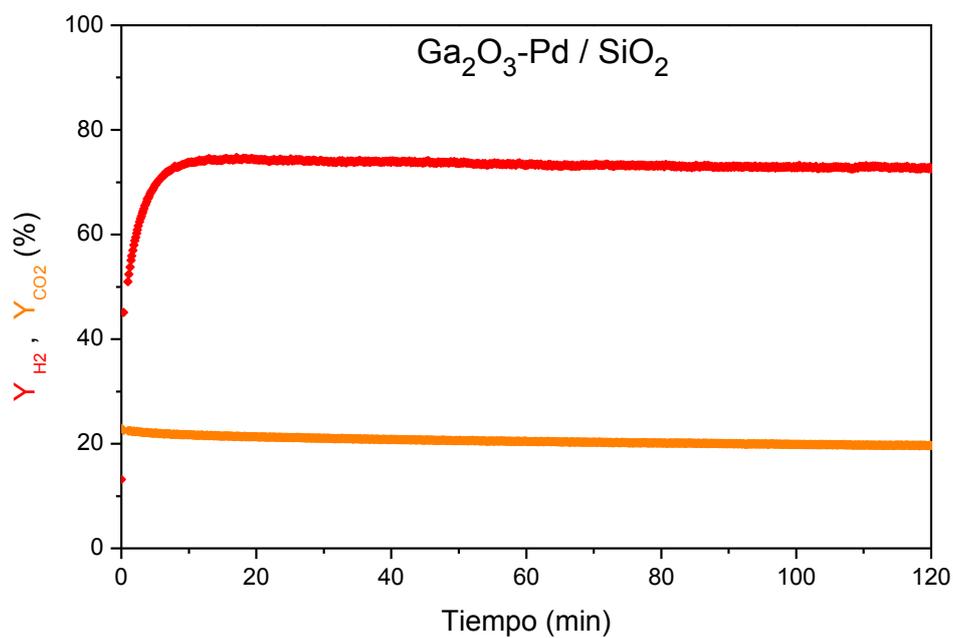


Figura IV.18. Actividad catalítica (mezcla $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{He} = 75/22/3$ v/v) a 1.6 Mpa, 498 K para $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Pd/SiO}_2$. Aprox. 460 mg de catalizador. Y_{H_2} %: rojo. Y_{CO_2} %: naranja. $Y_{\text{CH}_3\text{OH}}$ %: azul. Y_{CO} %: magenta. $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ %: celeste. Y_{DME} %: amarillo.

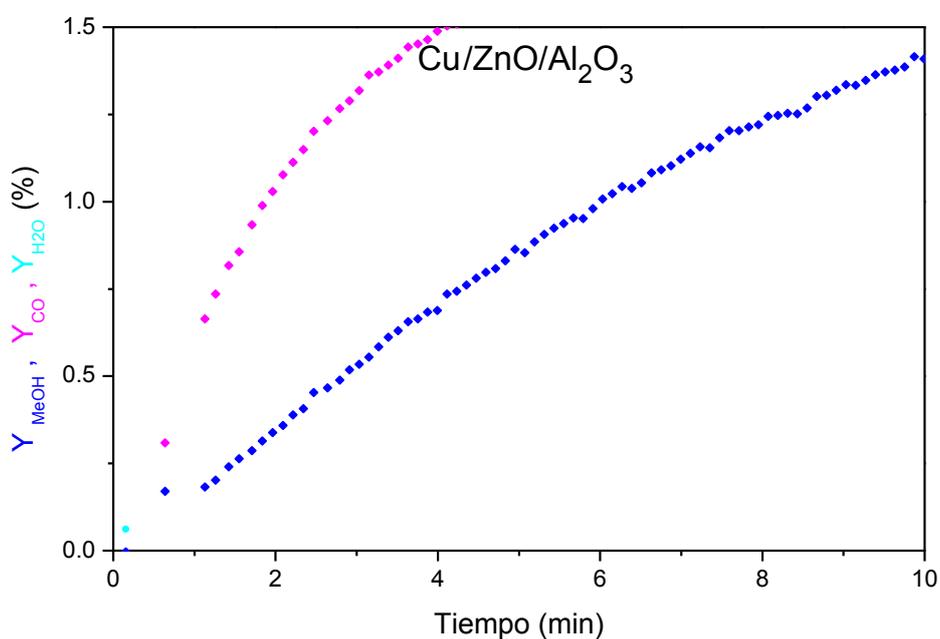
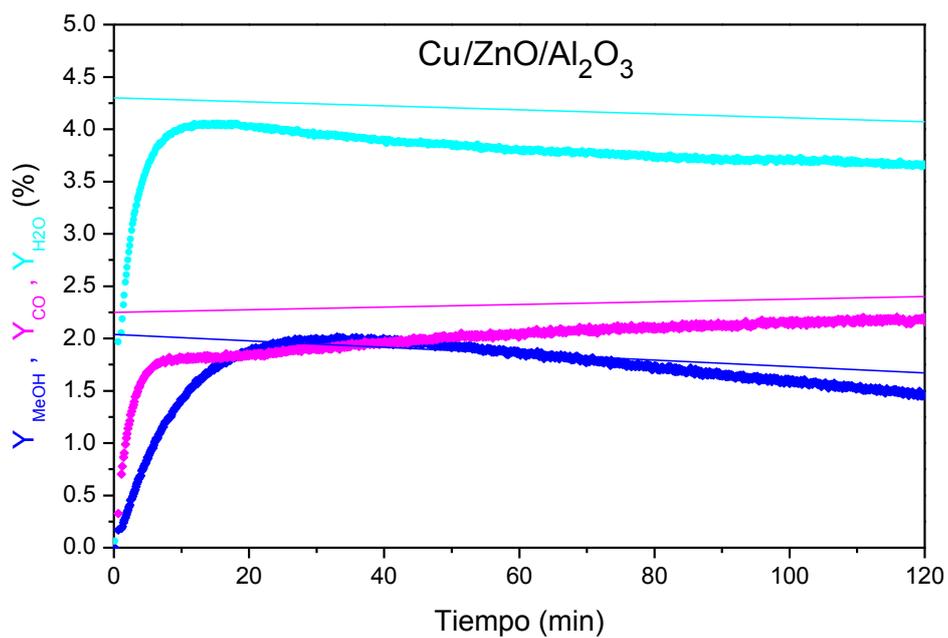


Figura IV.19: Actividad catalítica (mezcla H₂/CO₂/He = 75/22/3 v/v) a 1.6 Mpa, 498 K para Cu/ZnO/Al₂O₃. Aprox. 1 g de catalizador. Y_{CH₃OH} %: azul. Y_{CO} %: magenta. Y_{H₂O} %: celeste. Las rectas representan los correspondientes valores de equilibrio termodinámico.

IV.6 Verificación de ausencia de limitaciones de transferencia de materia y energía

Existen diversos criterios que permiten identificar las condiciones bajo las cuales los fenómenos de transporte pueden distorsionar la información cinética intrínseca. Bajo condiciones de estado estacionario se pueden utilizar, para verificar la ausencia de limitaciones de transferencia de materia y energía en las partículas del catalizador, el número de Carberry (transferencia de masa externa), el parámetro Wheeler-Weisz (difusión interna), y los números de Prater para transporte de calor externo e interno.

Sin embargo, en condiciones transitorias (o 'estado transitorio') hay reacciones que proceden a velocidades superiores que las de estado estacionario (EE). Para estas situaciones, por tanto, los criterios de verificación deben ser al menos tan estrictos como los de EE. Es por esto que, además de los criterios de EE se deben cumplir otros relacionados con dichos estados transitorios, para poder así considerar a los datos experimentales obtenidos como genuinamente representativos de información cinética intrínseca.

A modo de ejemplo, se verifican a continuación el cumplimiento de varios criterios de ausencia de limitaciones al transporte para el experimento realizado con el catalizador comercial Cu-Zn-Al BASF a 1.6 MPa, 498 K con H₂/CO₂/He= 75/22/3 ($R_{\text{MeOH}} = 4.7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$, ver Inc. IV.5.6) por cuanto, si se cumplen los criterios con este catalizador, es esperable que se cumplan también con el catalizador PdGa30 ya que las velocidades de reacción con este material son menores bajo las mismas condiciones.

- **Ausencia de resistencia externa a la transferencia de materia en E.E.**
(Criterio de Carberry [40])

$$\text{Número de Carberry (N}_{Ca}\text{): } \frac{R_{\text{CH}_3\text{OH}}}{k_g a' C} < 0.01 \quad (\text{IV.11})$$

Para las condiciones experimentales aquí empleadas:

ρ : Densidad del catalizador (g/cm^3)	1.2
$R_{\text{CH}_3\text{OH}}$: Velocidad de reacción ($\text{mol}/\text{cm}^3_{\text{bed}} \cdot \text{s}$)	5.66×10^{-7}
k_g : Constante de transferencia de materia (cm/s)	2.4
a' : Relación área/volumen pellet (cm^{-1})	141.5
C_{CO_2} : Concentración ($\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{cm}^3$)	8.61×10^{-5}
N_{Ca}	$1.94 \times 10^{-5} < 0.01$

El valor de la constante de transferencia de materia utilizado corresponde al calculado por Graff et. al. [41] para un catalizador comercial Cu-Zn-Al de similares características y un reactor de canasta giratoria con una velocidad tangencial de 0.35 m/s. En este trabajo, la velocidad tangencial empleada fue de 0.5 m/s, por lo que se estima que la constante de transferencia es como mínimo el valor utilizado en el cálculo anterior.

- **Ausencia de resistencia interna a la transferencia de materia en E.E.**

(Criterio de Wheeler-Weisz):

$$\frac{R_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot L^2}{C \cdot D_e} < 0.1 \text{ [40]} \quad \text{o} \quad \frac{R_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot L^2}{C \cdot D_e} \cdot \frac{n+1}{2} < 0.1 \text{ [42]} \quad (\text{IV.12})$$

L: $1/a'$ (cm)	7.065×10^{-3}
D_e : Difusividad efectiva (cm^2/s) [41]	0.062

Según [40]:	$5.3 \times 10^{-6} < 0.1$
-------------	----------------------------

Según [42]	$5.3 \times 10^{-6} \frac{n+1}{2} < 0.1$
------------	--

El valor del orden de reacción (n) se desconoce. No obstante, el criterio anterior se cumple aún para cualquier valor de n que pudiese corresponder a la reacción de síntesis de metanol.

- Ausencia de resistencia externa a la transferencia de energía en E.E.

(Número de Prater):

$$\frac{|\Delta H| \cdot C}{\rho C_p T (Le)^{2/3}} \cdot N_{Ca} < 0.01 \text{ [40]} \quad \text{o} \quad \frac{k_g \cdot |\Delta H| \cdot C}{h \cdot T} \cdot \frac{E_a}{R \cdot T} \cdot N_{Ca} < 0.05 \text{ [42]} \quad \text{(IV.13)}$$

ΔH : Entalpía de reacción (J/mol)	49580
ρ: Densidad del fluido (g/cm ³)	4.42 × 10 ⁻³
C _p : Capacidad calorífica fluido (J/g.K)	4.7
Le: Difusividad térmica/molecular	3.106
h: Coef. Transferencia de calor (J/s.cm ² .K) [41]	0.065
E _a : Energía de activación (J/mol) [41]	87500
R: constante de los gases (J/mol.K)	8.31447

Según [40]	$3.76 \times 10^{-6} < 0.01$
------------	------------------------------

Según [42]	$1.3 \times 10^{-7} < 0.05$
------------	-----------------------------

La difusividad térmica (α) fue calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho C_p} \quad (IV.14)$$

siendo λ la conductividad térmica del catalizador igual a 0.004 (J/s.cm.K) [41].

- **Ausencia de resistencia interna a la transferencia de energía en E.E.**

(Número de Prater):

$$\frac{|\Delta H| \cdot D \cdot C}{\lambda T} < 0.05 \quad [40] \quad \text{o} \quad \frac{|\Delta H| \cdot D \cdot C}{\lambda T} \cdot \frac{E_a}{R \cdot T} \cdot \frac{R_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot L^2}{C \cdot D_e} \cdot \frac{n+1}{2} < 0.05 \quad [42] \quad (IV.15)$$

Según [40]	0.133 < 0.05
------------	--------------

Según [42]	$1.5 \times 10^{-5} \frac{n+1}{2} < 0.05$
------------	---

Como puede observarse el criterio de Moulijn et al. [42] se cumple para cualquier valor obtenible experimentalmente de n . En cambio, el criterio de Carberry [40] no se cumple. No obstante es preciso aclarar que este último criterio se desarrolló para el hipotético caso en que la conversión del reactivo es 100 % dentro del pellet –es decir, cuando el gradiente de concentración es máximo– y en consecuencia el gradiente de temperatura también sería máximo. Por lo tanto el criterio postula que, en caso de cumplirse, no habrá limitación alguna a la transferencia de energía independientemente de la velocidad de reacción observada. A los fines prácticos, nos indica que superado un dado valor de conversión de reactivos dentro de la partícula el régimen dejaría de ser cinético.

- **Ausencia de resistencia externa a la transferencia de materia en estado transitorio [42]:**

$$\tau_{ex} = \frac{k_g \cdot a'}{e_b} \cdot t \geq 2.9 \quad (IV.16)$$

e_b : Porosidad del lecho (adimensional) 0.444

t: Tiempo desde el inicio del experimento (s)

τ_{ex} 764 (s⁻¹).t > 2.9

Conforme a este criterio para tiempos superiores a un segundo y operando en estado transitorio ya el experimento se encuentra bajo control cinético.

- **Ausencia de resistencia interna a la transferencia de materia en estado transitorio** [42]:

$$Bi_m = \frac{k_g \cdot r_p}{D_e} \geq 20 \quad (IV.17)$$

r_p : Radio de partícula (cm) 0.0125

Bi_m 3000 > 20

$$\tau_{in} = \frac{D_e}{e_{cat} r_p^2} \cdot t \geq 0.25 \quad (IV.17)$$

e_{cat} : Porosidad del catalizador (adimensional) 0.1

τ_{in} 0.64 (s⁻¹).t > 0.25

Al igual que en el caso anterior, en estado transitorio y para tiempos superiores a un segundo ya el experimento se encuentra bajo control cinético.

IV.7 Conclusiones

El microrreactor Carberry, diseñado y construido en nuestro grupo de trabajo de INTEC, es inerte y estanco a presiones medias y en un vacío moderado. Puede ser operado en modo batch o continuo y permite determinar velocidades iniciales de reacción o de estado estacionario, respectivamente, ya que cuenta con un sistema de muestreo continuo por pérdida hacia un espectrómetro de masas. Se puede evaluar la reactividad con diferentes mezclas preparadas *in situ* cuyo error de composición estimado en la preparación (comparado con mezclas patrones) es como máximo de 3%. El sistema de agitación magnética garantiza estanqueidad y pureza, con mezclado perfecto e impide la existencia de limitaciones a la transferencia de materia externa en las reacciones estudiadas. Además, el dispositivo de soporte del catalizador (canastillas rotatorias) permite cargar pellets de dimensiones tan pequeñas como para evitar las limitaciones a la transferencia de materia interna. Los resultados de actividad catalítica en la síntesis de metanol con dos catalizadores -uno novedoso $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Pd/SiO}_2$ (PdGa30) y otro comercial de $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ – permitieron demostrar que el balance de materia cierra con un error máximo de 13 % y que las medidas corresponden al régimen cinético de operación en todos los casos.

IV.8 Referencias

- [1] K.-D. Jung, A.T. Bell, Role of hydrogen spillover in methanol synthesis over Cu/ZrO₂, *J. Catal.* 193 (2000) 207-223.
- [2] J. Happel, "Isotopic Assessment of Heterogeneous Catalysis", Academic Press, New York, 1986.
- [3] J.S.J. Hargreaves, S.D. Jackson, G. Webb, "Isotopes in Heterogeneous Catalysis", Imperial College Press, London, 2006.
- [4] A. Ozaki, "Isotopic Studies of Heterogeneous Catalysis", Academic Press, New York, 1977.
- [5] C.S. Kellner, A.T. Bell, Synthesis of oxygenated products from carbon monoxide and hydrogen over silica- and alumina-supported ruthenium catalysts, *J. Catal.* 71 (1981) 288-295.
- [6] G.A. Vedage, R. Pitchat, R.G. Hermann, K. Klier, Water promotion and identification of intermediates in methanol synthesis, *Proc. 8th. Int. Congr. Catalysis*, Berlin, Verlag-Chemie, Weinheim, 1984, Vol. II, pp. 47-58.
- [7] G. Liu, D. Willcox, M. Garland, H.H. Kung, The rate of methanol production on a copper-zinc oxide catalyst: The dependence on the feed composition, *J. Catal.* 90 (1984) 139-146.
- [8] G. Liu, D. Willcox, M. Garland, H.H. Kung, The role of CO₂ in methanol synthesis on Cu-Zn oxide: an isotope labeling study, *J. Catal.* 96 (1985) 251-260.
- [9] N.B. Jackson, J.G. Ekerdt, Methanol synthesis mechanism over zirconium dioxide, *J. Catal.* 101 (1) (1986) 90-102.
- [10] G.C. Chinchin, P.J. Denny, D.G. Parker, M.S. Spencer, D.A. Nhan, Mechanism of methanol synthesis from CO₂/CO/H₂ mixtures over copper/zinc oxide alumina catalysts: use of ¹⁴C-labelled reactants, *Appl. Catal.* 30 (1987) 333-338.

-
- [11] A.Y. Rozovskii; Modern problems in the synthesis of metanol, Russian Chem. Rev. 58 (1) (1989) 41-56.
- [12] S.D Jackson, B.J. Brandreth; Non-steady-state and transient isotope tracer studies in methanol synthesis, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 85 (10) (1989) 3579-3585.
- [13] E.E. Ortelli, J.M. Weigel, A. Wokaun; Methanol synthesis pathway over Cu/ZrO₂ catalysts: a time-resolved DRIFT ¹³C-labelling experiment, Catal. Lett. 54 (1998) 41-48.
- [14] L.Z. Gao, J.T. Li, C.T. Au; Mechanistic studies of CO and CO₂ hydrogenation to methanol over a 50Cu/45Zn/5Al catalyst by in-situ FT-IR, chemical trapping and isotope labeling methods, Stud. Surf. Sci. Catal. 130 (2000) 3711-3716.
- [15] Y. Yang, C.A. Mims, R.S. Disselkamp, D. Mei, Ja-Hun Kwak, J. Szanyi, C.H.F. Peden, C.T. Campbell, Isotope effects in methanol synthesis and the reactivity of copper formates on a Cu/SiO₂ catalyst, Catal. Lett. 125 (2008) 201-208.
- [16] Y. Yang, C.A. Mims, R.S. Disselkamp, C.H.F. Peden, C.T. Campbell, Simultaneous MS-IR studies of surface formate reactivity under methanol synthesis conditions on Cu/SiO₂, Top. Catal. 52 (2009) 1440-1447.
- [17] Y. Yang, C.A. Mims, R.S. Disselkamp, J.-H. Kwak, C.H.F. Peden, C.T. Campbell, (Non) formation of methanol by direct hydrogenation of formate on copper catalysts, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 17205-17211.
- [18] Y. Yang, C.A. Mims, D.H. Mei, C.H.F. Peden, C.T. Campbell, Mechanistic studies of methanol synthesis over Cu from CO/CO₂/H₂/H₂O mixtures: The source of C in methanol and the role of water, J. Catal. 298 (2013) 10–17.
- [19] S.L. Shannon, J.G. Goodwin Jr., Characterization of catalytic surfaces by isotopic-transient kinetics during steady-state reaction, Chem. Rev. 95 (1995) 677-695.

- [20] S.L. Shannon, J.G. Goodwin, Use of linear modeling in steady-state isotopic-transient kinetic analysis of surface-catalyzed reactions: Application to plug-flow reactors, *Appl. Catal. A: Gen.* 151 (1997) 3-26.
- [21] S. Vada, J.G. Goodwin Jr., Analysis of Li promotion of methanol synthesis on Pd/SiO₂ using isotopic transient kinetics, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 9479-9484.
- [22] A.M. Kazi, B. Chen, J.G. Goodwin Jr., G. Marcelin, N. Rodríguez, R.T.K. Baker, Li promotion of Pd/SiO₂: The effect on hydrogenation, hydrogenolysis and methanol synthesis, *J. Catal.* 157 (1995) 1-13.
- [23] S.H. Ali, J.G. Goodwin, Isotopic transient kinetic analysis of the induction phenomenon for methanol synthesis on Pd/SiO₂, *J. Catal.* 170 (1997) 265-274.
- [24] S.H. Ali, J.G. Goodwin, Analysis of sequential reactions in bifunctional catalyst systems using isotopic transient kinetics: methanol synthesis on Pd/SiO₂ + Al₂O₃, *J. Catal.* 171 (1997) 333-338.
- [25] S.H. Ali, J.G. Goodwin, Impact of readsorption effects and their removal from surface reaction parameters obtained by isotopic transient kinetic analysis: Methanol synthesis on Pd/SiO₂, *J. Catal.* 171 (1997) 339-344.
- [26] S.H. Ali, J.G. Goodwin, SSITKA investigation of palladium precursor and support effects on CO hydrogenation over supported Pd catalysts, *J. Catal.* 176 (1998) 3-13.
- [27] M. Otarod, J. Happel, Identifiability of kinetic parameter of methanol synthesis in plug-flow tracing, *AIChE J.* 44 (8) (1998) 1897-1902.
- [28] M. Otarod, S.H. Ali, A carbon reaction pathway for dimethyl ether, methanol and methane from syngas on an alumina supported palladium catalyst, *Proc. 8th. Natural Gas Conversion Symp.*, Natal, Brazil (2007) 299-305.
- [29] C. Perego, S. Peratello, Experimental methods in catalytic kinetics, *Catal. Today* 52 (1999) 133-145.

-
- [30] J.R. Anderson, K.C.L. Pratt, "Introduction to Characterization and Testing of Catalysts", Academic Press, New York, 1985.
- [31] G.S. Yablonsky, M. Olea, G.B. Marin, Temporal analysis of products: basic principles, applications, and theory, *J. Catal.* 216 (2003) 120–134.
- [32] G.F. Froment, K.B. Bischoff, "Chemical Reactor Analysis and Design", John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [33] G. Djéga-Mariadassou, M. Boudart, Classical kinetics of catalytic reactions, *J. Catal.* 216 (2003) 89–97.
- [34] O. Levenspiel, "Chemical reaction engineering", 3rd edition, Wiley, New York, 1999.
- [35] R.J. Berger, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, G.B. Marin, J. De Wilde, M. Olea, D. Chen, A. Holmen, L. Lietti, E. Tronconi, Y. Schuurman, Dynamic methods for catalytic kinetics, *Appl. Catal. A: Gen.* 342 (2008) 3–28.
- [36] J.J. Carberry, Designing laboratory catalytic reactors, *Ind. Eng. Chem.* 56 (11) (1964) 39-46.
- [37] D.C. Tajbl, J.B. Simons, J.J. Carberry, Heterogeneous catalysis in a continuous stirred tank reactor, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5 (1966) 171-175.
- [38] B. Gillespie, J.J. Carberry, Influence of mixing on isothermal reactor yield and adiabatic reactor conversion, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5 (1966) 164-171.
- [39] E.C. Myers, K.K. Robinson, Multiphase kinetic studies with a spinning basket reactor, *Proc. 5th Int. Symp. Chem. React. Eng.*, Houston, EEUU (1978) 447-458.
- [40] J.J. Carberry, "Physico-chemical aspects of mass and heat transfer in heterogeneous catalysis", en *Catalysis*, volumen 8, capítulo 3 (J.R. Anderson y M. Boudart (Eds.)), Springer-Verlag, Berlin (1987) 131-171.
- [41] G.H. Graaf, H. Scholtens, E.J. Stamhuis, A.A.C.M. Beenackers, Intra-particle diffusion limitations in low-pressure methanol synthesis, *Chem. Eng. Sci.* 45 (1990) 773-783.

- [42] F.H.M. Dekker, A. Bliet, F. Kapteijn, J.A. Moulijn; Analysis of mass and heat transfer in transient experiments over heterogeneous catalysts, Chem. Eng. Sci. 50 (22) (1995) 3573-3580.

Capítulo V

Evaluación de la
capacidad hidrogenante
de catalizadores de Cu-Ga-Zr

V.1 Introducción

La migración de especies sobre la superficie de catalizadores heterogéneos comprende una o más etapas, tales como la difusión superficial y la transferencia a través de una interfaz, conocida como '*spillover*'. Estas etapas pueden estar presentes en muchas reacciones catalizadas por materiales bifuncionales, tales como la isomerización de butano, las oxidaciones de CO y NO, la conversión de NO_x en catálisis ambiental, etc. [1]. Se las asocia muchas veces con incrementos de actividad, selectividad, estabilidad y/o creación de sitios activos [2]. En particular, la activación y el spillover de hidrógeno son etapas elementales de varias reacciones catalíticas de importancia comercial, tales como la reacción de gas de agua, la síntesis de Fischer-Tropsch o numerosas reacciones de hidrogenación [3,4].

En la síntesis de metanol, bien sea CO₂ o CO el reactivo principal utilizado, el catalizador empleado debe tener la capacidad de disociar el hidrógeno molecular y - a su vez- el hidrógeno disociado (H) debe transferirse (en el caso de catalizadores de metales soportados sobre óxidos) hacia las especies carbonáceas adsorbidas sobre el soporte para que se produzca la hidrogenación.

En catalizadores comerciales (Cu/ZnO/Al₂O₃) es posible que el spillover de hidrógeno pueda darse desde el Cu hacia el ZnO o viceversa [5] dependiendo de la fuente de carbón empleada (CO o CO₂), las características del catalizador utilizado y las condiciones experimentales. Burch et al. [6] postularon que bajo condiciones de reacción se pueden transferir reversiblemente grandes cantidades de hidrógeno entre Cu y ZnO. Estos autores propusieron un mecanismo para la síntesis de metanol en el que CO₂ e H₂ se co-adsorben sobre el cobre generando grupos formiato, los que -no obstante- se descomponen parcialmente liberando CO₂ hacia la fase gas e hidrógeno atómico, que se acumula en el ZnO. Luego, este hidrógeno atómico difunde (por spillover reverso) hacia el cobre para interaccionar con otro

grupo formiato sobre el metal y convertirlo en un intermediario más hidrogenado. Se ha observado además que catalizadores de Cu/ZnO promovidos con Pd muestran mayor actividad y estabilidad, comparados con catalizadores no promovidos, debido al spillover de hidrógeno desde el Pd hacia el Cu, proceso que también permite regular el estado de oxidación de este último metal [7,8].

En catalizadores novedosos de metales soportados se ha postulado que el hidrogeno migra desde la superficie metálica hacia los óxidos [9], si bien estudios recientes indican que el spillover inverso también puede tener lugar [10]. Collins et al. demostraron que con mezclas de H_2/CO_2 en catalizadores de Ga_2O_3-Pd/SiO_2 , el CO_2 se adsorbe sobre Ga_2O_3 y luego sufre hidrogenación por pasos a formiato, metilenoisoxi, metóxido y metanol con el hidrógeno atómico suministrado por spillover desde el Pd [11,12]. Luego, los autores explicaron que en tales catalizadores el spillover de hidrógeno atómico se produce desde partículas bimetalicas Pd-Ga hacia la superficie del óxido ‘perturbando’ así la descomposición de CH_3OH y la consiguiente producción de CO, lo que posibilita que la síntesis tenga una alta selectividad a metanol [13].

De modo similar, sobre $Cu/ZrO_2/SiO_2$ Bell y colaboradores reportaron que todas las especies carbonáceas están asociadas a la superficie de ZrO_2 [14]: El CO_2 se adsorbe como carbonato y bicarbonato, el que luego reacciona con hidrógeno atómico para formar especies formiato y –posteriormente- especies metóxido, todas ellas adsorbidas sobre ZrO_2 . La presencia de Cu acelera en gran medida estas transformaciones, como también la eliminación ‘reductiva’ de especies metóxido a metanol [14]. Los autores también analizaron el desempeño de catalizadores de 5%p/p Cu/ZrO_2 con soportes de diferentes características y superficies específicas. Observaron también que aunque ciertos catalizadores tenían hasta nueve veces mayor capacidad de adsorción de CO_2 , la velocidad de reacción no se incrementaba en la misma proporción, aduciendo que el spillover de H desde el Cu disperso era insuficiente para incrementar la velocidad de síntesis [15].

En la actualidad el efecto spillover, en sentido estricto, es el paso de una especie desde una fase a otra sobre la superficie del catalizador, si bien en cada una de ellas puedan existir procesos difusivos concurrentes [5]:

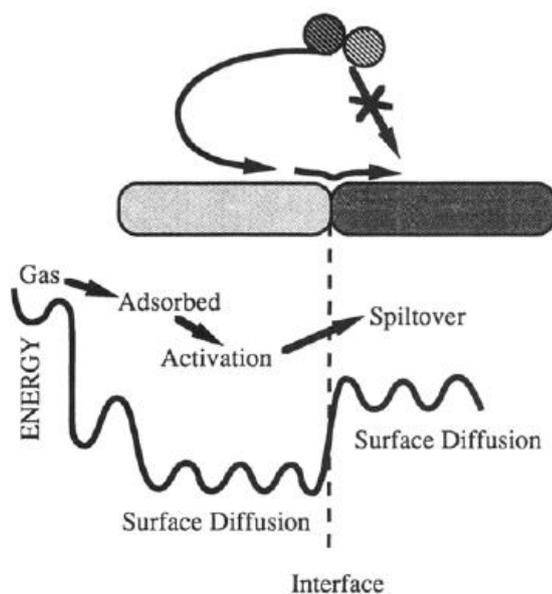


Figura V.1: Representación esquemática del spillover de una molécula gaseosa entre dos superficies [5].

El spillover es una etapa dentro de un mecanismo o camino de reacción que en ciertos casos puede ser el paso fundamental (determinante de la velocidad de reacción *observable*) dentro de la serie de etapas elementales ('steps') que tienen lugar en la superficie de los catalizadores heterogéneos. Puede estar presente también en la activación de dichos catalizadores o en el mantenimiento de la actividad catalítica.

Conforme a lo propuesto por Martin y Duprez, el análisis en detalle de la disponibilidad de átomos de hidrógeno en la superficie de un catalizador metálico soportado permite identificar diversas etapas: (1) disociación de H_2 en el metal, (2) transferencia del H desde una superficie a otra (i.e., *spillover* [3]) y (3) difusión

sobre el soporte [16]. Luego, estas especies pueden (4) intercambiarse, (5) desorberse desde el soporte o migrar (-4,-3,-2) y (-1) desorberse desde el metal [2].

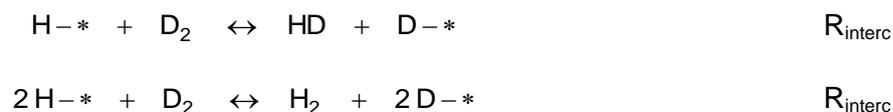
Así, un método comúnmente utilizado para determinar la disponibilidad de especies H en el soporte es el estudio en conjunto de equilibrado e intercambio isotópico, entre hidrógeno y deuterio, en el catalizador metálico soportado y en el soporte puro.

El equilibrado isotópico (Fig. V.2a):



permite evaluar la capacidad de disociación de H_2 y D_2 (etapa 1) y la recombinación-desorción de HD (etapa -1) por parte del catalizador. Luego se pueden determinar las velocidades de adsorción/desorción (suponiendo recombinación instantánea) mediante las concentraciones de los reactivos y productos en la fase gas [17]. En general, los metales presentan buena capacidad para disociar H_2 y D_2 , aún a bajas temperaturas (ambiente). Cuando las condiciones de reacción son tales que el equilibrado no ocurre en el soporte (si en el metal), se puede analizar luego el intercambio de D_2 con hidrógeno atómico adsorbido en el soporte (H-^*) [16].

El intercambio isotópico (Fig. V.2b):



permite evaluar la migración de las especies atómicas H(D) desde el metal hacia el soporte y viceversa (etapas 2, 3 y 4), también con la condición de que el soporte puro sea inactivo (etapa 5). Si las etapas 1 y 4 son rápidas, se puede determinar la velocidad de spillover (etapa 2) o de difusión superficial (etapa 3) observando los productos de la reacción en la fase gas (HD, H_2) [16] o bien observando por espectroscopia infrarroja el cambio en las especies adsorbidas en el soporte [14].

En el presente Capítulo se analiza la capacidad hidrogenante del sistema catalítico bajo estudio, en particular la de aquellos catalizadores que mostraron los mejores desempeños en la síntesis de metanol desde mezclas ternarias (IE Cu/ZrO₂ y 3,8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂; segunda serie). Se evalúa la capacidad de disociación de H₂ y la capacidad de migración de las especies H (desde el metal hacia el soporte) inquiriendo, en particular, si la provisión de hidrógeno atómico para la hidrogenación de las especies carbonáceas adsorbidas podría ser (o no) limitante en la velocidad de reacción de síntesis.

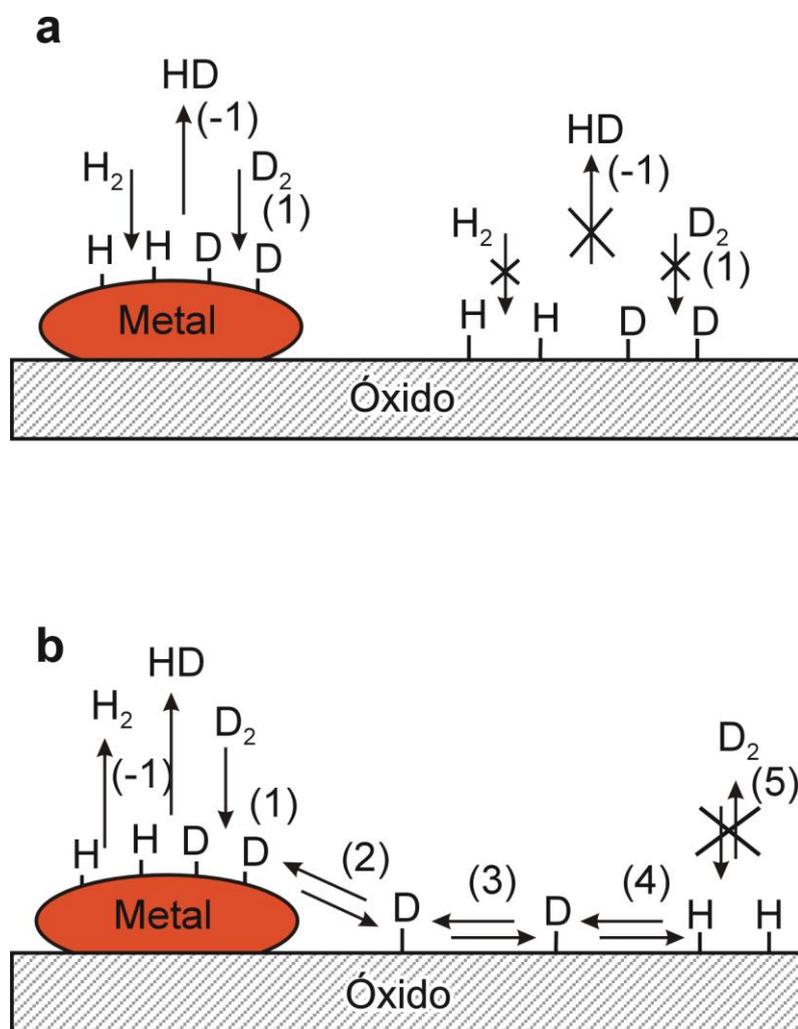


Figura V.2: Esquema de equilibrado (a) e intercambio isotópico (b) [16].

V.2 Medidas de actividad catalítica con el microrreactor Carberry

Se evaluó el desempeño en la síntesis de metanol de dos catalizadores utilizando el microrreactor Carberry (en estado transitorio) descrito en el capítulo precedente. Como ya se indicara, los materiales utilizados fueron: IE Cu/ZrO₂ y 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ correspondientes a la segunda serie preparada (Ver Cap. III), con 2.6% p/p Cu en cada caso. Se prepararon pastillas cilíndricas de aprox. 0.25 mm de espesor y 1 cm de diámetro con estos materiales (1 g de c/u.), así como con el soporte puro, las que fueron trituradas y tamizadas (+20/-30 mesh, 0.5 a 0.8 mm) antes de su carga en las canastillas del reactor. Los catalizadores se redujeron bajo flujo de H₂ (50 ml/min), con una rampa de calentamiento de 2 K/min desde temperatura ambiente hasta 523 K, manteniéndose esta temperatura durante 2 h. Luego de la reducción, se enfrió el reactor bajo flujo de H₂ hasta la temperatura de reacción escogida (498 K, la máxima admisible para asegurar la estanqueidad del dispositivo), se evacuó el reactor (600 Pa) durante 20 min y se evaluó el desempeño de los catalizadores en modo batch, a 1.6 MPa, empleando una mezcla reactiva de H₂/CO₂/He = 75/22/3 (M2) de composición certificada, preparada por un proveedor local. La mezcla reactiva fue cargada previamente en el premezclador (a 3.2 MPa) e incorporada al reactor por apertura de la válvula de interconexión V9 (Fig. IV.6), como ya se describiera en el capítulo anterior. Al cabo de 2 h de reacción, se evacuó el reactor (600 Pa) durante 20 min y se volvió a incorporar la misma mezcla reactiva (498 K y 1.6 MPa). Transcurridos 40 min de reacción se volvió a repetir una vez más el procedimiento de evacuación y reacción (los tres eventos secuenciales de reacción se identifican de aquí en adelante como corridas 'a', 'b' y 'c'). Se realizaron además blancos de la reacción (reactor vacío y/o con el soporte solamente), en los que no se observó actividad catalítica alguna. Los gases utilizados se describieron ya en la sección IV.4.1. Por su parte, la composición instantánea dentro del reactor se calculó según se describiera en IV.5.3, haciendo

uso de dos calibrados diarios diferentes: muestreo de la mezcla reaccionante y de la mezcla de equilibrio termodinámico correspondiente a las condiciones de reacción. Dadas las dimensiones geométricas de las partículas y las velocidades iniciales obtenidas, el sistema operó siempre en régimen cinético [18,19].

V.3 Medidas de equilibrado e intercambio isotópico

El equilibrado isotópico (Fig. V.2a) se realizó en el microrreactor Carberry, en modo batch, con alícuotas frescas de cada material (1 g). Dentro del rango de temperaturas empleado (vide infra), el equilibrado isotópico se alcanza por debajo de los 30 min con estos catalizadores.

Cada catalizadores se redujo en el reactor bajo flujo de H_2 (50 ml/min), con una rampa de calentamiento de 2 K/min desde temperatura ambiente hasta 523 K, manteniéndose esta temperatura durante 2 h. Luego de la reducción, se enfrió el reactor bajo flujo de H_2 hasta 498 K y se evacuó (600 Pa) durante 20 min (procedimiento similar al de la sección V.2). Luego de la evacuación se presurizó el reactor con Ar (0.1 MPa) y se enfrió el dispositivo hasta la primera temperatura de reacción deseada (353 K), al cabo de lo cual se evacuó nuevamente (600 Pa) durante 20 min. A continuación se incorporó la mezcla de reacción ($H_2/D_2/Ar = 37.5/37.5/25$; aprox. 0.1 MPa) y se realizó el muestreo continuo de la composición de la mezcla (durante 40 min.) utilizando ahora el Ar como estándar interno. Al cabo de ese lapso se evacuó una vez más (600 Pa), se presurizó con Ar (0.1 MPa) y se subió la temperatura a 393 K. Luego se evacuó otra vez (600 Pa) y se incorporó al reactor la mezcla reaccionante ($H_2/D_2/Ar$), por otros 40 min. En estos experimentos el D_2 utilizado (Scott C.P. grado 99,7%) fue introducido sin purificación ulterior. Para el calibrado de la fracción molar de HD se utilizó el factor de respuesta observado en los experimentos de equilibrado a 393 K, al alcanzarse ya la composición de equilibrio.

El intercambio isotópico (Fig. V.2b) se realizó siguiendo el protocolo descrito para la reacción de equilibrado, hasta la adición de la primera dosis de reactivos a 353 K. En este caso, en cambio, se adicionó $D_2/Ar = 10/90$ (aprox. 0.1 MPa) y se muestreó la composición durante 40 min. Al cabo de este lapso, se evacuó el reactor y se volvió a reducir cada catalizador bajo flujo de H_2 (50 ml/min, @ 2 K/min) hasta 498 K, para restablecer todos los H intercambiados sobre el material. A continuación se evacuó nuevamente (600 Pa; 498 K), se adicionó Ar (0.1 MPa) y se enfrió el reactor para realizar el intercambio con $D_2/Ar = 10/90$ a otra temperatura (373 K). Igual procedimiento se siguió para efectuar el intercambio a 393 K.

V.4 Resultados y discusión

V.4.1 Actividad catalítica evaluada con el microrreactor Carberry

Los resultados de actividad catalítica (1.6 MPa, 498 K, $H_2/CO_2/He = 75/22/3$) correspondientes a IE Cu/ZrO₂ y 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ para la primera dosis de reactivos [corrida 'a'] luego de la reducción de los materiales se muestran en las Figs. V.3 y V.4 respectivamente –ver en Anexo D (Figs. D.1 a D.4) los resultados correspondientes a los experimentos consecutivos, corridas 'b' y 'c'-. En las mismas se puede observar el decrecimiento de las fracciones molares de CO₂ e H₂ y el crecimiento de las de CH₃OH, CO y H₂O dentro del reactor con el tiempo de reacción. Cabe destacar que, con ambos catalizadores, las fracciones molares de DME y CH₄ no superaron el 0.01 y 0.05 % respectivamente durante el período de reacción. Además, como puede observarse en ambas figuras, la fracción molar de hidrógeno determinada con el MS alcanza un máximo al cabo de unos minutos de iniciado el experimento. No obstante, la concentración de hidrógeno dentro del reactor se estabiliza –y alcanza su máximo- al cabo de 1 min de iniciado el experimento, al igual que la concentración de los demás reactivos. Esta diferencia entre la concentración de hidrógeno dentro del reactor y la observada con el MS surge por la dificultad para determinar de manera precisa la concentración de

cualquier compuesto cuando la presión de base ('background pressure') de dicho componente *dentro de la cámara de muestreo del MS* es elevada. El mismo problema de incertidumbre –y por la misma razón– se produce con la fracción molar de agua, la que al cabo de unos minutos representa la verdadera concentración dentro del reactor (Esto se puede verificar con el balance de masa: cuando el sistema de reacción está conformado únicamente por la síntesis de metanol a partir de CO_2 y la reacción reversa de gas de agua, R_1 y R_2 respectivamente, la suma de las fracciones molares de CH_3OH y CO debe ser igual a la de H_2O). En consecuencia, las fracciones molares de H_2 y H_2O no pueden utilizarse para determinar velocidades iniciales de reacción, pero sí pueden utilizarse para verificar el balance de masa una vez transcurridos algunos minutos de medición continua.

En las figuras se presenta, además, la composición de equilibrio del sistema – representada con líneas rectas para cada componente– calculada teniendo en cuenta la presión inicial en el microrreactor y una caída de 0.1 MPa/h debida al muestreo continuo de la fase gas del mismo. Para este cambio de presión, la fracción molar de equilibrio para el metanol cae solo un 3 % en 20 min. Es por esto que para el cálculo de velocidades iniciales de reacción es conveniente centrar el análisis en el conjunto de datos experimentales del período inferior a 20 min.

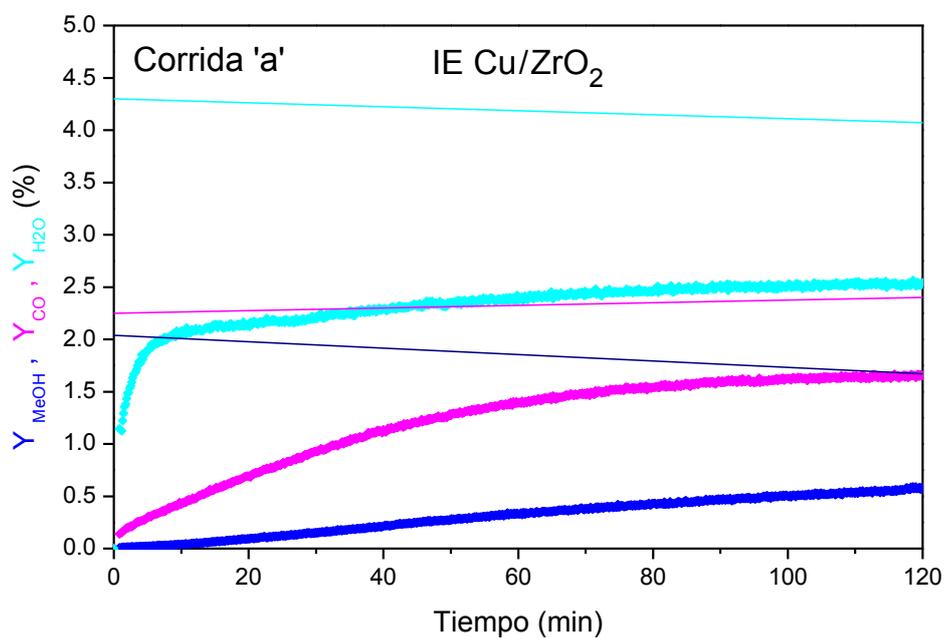
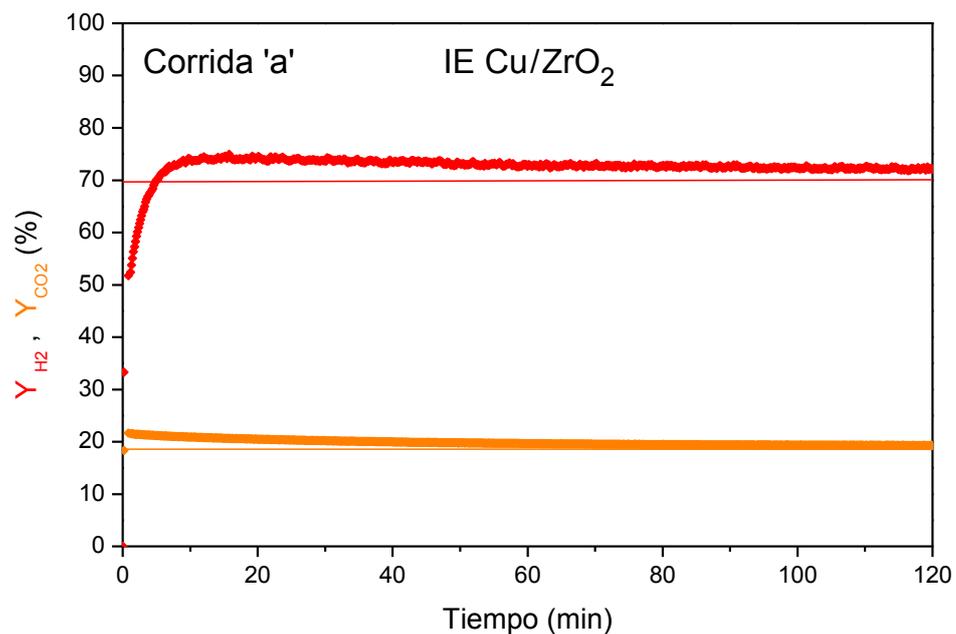


Figura V.3: Actividad catalítica de síntesis de metanol en IE Cu/ZrO₂ (mezcla H₂/CO₂/He = 75/22/3 v/v; corrida 'a') a 1.6 MPa, 498 K: Y_{H₂} %, rojo. Y_{CO₂} %, naranja. Y_{CH₃OH} %, azul. Y_{CO} %, magenta, Y_{H₂O} %, celeste. Líneas rectas: Y_{XX}^{eq} % (Ver texto).

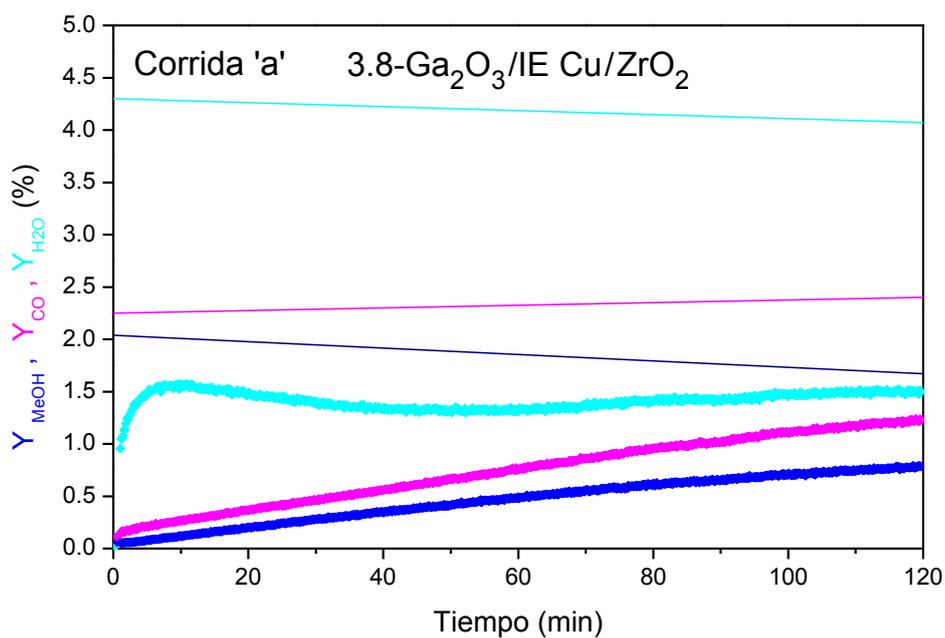
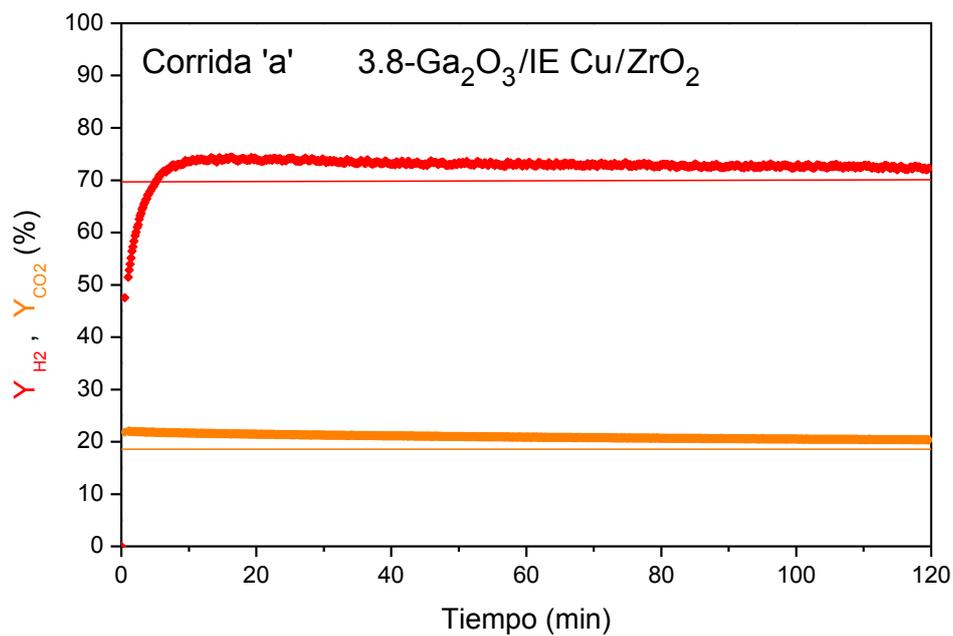


Figura V.4: Actividad catalítica de síntesis de metanol en 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (mezcla H₂/CO₂/He = 75/22/3 v/v, corrida 'a') a 1.6 MPa, 498 K: Y_{H₂} %, rojo. Y_{CO₂} %, naranja, Y_{CH₃OH} %, azul. Y_{CO} %: magenta. Y_{H₂O} %, celeste. Líneas rectas: Y_{xx}^{eq} % (Ver texto).

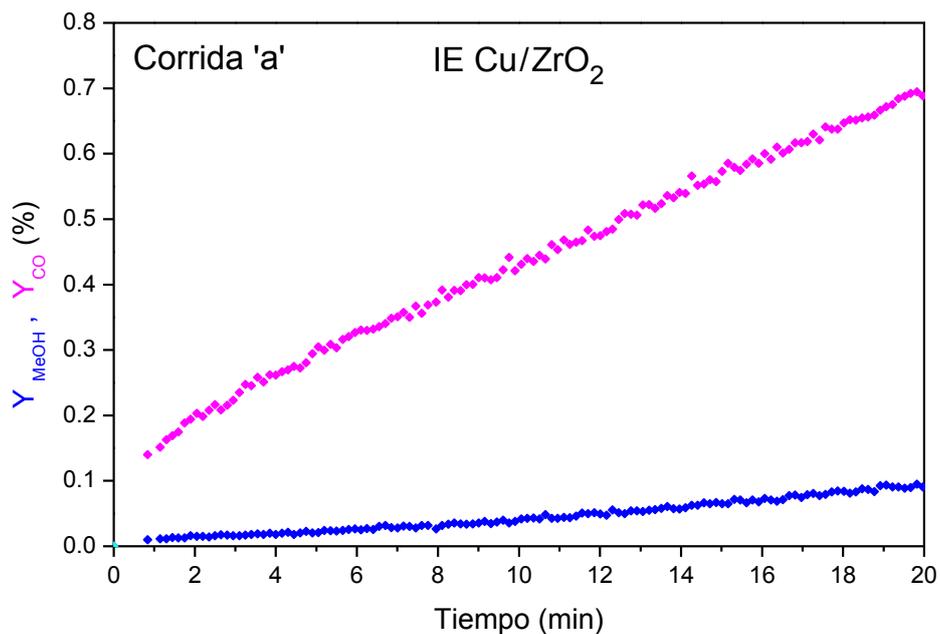


Figura V.5: Actividad catalítica inicial de la síntesis de metanol en IE Cu/ZrO₂ (mezcla H₂/CO₂/He = 75/22/3 v/v, corrida 'a') a 1.6 MPa, 498 K: Y_{CH₃OH} %, azul. Y_{CO} %, magenta.

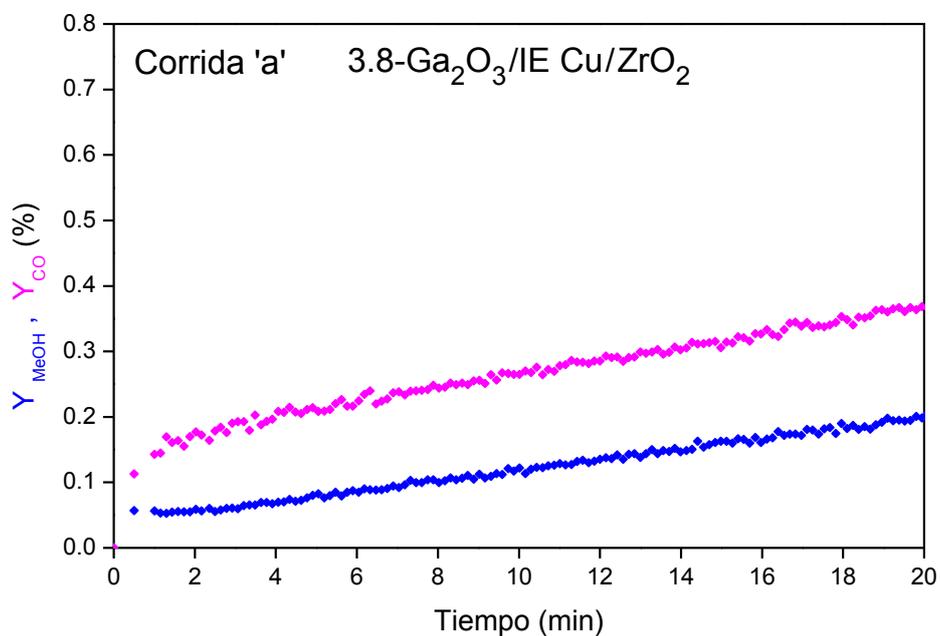


Figura V.6: Actividad catalítica inicial de la síntesis de metanol en 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (mezcla H₂/CO₂/He = 75/22/3 v/v, corrida 'a') a 1.6 MPa, 498 K: Y_{CH₃OH} %, azul. Y_{CO} %, magenta.

En las Figs. V.5 y V.6 se presenta una vista ampliada de la etapa inicial de los experimentos indicados en las Figs. V.3 y V.4. En las mismas se observa que el crecimiento de las fracciones molares de CH_3OH y CO es prácticamente lineal (con una leve inflexión en el primer caso), así como que durante el primer minuto de reacción existe un salto ('shift') en las concentraciones de metanol y monóxido de carbono en ambos catalizadores. Este comportamiento está asociado a un cambio en la estructura/superficie del catalizador metálico soportado desde un estado completamente reducido, en el que solo es esperable que exista hidrógeno atómico y oxhidrilos, a un estado en el que hay especies moleculares carbonáceas (reactivas) adsorbidas, las que –además de poseer capacidad para oxidar parcialmente el cobre, como sucede con el CO_2 (ver Capítulo siguiente)- generan ('build-up') reservorios de intermediarios que conducen a los productos de reacción observables en la fase gas.

Entonces, para el cálculo de las velocidades iniciales de reacción, si se tomasen las pendientes desde el tiempo cero se estaría cometiendo un error ya que se considerarían cambios estequiométricos superficiales del material además de las reacciones catalíticas que se estén produciendo. Afortunadamente, este inconveniente se puede salvar fácilmente, tomando las velocidades a partir de 3 min de iniciado el experimento, momento en el que todavía la conversión de carbón alcanzada es ultra diferencial, por lo que se pueden considerar en este rango velocidades iniciales de reacción genuinas. En el Anexo D (Figs. D.5 a D.8) se pueden observar las figuras ampliadas correspondientes a los experimentos consecutivos [corridas 'b' y 'c'] para los dos catalizadores. En las mismas se observa que el 'shift' inicial en la fracción molar de monóxido de carbono disminuye (esto se analiza en detalle en el Capítulo VI) y que el punto de inflexión observable en la fracción molar de metanol parece desaparecer o estar menos marcado. Esto último ha sido observado también por Liu et al., Fig. 2 [20], en un experimento similar aunque los autores no brindaron explicación alguna sobre el particular. Una

explicación podría estar asociada a la formación de los *reservorios* de intermediarios que conducen a metanol, por cuanto en el primer experimentos (corrida 'a') se generan los reservorios de intermediarios desde un catalizador completamente reducido mientras que, en cambio, al momento del inicio de las corridas 'b' y 'c' pueden existir aún intermediarios de reacción en la superficie del catalizador que no fueron removidos al cabo de los 20 min de evacuación a 498 K (es conocido que el impacto del vacío sobre especies quimisorbidas es notoriamente inferior al de la temperatura [21]). También podría suceder que el agua residual esté actuando como promotora en las corridas sucesivas, tal como lo observaron recientemente Campbell y colaboradores con catalizadores basados en cobre/sílice, también a partir de H_2/CO_2 [22]. Estos autores mostraron en experimentos en estado transitorio que muy poco metanol es producido hasta que una pequeña cantidad de agua es agregada a la corriente de alimentación.

Teniendo en cuenta estas observaciones se calcularon las velocidades iniciales de reacción en el período comprendido entre 3 y 20 min. Para esto, el conjunto de datos experimentales de la fracción molar de CH_3OH y CO comprendidos en ese rango de tiempo se ajustó con líneas rectas. En la Tabla V.1 se presentan, para los tres experimentos consecutivos (corridas 'a', 'b' y 'c') y para los dos catalizadores IE Cu/ZrO_2 y 3.8- $Ga_2O_3/IE Cu/ZrO_2$: las velocidades iniciales de las reacciones R_1 y R_2 calculadas con la pendiente de las fracciones molares de CH_3OH y CO respectivamente (Ver cálculos auxiliares en Anexo D), los coeficientes de determinación de los correspondientes ajustes lineales y los valores de selectividad porcentual a metanol (S_{CH_3OH} %) calculados con las velocidades iniciales.

Se puede observar que, en los tres experimentos consecutivos, el catalizador promovido con galio es más selectivo a metanol que el catalizador binario de Cu/ZrO_2 . Estos resultados son consistentes con los experimentos previos (Fig. III.4), realizados en estado estacionario, en los que se observó el mismo

comportamiento en condiciones de isoconversión ($X_{\text{CO}_2} = 1.8 \%$, $P = 3 \text{ MPa}$, $T = 523 \text{ K}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{He} = 75/22/3$).

Cabe destacar, además, que el catalizador IE Cu/ZrO₂ presenta una mayor velocidad inicial de síntesis de metanol -y consecuentemente una mayor $S_{\text{CH}_3\text{OH}} \%$ - en las corridas 'b' y 'c' comparando con la primer corrida [corrida 'a']. Este comportamiento disímil podría atribuirse a diferentes causas.

Se puede suponer que parte del CO generado se esté convirtiendo en metanol vía la reacción de síntesis seca (R₃). Esta hipótesis está sustentada en el leve punto de inflexión de la $Y_{\text{CH}_3\text{OH}} \%$ observado en la Fig. V.3 correspondiente a la corrida 'a'. Conforme el catalizador se va 'estabilizando' (i.e., al oxidarse parte del cobre y consecuentemente perdiéndose capacidad hidrogenante), podría suceder que los formiatos generados en condiciones de síntesis ya no puedan hidrogenarse y se descompongan produciendo CO. Luego por R₃ la producción de CH₃OH también aumentaría. Esta vía de síntesis ha sido sugerida para catalizadores de Cu/SiO₂, en el que el carboxilo del cobre actúa de intermediario común entre CO₂ y CO, y ambos se pueden convertir en metanol por rutas independientes [22]. También, Wambach et al. sugirieron, para catalizadores de Cu/ZrO₂, que partiendo de CO₂ se produce CO vía la reacción RWGS, por un intermediario formiato ubicado en las cercanías de la interfaz metal-soporte y que, luego, este CO es el responsable de la producción de metanol. [23]. No obstante si este fuera el caso, por balance de masa, la suma de las fracciones molares de CH₃OH y CO debería ser superior a la fracción molar de H₂O, lo que no sucede en ninguno de los experimentos realizados con IE Cu/ZrO₂ (ver Figs. V.3, D.1 y D.2).

Otra explicación a la inusual activación observada en el catalizador binario no promovido por galia podría deberse a la participación del agua en la síntesis de metanol. Bell y colaboradores [24] observaron con catalizadores de Cu/ZrO₂/SiO₂ y con mezclas de CO₂/H₂ que los metóxidos adsorbidos en la zirconia (CH₃O-Zr) se convierten en metanol por vía hidrolítica (hidrólisis) a mayor velocidad que por la vía

reductiva (hidrogenación). Además, con catalizadores de Cu/ZrO₂ [15] diferenciaron los mecanismos por los que el metóxido se libera como metanol encontrando que, si este intermediario proviene del CO, se elimina reductivamente; en cambio, si proviene del CO₂ se libera por hidrólisis. Por lo tanto, en los experimentos consecutivos 'b' y 'c' el agua adsorbida en la superficie del catalizador puede facilitar la conversión del metóxido producido y en consecuencia una mayor producción de metanol.

En relación al catalizador 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂, los cambios de velocidades y de selectividad registrados entre corridas consecutivas se encuentran dentro del error experimental, por lo que no se aprecian tendencias equivalentes a las observadas en el catalizador binario. No obstante, para este material es interesante prestar atención al balance de masa de las tres corridas consecutivas (Figs. V.4, D.3 y D.4). Como se puede observar, la fracción molar de agua es menor (a partir de los diez minutos de iniciado el experimento -cuando ya el error de medición de la Y_{H_2O} es mínimo-) a la suma de las fracciones molares de CH₃OH y CO. Este comportamiento se puede atribuir a la descomposición del metanol en la fase galio del catalizador promovido. Collins et al. han observado que esta reacción puede darse en Ga₂O₃ (fases cristalinas α , β , o γ): a temperaturas superiores a 373 K se adsorbe metanol, el que se convierte en metilenoisoxi y formiato a partir de los 450 K, los que finalmente se descomponen a partir de los 550 K [25]. Si bien los experimentos con el catalizador ternario se realizaron a 498 K, es esperable que parte del metanol producido pueda descomponerse.

Tabla V.1: Velocidades iniciales de las reacciones de producción de metanol (R_1) y monóxido de carbono (R_2) y coeficientes de determinación (r^2) de los ajustes lineales de las evoluciones temporales de las respectivas fracciones molares ($Y_{\text{CH}_3\text{OH}}$ e Y_{CO}) en el rango de 3 a 20 min para IE Cu/ZrO₂ y 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂. Condiciones experimentales: H₂/CO₂/He = 75/22/3 v/v; T = 498 K; P = 1.6 MPa. Corridas consecutivas ‘a’, ‘b’ y ‘c’ (Ver texto).

Catalizador	$R_1 \times 10^8$ (mol CH ₃ OH/s.g _{cat}) ^(*)			r^2		
	‘a’	‘b’	‘c’	‘a’	‘b’	‘c’
IE Cu/ZrO ₂	1.11	1.94	2.33	0.980	0.986	0.990
3.8-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	1.92	1.49	1.59	0.994	0.988	0.987

^(*) $R_1: \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

Catalizador	$R_2 \times 10^8$ (mol CO/s.g _{cat}) ^(*)			r^2		
	‘a’	‘b’	‘c’	‘a’	‘b’	‘c’
IE Cu/ZrO ₂	6.42	6.75	7.70	0.998	0.996	0.996
3.8-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	2.46	2.46	3.04	0.991	0.978	0.982

^(*) $R_2: \text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (RWGS)

Catalizador	R_1/R_2			$R_1/(R_1+R_2) \times 100$ ($S_{\text{CH}_3\text{OH}}$ %)		
	‘a’	‘b’	‘c’	‘a’	‘b’	‘c’
IE Cu/ZrO ₂	0.17	0.29	0.30	15	22	23
3.8-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	0.78	0.61	0.52	44	38	34

V.4.2 Equilibrado e intercambio isotópico

En las Figs. V.7 y V.8 se presenta el resultado del equilibrado isotópico a 393 K para los catalizadores IE Cu/ZrO₂ y 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂, respectivamente (Ver en Anexo D, Figs. D.9 y D.10 los resultados para 353 K). Como puede allí observarse, las fracciones molares de H₂ y D₂ (rojo y verde, resp.) disminuyen con el tiempo de reacción mientras que, en cambio, la fracción molar de HD (negro) aumenta hasta alcanzar valores cercanos a los de equilibrio: H₂/D₂/HD/Ar = 19.5/19.5/36/25 a 393 K (estos valores son muy similares a 353 K) [17]. Cabe destacar que la fracción molar de hidrógeno encontrada cuando se ha alcanzado el equilibrio es levemente superior al valor teórico calculado (19.5 %), lo que se debe a la presencia de hidrógeno atómico en la superficie del catalizador como resultado de la pre-reducción de los catalizadores bajo flujo de H₂ y a que está ocurriendo también el intercambio isotópico (cuya velocidad es menor, vide infra). En la figura se muestran además los valores de Y_{HD} % medidos al realizar el experimento con el reactor vacío y con el soporte puro. Como puede observarse, el soporte puro –al igual que el reactor- tiene una pequeña contribución en el equilibrado isotópico. La pobre actividad de la zirconia pura en comparación con el IE Cu/ZrO₂ es indicativa de que la reacción ocurre principalmente en la superficie del cobre del catalizador (ver Fig. V.2a).

En la Tabla V.2 se consignan las velocidades iniciales de equilibrado isotópico a 0.1 MPa para el soporte puro y los dos catalizadores a 353 y 393 K. Las mismas se calcularon con el tiempo transcurrido desde el inicio del experimento hasta alcanzar el 50 % del valor de equilibrio de la fracción molar de HD (18 %). Como puede observarse, la velocidad de la R_{equil} es mayor para el catalizador ternario. Pero como los dos catalizadores tienen igual carga de cobre y la dispersión del metal es similar en ambos [26], es probable que existan sobre la superficie del catalizador ternario sitios activos para la disociación de H₂ (diferentes a Cu⁰) conformados por Cu y Ga en íntima relación, capaces de modificar la densidad de estados de

energía (DDE) superficiales, o bien el nivel de Fermi de la fase metálica y/o la geometría superficial (distancias Cu-Cu) en los cristalitas metálicos.

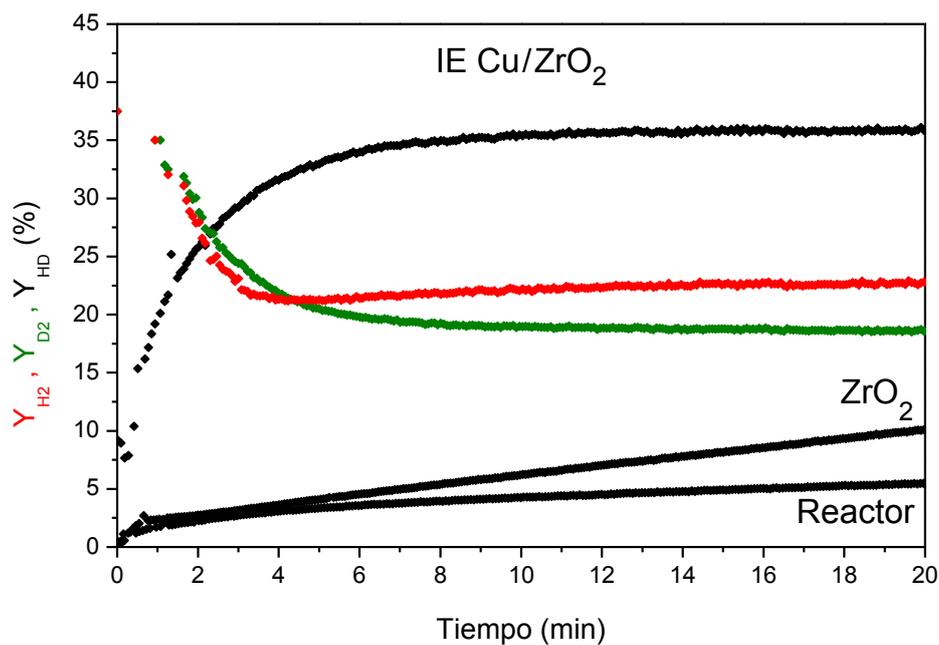


Figura V.7: Equilibrado isotópico H₂/D₂ sobre IE Cu/ZrO₂ (H₂/D₂/Ar = 37.5/37.5/25 v/v) a 393 K y 0.1 MPa: Y_{H_2} %, rojo. Y_{D_2} %, verde. Y_{HD} %, negro. Se incluyen las Y_{HD} % para el soporte ZrO₂ puro y el reactor vacío.

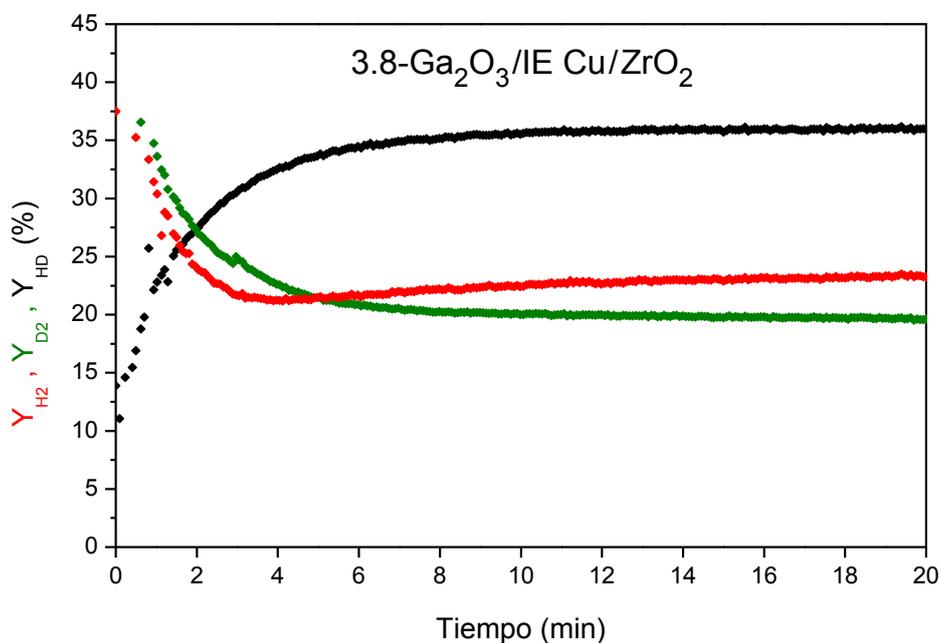


Figura V.8: Equilibrado isotópico H₂/D₂ sobre 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (H₂/D₂/Ar = 37.5/37.5/25 v/v) a 393 K y 0.1 MPa: Y_{H_2} %, rojo. Y_{D_2} %, verde. Y_{HD} %, negro.

Tabla V.2: Velocidades iniciales de equilibrado isotópico R_{equil} para ZrO_2 , IE Cu/ZrO_2 y $3.8\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu/ZrO}_2$. Condiciones: $T = 353 - 393 \text{ K}$; $P = 0.1 \text{ MPa}$; $\text{H}_2/\text{D}_2/\text{Ar} = 37.5/37.5/25 \text{ v/v}$.

Catalizador	$R_{\text{equil}} \cdot 10^8 \text{ (mol HD /s.g}_{\text{cat}}) \text{ }^{(*)}$	
	353 K	393 K
ZrO_2		9.3
IE Cu/ZrO_2	74.7	404.8
$3.8\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu/ZrO}_2$	93.4	638.4

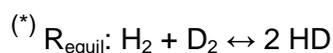
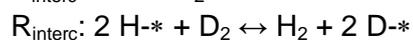
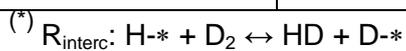


Tabla V.3: Velocidades iniciales de intercambio isotópico R_{interc} y coeficiente de correlación (r^2) de los ajustes lineales de ΔD para ZrO_2 , IE Cu/ZrO_2 y $3.8\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu/ZrO}_2$. Condiciones: $T = 353 - 393 \text{ K}$; $P = 0.1 \text{ MPa}$; $\text{D}_2/\text{Ar} = 10/90 \text{ v/v}$.

Catalizador	$R_{\text{interc}} \cdot 10^8 \text{ (mol D /s.g}_{\text{cat}}) \text{ }^{(*)}$			r^2		
	353 K	373 K	393 K	353 K	373 K	393 K
ZrO_2	0.052		0.234	0.943		0.977
IE Cu/ZrO_2	14.2	32.3	60.8	0.991	0.983	0.994
$3.8\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu/ZrO}_2$	3.87	10.1	15.2	0.986	0.936	0.988



En las Figs. V.9 y V.10 se observa la evolución temporal del intercambio isotópico entre hidrógeno y deuterio (mezcla de alimentación: $D_2/Ar = 10/90$) a 393 K y 0.1 MPa para IE Cu/ZrO_2 y 3,8- $Ga_2O_3/IE Cu/ZrO_2$, respectivamente (en el Anexo D, Figs. D.11 a D.14 se presentan los resultados de los intercambios a las otras temperaturas). Como puede apreciarse, la fracción molar de D_2 (verde) disminuye, en tanto que las fracciones molares de HD e H_2 (negro y rojo, resp.) aumentan, indicando que las especies H del soporte del catalizador se están intercambiando con el D atómico proveniente de la disociación de D_2 en la fase metálica.

En la Tabla V.3 se presentan las velocidades iniciales de intercambio isotópico, R_{interc} , para el soporte puro y los dos catalizadores, a tres temperaturas diferentes. Estas velocidades se calcularon a partir del consumo de deuterio (ΔD) de la fase gas (Ver cálculos auxiliares en Anexo D) [16] en el período inicial de intercambio cuando el cambio de fracciones molares es cuasi-lineal (ver Anexo D, Figs. D.15 y D.16).

Como puede observarse comparando las Tablas V.2 y V.3, las velocidades de equilibrado son muy superiores a las de intercambio, lo cual muestra que las etapas previas (adsorción y disociación de D_2 sobre la fase metálica -ver Fig. V.2a-) no son limitantes de la reacción de intercambio isotópico. Además, de la comparación de las R_{interc} de los dos catalizadores con la del soporte se puede concluir que la etapa 5 (adsorción/desorción desde el soporte -ver Fig. V.2b-) es despreciable, al igual que sucede en este rango de temperatura para la galia [27]. Esto indica que las partículas metálicas están actuando como 'puerta de entrada' para la disociación del hidrógeno molecular. Pese a que el equilibrado de hidrógeno es más rápido en el catalizador 3.8- $Ga_2O_3/IE Cu/ZrO_2$, la R_{interc} es superior en el catalizador binario, que no contiene galia. Tanto la presencia de óxido de galio en la cercanía de las partículas metálicas ('juntura' metal-óxido) como el hecho de que el Ga_2O_3 impregnado sobre el catalizador IE Cu/ZrO_2 forma 'parches' sobre la superficie

(juntura óxido-óxido), es decir sin incorporación de cationes Ga^{+3} a la estructura de la zirconia [28], pueden explicar este resultado, en tanto el spillover puede estar inhibido o retardado en dichos casos.

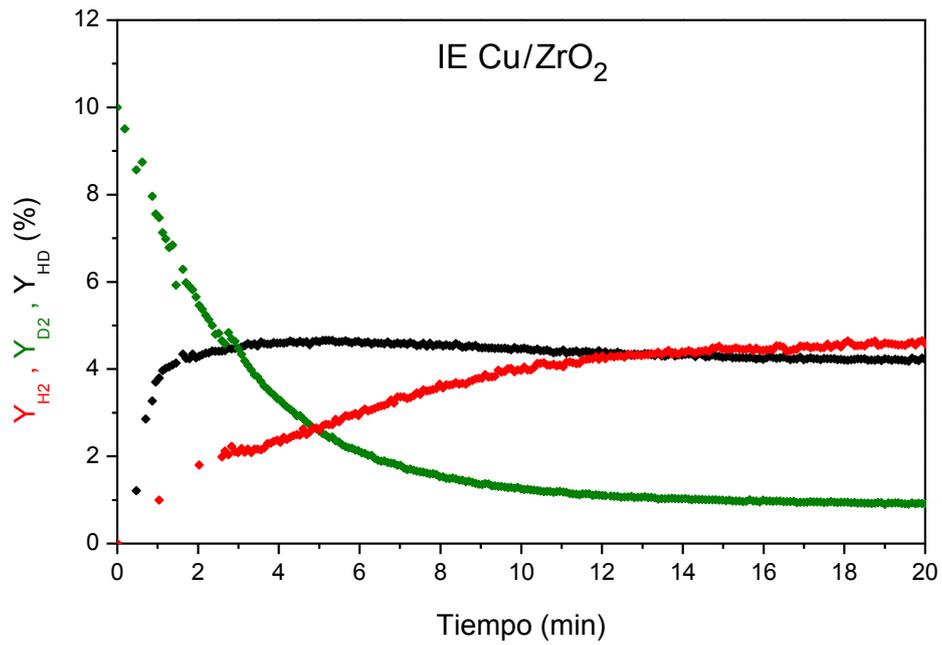


Figura V.9: Intercambio isotópico hidrógeno/deuterio sobre IE Cu/ZrO₂ (mezcla de alimentación: D₂/Ar = 10/90 v/v) a 393 K y 0.1 MPa: Y_{D2} %, verde. Y_{HD} %, negro. Y_{H2} %, rojo.

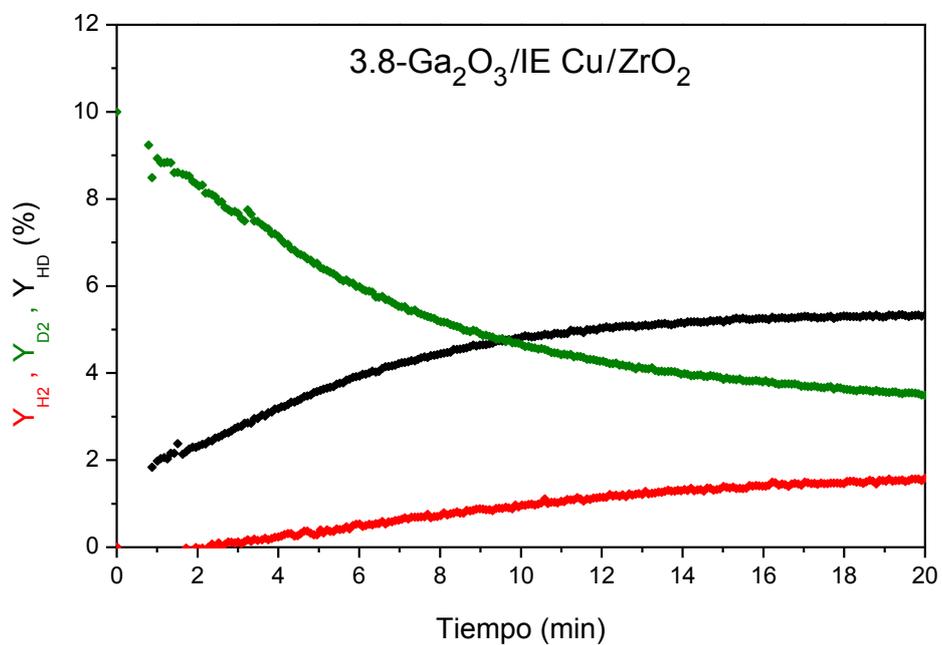
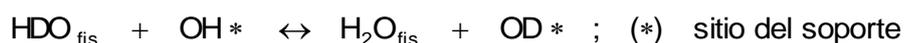
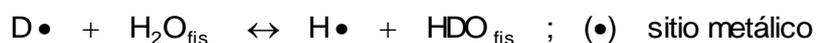


Figura V.10: Intercambio isotópico hidrógeno/deuterio sobre 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (mezcla de alimentación: D₂/Ar = 10/90 v/v) a 393 K y 0.1 MPa: Y_{D2} %, verde. Y_{HD} %, negro. Y_{H2} %, rojo.

Según Martín y Duprez, las R_{interc} determinadas con esta clase de experimentos pueden ser tomadas como velocidades de spillover o de difusión superficial, dependiendo de cuál de estas etapas es limitante de la velocidad de reacción [16]. Sin embargo, en un reciente trabajo de revisión, Prins postula que en catalizadores metálicos soportados sobre superficies libres de defectos, el spillover de hidrógeno es energéticamente improbable y que el intercambio H/D de los grupos OH del soporte no es prueba de spillover [9]. Este autor afirma que el intercambio ocurre en el perímetro de las partículas metálicas (juntura con el soporte) o bien que la transferencia de especies atómicas de D adsorbidas en el metal hacia el soporte se da por el intercambio con especies fisisorbidas, tales como el agua residual:



Prins menciona además otros trabajos en los que se postula que no hay correlación entre el intercambio de H/D y la hidrogenación de moléculas adsorbidas, en soportes no reducibles, por spillover de H. No obstante, este autor reconoce que la R_{interc} de los grupos OH de un soporte es un indicador de la disponibilidad de hidrógeno activado en la superficie entera del mismo.

Tomando este último concepto, de la comparación de la R_{interc} con la de síntesis de metanol para un mismo catalizador se puede identificar si la provisión de hidrógeno atómico es limitante en la síntesis. Así, considerando la sexta parte de R_{interc} (dado que en la síntesis de metanol están involucrados seis átomos de H [29]) medida a 393 K para cada catalizador (Tabla V.3) y comparándola directamente con R_1 (obtenida a 498 K, Tabla V.1) se observa que, aún con estas disímiles temperaturas, $(1/6) R_{\text{interc}} > R_1$ en cada caso. En otras palabras, como a 498 K las R_{interc} deben ser ciertamente superiores que a 393 K, se puede inferir que la provisión de hidrógeno atómico no es limitante en la síntesis de metanol sobre estos catalizadores.

El análisis es más riguroso si se compara la velocidad de síntesis con la velocidad de intercambio (que es menor a la de equilibrado) extrapolada a 498 K. No obstante, la dependencia funcional con la temperatura de los procesos difusivos (etapa 3) difiere de la de los reactivos (i.e., los asociados a reacciones químicas propiamente dichas; etapas 2 y 4). Dado que no se sabe cual etapa está controlando la velocidad de intercambio (2, 3 ó 4 -Fig. V.2b-), se la puede extrapolar a 498 K separadamente considerando a cualquiera de ambos procesos como limitantes de la velocidad de reacción. Así, en la Tabla V.4 se presenta la E_{act} aparente y los valores de velocidad extrapolados a 498 K suponiendo que la dependencia funcional fuese de tipo Arrhenius. Como se puede observar las velocidades son superiores a las correspondientes a la síntesis de metanol y/o la RWGS obtenidas a 498 K (teniendo en cuenta los números estequiométricos respectivos). Nótese que las E_{act} aparentes calculadas son de aproximadamente 10 Kcal/mol, ciertamente cercanas al límite inferior de cualquier proceso químico, pero similares a las reportadas para catalizadores de Cu/ZrO₂ con soporte de 20 m²/g y 5 %p/p de cobre [15].

En cambio, si se considerase que la etapa limitante del intercambio es una difusión superficial, la cantidad de deuterio (hidrógeno) que difunde en el soporte estaría dada por:

$$Ne = \frac{2}{\sqrt{\pi}} C_D I_0 \sqrt{D_S t} \quad (V.1)$$

donde Ne es el número de átomos intercambiados (esta cantidad es igual a ΔD), C_D la concentración superficial de H(D) intercambiables, I_0 la longitud de la interfase metal / soporte, D_S la difusividad superficial y t el tiempo [30].

Tomando la pendiente de la curva que relaciona el número de átomos intercambiados con la raíz cuadrada del tiempo (tomando los datos de las Figs. D.15 y D.16) se puede obtener el coeficiente de difusión de la siguiente manera:

$$D_S = \frac{\pi}{4} \left(\frac{S_1}{C_D l_0} \right)^2 \quad \text{con} \quad S_1 = \left(\frac{d N_e}{d \sqrt{t}} \right) \quad (\text{V.2})$$

En la Tabla V.5 se muestran los coeficientes de difusión superficial calculados a 353, 373 y 393 K para IE Cu/ZrO₂ y 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂. Los valores de C_D fueron determinados a partir de las Figs. D.15 y D.16 tomando el valor asintótico de las tres curvas a las diferentes temperaturas a 40 min de intercambio (las tres curvas convergen) y los valores de l₀ se calcularon suponiendo partículas esféricas de cobre de 1 nm de diámetro en contacto con el soporte. Cabe destacar que los valores obtenidos de C_D y de D_S son similares a los encontrados por Bell y col. para ZrO₂ [15] y a los de Klötzer y col. para galia [31], aunque en el primer grupo mencionado sostienen que estos valores de difusividad calculados se encuentran en un rango muy por debajo de los valores reales. Dado que la dependencia funcional con la temperatura del coeficiente de difusión superficial también se rige por una ecuación de tipo Arrhenius (i.e., se trata de un proceso activado, [32]), se puede estimar su valor a 498 K (Tabla V.5). Así, utilizando la ecuación V.1, las velocidades de intercambio para IE Cu/ZrO₂ y 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ estimadas a 498 K, suponiendo que la etapa limitante fuese la difusión superficial serían de 5000 y de 2000 x 10⁻⁸ mol D/s.g_{cat} respectivamente, las cuales son -con creces- superiores a las de síntesis de metanol. Estos valores altos de velocidad de intercambio junto con los valores de difusividades bajos sugieren fuertemente que en los experimentos de intercambio los fenómenos difusivos (etapa 3) no son limitantes de la velocidad de reacción.

Es interesante analizar, finalmente, el impacto de la dinámica del intercambio H/D aquí estudiada sobre la dinámica de la síntesis de metanol, en tanto la concurrencia de otras especies puede afectar la primera.

Según Conner y Falconer [5] los experimentos de intercambio en presencia de agua pueden diferir de aquellos en su ausencia, porque el agua puede catalizar el

intercambio directo entre OH e H₂. Bajo esta premisa, el movimiento del H (o D) adsorbido desde el metal hacia/desde el/los óxido/s estaría favorecido en la síntesis de metanol (por la producción de agua) respecto del observado en el experimento de intercambio isotópico aquí realizado. En estos últimos, la moderada evacuación a 600 Pa dejó tan solo trazas de agua (fruto de la reducción del CuO) con lo que – comparativamente- la velocidad de provisión de hidrógeno atómico a las especies carbonáceas adsorbidas sobre el soporte resultaría mucho mayor aún en la de síntesis del alcohol.

En cuanto a la presencia de especies carbonáceas en la superficie, los mismos autores propusieron que tales especies junto con oxhidrilos vecinos facilitan el spillover/intercambio de especies atómicas [5]. Sin embargo, Jung y Bell [15] mostraron que los formiatos presentes sobre la zirconia inhiben el intercambio de H/D, proponiendo que se ve afectado el transporte superficial (no el spillover) de las especies atómicas adsorbidas. Así, es posible pensar que esto podría afectar la síntesis de metanol si prevaleciera la eliminación ‘reductiva’ de especies metóxidos adsorbidas sobre la completa superficie del soporte en lugar de los sitios de ‘juntura’ metal-óxido, ya que en este último caso el spillover estaría garantizado. Pero aún así, teniendo en cuenta que la velocidad de intercambio puede disminuir un orden de magnitud y la E_{act} aparente incrementarse un 40 % por la presencia de formiatos [15], la R_{interc} estimada a 498 K sería de 50×10^{-8} mol D/s.g_{cat} (catalizador 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂). Es decir, para la situación más desventajosa determinada por la presencia de formiatos y la ausencia de agua, la velocidad de intercambio es todavía superior a la velocidad de síntesis de metanol (2×10^{-8} mol CH₃OH/s.g_{cat}, Tabla V.1).

Por lo tanto, se puede concluir que en los catalizadores IE Cu/ZrO₂ y 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ la provisión de hidrógeno desde el metal no está limitando la velocidad de reacción de síntesis de metanol.

Tabla V.4: Energía de activación aparente (E_{act}) del intercambio isotópico y velocidad estimada (R_{interc}) a 498 K suponiendo un proceso 'químico', para IE Cu/ZrO₂ y 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂.

Catalizador	E_{act} (kJ/mol)	$R_{interc} \cdot \times 10^8$ (mol D/s.g _{cat})
IE Cu/ZrO ₂	42.0	840
3.8-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	39.7	200

Tabla V.5: Coeficiente de difusión superficial de H(D) para IE Cu/ZrO₂ y 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ a diferentes temperaturas calculados con la Ec. V.2 (Ver texto).

Catalizador	$D_s \cdot \times 10^{19}$ (m ² /s)			
	353 K	373 K	393 K	498 K
IE Cu/ZrO ₂	0.09	2.32	4.10	67.5
3.8-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	0.026	0.089	0.132	2.8

V.5 Conclusiones

El análisis del desempeño de los catalizadores IE Cu/ZrO₂ y 3,8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ en modo transitorio a 1.6 MPa, 498 K y con H₂/CO₂/He = 75/22/3 muestra que en condiciones iniciales de reacción las únicas reacciones presentes son la síntesis de metanol a partir de CO₂ y la reacción reversa de gas de agua. En estas condiciones, los catalizadores escasamente producen metano y dimetileter y, basado en los balances de masa, no producirían metanol por síntesis seca (a partir de CO). Además, si bien en el catalizador ternario puede existir descomposición de metanol por la presencia de galia, la selectividad a metanol sigue siendo superior a la exhibida sobre el catalizador binario.

Finalmente, el estudio de equilibrado e intercambio isotópico H/D permite concluir que la capacidad de provisión de hidrógeno de los dos sistemas catalíticos evaluados es suficiente como para que la etapa limitante de la velocidad de reacción en la síntesis de metanol no sea ni la disociación de H₂ –sobre el cobre- ni la posterior migración (spillover/difusión) del hidrógeno atómico.

V.6 Referencias

- [1] G.M. Pajonk, On some catalytic reactions recently revisited by H₂, O₂ and NO spillover, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 138 (2001) 165-173.
- [2] Q. Li, A.D. Lueking, Effect of surface oxygen groups and water on hydrogen spillover in Pt-doped activated carbon, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 4273-4282.
- [3] Y. Lykhach, T. Staudt, M. Vorokhta, T. Skála, V. Johánek, K.C. Prince, V. Matolín, J. Libuda, Hydrogen spillover monitored by resonant photoemission spectroscopy, *J. Catal.* 285 (2012) 6-9.
- [4] M. Manzoli, A. Chiorino, F. Vindigni, F. Boccuzzi, Hydrogen interaction with gold nanoparticles and clusters supported on different oxides: A FTIR study, *Catal. Today* 181 (2012) 62-67.
- [5] W.C. Conner, J.L. Falconer, Spillover in heterogeneous catalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 759-788.
- [6] R. Burch, S.E. Golunski, M.S. Spencer, The role of hydrogen in methanol synthesis over copper catalysts, *Catal. Lett.* 5 (1990) 55-60.
- [7] M. Sahibzada, Pd-promoted Cu/ZnO catalyst system for methanol synthesis from CO₂/H₂, *Trans IChemE* 78 (A) (2000) 943-946.
- [8] I. Melián-Cabrera, M. López Granados, J.L. G. Fierro, Pd-modified Cu–Zn catalysts for methanol synthesis from CO₂/H₂ mixtures: catalytic structures and performance, *J. Catal.* 210 (2002) 285-294.
- [9] R. Prins, Hydrogen spillover. Facts and fiction, *Chem. Rev.* 112 (2012) 2714-2738.
- [10] A. Hanghofer, D. Ferri, K. Föttinger, G. Rupprechter, Who is doing the job? Unraveling the role of Ga₂O₃ in methanol steam reforming on Pd₂Ga/Ga₂O₃, *ACS Catal.* 2 (2012) 2305-2315.

- [11] S.E. Collins, D.L. Chiavassa, A.L. Bonivardi, M.A. Baltanás, Hydrogen spillover in Ga₂O₃-Pd/SiO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂/H₂, *Catal. Lett.* 103 (2005) 83–88.
- [12] S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, An infrared study of intermediates of methanol synthesis from carbon dioxide over Pd/β-Ga₂O₃, *J. Catal.* 226 (2004) 410-421.
- [13] S.E. Collins, J.J. Delgado, C. Mira, J.J. Calvino, S. Bernal, D.L. Chiavassa, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, The role of Pd–Ga bimetallic particles in the bifunctional mechanism of selective methanol synthesis via CO₂ hydrogenation on a Pd/Ga₂O₃ catalyst, *J. Catal.* 292 (2012) 90-98.
- [14] A.T. Bell, Molecular design of highly active methanol synthesis catalysts, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 136 (2001) 13-19.
- [15] K.D. Jung, A.T. Bell, Role of hydrogen spillover in methanol synthesis over Cu/ZrO₂, *J. Catal.* 193 (2000) 207-223.
- [16] D. Martin, D. Duprez, Mobility of surface species on oxides. 2. Isotopic exchange of D₂ with H of SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, MgO, and CeO₂: Activation by rhodium and effect of chlorine, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 4428-4436.
- [17] C.P. O'Brien, J.B. Miller, B.D. Morreale, A.J. Gellman, The Kinetics of H₂-D₂ exchange over Pd, Cu, and PdCu surfaces, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 24221-24230.
- [18] J.J. Carberry, "Physico-chemical aspects of mass and heat transfer in heterogeneous catalysis", en *Catalysis*, Volumen 8, Capítulo 3 (J.R. Anderson y M. Boudart (Eds.), Springer-Verlag, Berlin (1987) 131-171.
- [19] F.H.M. Dekker, A. Bliet, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Analysis of mass and heat transfer in transient experiments over heterogeneous catalysts, *Chem. Eng. Sci.* 50 (22) (1995) 3573-3580.

- [20] G. Liu, D. Willcox, M. Garland, H.H. Kung, The role of CO₂ in methanol synthesis on Cu-Zn oxide: an isotope labeling study, *J. Catal.* 96 (1985) 251-260.
- [21] D.O. Hayward, B.M.W. Trapnell, "Chemisorption", Butterworths, London, 1964.
- [22] Y. Yang, C.A. Mims, D.H. Mei, C.H.F. Peden, C.T. Campbell, Mechanistic studies of methanol synthesis over Cu from CO/CO₂/H₂/H₂O mixtures: The source of C in methanol and the role of water, *J. Catal.* 298 (2013) 10–17.
- [23] J. Wambach, A. Baiker, A. Wokaun, CO₂ hydrogenation over metal/zirconia catalysts, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 5071-5080.
- [24] I.A. Fisher, A.T. Bell, In-situ infrared study of methanol synthesis from H₂/CO₂ over Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂/SiO₂, *J. Catal.* 172 (1997) 222-237.
- [25] S.E. Collins, L.E. Briand, L.A. Gambaro, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, Adsorption and decomposition of methanol on gallium oxide polymorphs, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 14988-15000.
- [26] E.L. Fornero, P.B. Sanguineti, A.L. Bonivardi, M.A. Baltanás, Performance of ternary Cu-Ga₂O₃-ZrO₂ catalysts in the synthesis of methanol using CO₂-rich gas mixtures, *Catal. Today* 213 (2013) 163-170.
- [27] S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, Hydrogen chemisorption on gallium oxide polymorphs, *Langmuir* 21 (2005) 962-970.
- [28] P.B. Sanguineti, M.A. Baltanás, K. Sapag y A.L. Bonivardi, Preparación y caracterización de Ga₂O₃/ZrO₂ como soporte de catalizadores para la hidrogenación selectiva de CO₂ y CO a metanol, *Actas del XXII Congr. Iberoam. de Catálisis*, Con-Cón/Viña del Mar (Chile), SR-P-19 CD-rom (2010).
- [29] M. Boudart, "Kinetic of chemical processes", Prentice Hall, New York, 1968.
- [30] D. Duprez, Study of surface reaction mechanisms by ¹⁶O/¹⁸O and H/D isotopic exchange, *Catal. Today* 112 (2006) 17-22.

- [31] W. Jochum, S. Penner, K. Föttinger, R. Kramer, G. Rupprechter, B. Klötzer, Hydrogen on polycrystalline β -Ga₂O₃: Surface chemisorption, defect formation, and reactivity, *J. Catal.* 256 (2008) 268-277.
- [32] A. Galdikas, D. Duprez, C. Descorme, A novel dynamic kinetic model of oxygen isotopic exchange on a supported metal catalyst, *Appl. Surf. Sci.* 236 (2004) 342-355.

Capítulo VI

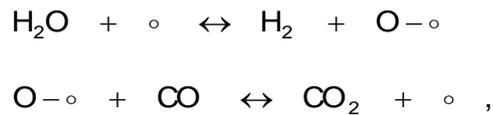
Análisis de la reacción reversa
de gas de agua (RWGS)

VI.1 Introducción

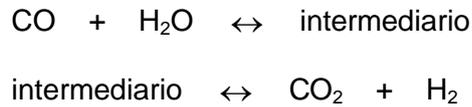
Como se expresara en los capítulos previos, en condiciones de síntesis de metanol y con mezclas de $H_2/CO_2/He$, los catalizadores ternarios basados en Cu-Ga-Zr presentan mayor selectividad a metanol en comparación con los binarios de Cu-Zr. Esto ha sido observado tanto en estado estacionario (EE) como en condiciones iniciales de reacción (estado transitorio), es decir, evaluando únicamente la síntesis a partir de CO_2 y la reacción reversa de gas de agua (RWGS), con independencia –entonces- de la síntesis seca de metanol a partir de CO y de la descomposición del alcohol. Este último tipo de experimentos mostró (ver Capítulo V) que la selectividad intrínseca de los catalizadores ternarios es superior. Dicho en otras palabras: la actividad en la RWGS de ambos catalizadores aparece como sustancialmente diferente, por lo que resulta ahora interesante progresar en el estudio de estos materiales para aumentar la comprensión (y eventualmente las causas) de tales observaciones e identificar de manera explícita los roles de cada componente de los materiales en esta reacción.

La reacción de desplazamiento de gas de agua directa (WGS), de gran importancia en la industria, ha sido ampliamente estudiada en catalizadores comerciales de $Cu/ZnO/Al_2O_3$ que son los que generalmente se utilizan en el rango de 470 a 520 K [1]. Comparativamente, la reacción reversa de gas de agua (RWGS, indicada como R_2 a lo largo de esta tesis) ha atraído menos atención, en parte debido a que no es una reacción que se utilice industrialmente, sino que está presente cuando en las mezclas de reacción coexisten hidrógeno y dióxido de carbono.

En general se postulan dos mecanismos diferentes para la reacción de gas de agua [2] tanto directa como reversa (WGS y RWGS): el disociativo y el asociativo. En el disociativo, también llamado regenerativo o redox (fundamentalmente cuando el soporte posee destacadas propiedades redox), los reactivos se oxidan o reducen separadamente en la superficie del catalizador:



mientras que en el mecanismo asociativo la reacción ocurre a través de un intermediario superficial (usualmente formiato):



Para la RWGS en catalizadores basados en cobre (no solo comerciales, sino también de cobre soportado en sílice y monocristales de cobre) en general se postula el mecanismo disociativo [1,3-6] aunque, dependiendo de las condiciones de presión, temperatura y composición, también se ha reportado que se puede producir CO vía un mecanismo asociativo sobre el cobre [4,7].

En cuanto a catalizadores de Cu/ZrO₂, Bell y col. [8] postularon que la RWGS ocurre principalmente sobre el metal, debido a que al comparar los catalizadores con y sin ZrO₂ la velocidad de reacción no se vio aumentada en gran medida, sugiriendo estos autores que el CO₂ se adsorbe disociativamente en el cobre. Wokaun y col. [9,10], en tanto, postularon que el CO₂ y CO se pueden interconvertir –sobre el soporte– vía un intermediario formiato, por lo que sustentan un mecanismo asociativo.

Teniendo en cuenta que es deseable que los sistemas catalíticos utilizados para sintetizar metanol sean lo más selectivos posibles, y que la principal reacción involucrada bajo condiciones de proceso (que conlleva a una disminución de la selectividad) es la RWGS, resulta central entender los mecanismos por los que ocurre esta última reacción. Es por eso que en este Capítulo se analiza la actividad catalítica de la RWGS en condiciones de conversión diferencial a baja presión, para procurar independizar el análisis de las demás reacciones que ocurren en condiciones de síntesis de metanol. Esto es posible debido a que termodinámicamente la RWGS no depende de la presión.

En particular se analiza la existencia (o no) de efecto isotópico cinético en la RWGS al sustituir hidrógeno por deuterio. El objetivo buscado es la identificación del camino de reacción de la RWGS en nuestros catalizadores de Cu-Ga-Zr y también determinar la existencia (o no) de una correlación entre la actividad de los catalizadores y su superficie específica (constituida mayoritariamente por el soporte) y/o la dispersión del metal en los mismos.

VI.2 Medidas de actividad catalítica (RWGS) con el microrreactor Carberry

La actividad catalítica para la RWGS fue evaluada en el microrreactor Carberry en estado transitorio, a 498 K y 0.1 MPa. Los catalizadores utilizados fueron IE Cu/ZrO₂ y 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ correspondientes a la segunda serie preparada (Ver Cap. III), con 2.6% p/p Cu en cada caso. Se prepararon pastillas cilíndricas, de aprox. 0.25 mm de espesor y 1 cm de diámetro, las que fueron trituradas y tamizadas (+20/-30 mesh, 0.5 a 0.8 mm) antes de su carga en las canastillas del reactor. En todos los experimentos una nueva carga de catalizador (aprox. 0.1 g) fue reducida *in situ* bajo flujo de H₂ (50 ml/min), con una velocidad de calentamiento de 2 K/min desde temperatura ambiente hasta 523 K, manteniendo esta temperatura durante 2 h. Luego se enfrió el reactor hasta la temperatura de reacción (498 K, la máxima admisible para asegurar la estanqueidad del dispositivo), se evacuó el reactor (600 Pa) durante 20 min y se evaluó el desempeño de los catalizadores en modo batch, a 0.1 MPa, empleando una mezcla reactiva de H₂/CO₂/Ar = 66/22/12 preparada en el premezclador (a 0.2 MPa) e incorporada al reactor por apertura de la válvula de interconexión V9 (Fig. IV.6), como ya se describiera en el Capítulo IV.

Al cabo de 40 min de reacción, se evacuó el reactor (600 Pa) durante 20 min y se volvió a incorporar la misma mezcla reactiva (498 K y 0.1 MPa). Transcurridos 40 min de reacción se volvió a repetir una vez más el procedimiento de evacuación y reacción (los tres eventos de reacción se identifican de aquí en adelante como

corridas 'a', 'b' y 'c'). Los gases utilizados se describieron en el capítulo precedente. Bajo estas condiciones, los únicos compuestos detectados fueron H_2 , CO, CO_2 y H_2O correspondientes a la reacción reversa de gas de agua. Por su parte, la composición instantánea dentro del reactor se calculó según se describiera en el apartado IV.5.3, haciendo uso de dos calibrados diarios diferentes: muestreo de la mezcla reaccionante ($H_2/CO_2/Ar$) y de la mezcla de equilibrio termodinámico ($H_2/CO_2/CO/H_2O/Ar$) correspondiente a las condiciones de reacción. Dadas las dimensiones geométricas de las partículas y las velocidades iniciales obtenidas, el sistema operó siempre en régimen cinético [11,12].

Para analizar el cambio superficial del catalizador IE Cu/ZrO₂ desde el estado reducido al 'estado operativo' en la RWGS, se evaluó el desempeño con una mezcla ($H_2/CO_2/Ar = 30/30/40$ a 498 K y 0.1 MPa), con 1 g de catalizador, procediendo experimentalmente como en la corrida 'a' ya descrita. Al cabo de 40 min de reacción se evacuó el reactor (600 Pa) durante 20 min y se incorporó una mezcla $H_2/Ar = 30/70$, también en modo batch (0.1 MPa), para analizar la reactividad con hidrógeno de las especies adsorbidas al catalizador.

También se evaluó la actividad catalítica de los materiales (IE Cu/ZrO₂ y 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂) a 498 K y 0.1 MPa utilizando una mezcla de $D_2/CO_2/Ar = 66/22/12$ para analizar el efecto isotópico en la RWGS. El procedimiento experimental fue igual al descrito en los párrafos precedentes para el experimento de RWGS con H_2/CO_2 (nuevamente con 0.1 g de catalizador), a excepción de ligeras modificaciones, a saber: Antes de la primera dosis de reactivos se realizó una 'reducción' con D_2 (flujo de D_2 a 498 K, 50 ml/min durante 30 min) a fin de reemplazar todas las especies de hidrógeno provenientes de la reducción inicial con H_2 . Además, solo se realizaron dos experimentos consecutivos [corridas 'a' y 'b']. El calibrado se realizó diariamente, al igual que antes, pero ahora con mezclas conteniendo deuterio en lugar de hidrógeno: $D_2/CO_2/Ar$ y $D_2/CO_2/CO/D_2O/Ar$.

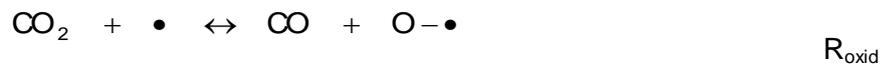
VI.3 Resultados y discusión

En las Figs. VI.1 y VI.2 se muestra la evolución de la fracción molar de CO, $Y_{CO}\%$, correspondientes a la RWGS (0.1 MPa, 498 K, $H_2/CO_2/Ar = 66/22/12$, 0.1 g. de cat.) para los experimentos consecutivos (corridas 'a', 'b', 'c') con IE Cu/ZrO₂ y 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ respectivamente, mientras que en las Figs. VI.3 y VI.4 se muestra la evolución de las fracciones molares, $Y_{XX}\%$ de los restantes componentes del sistema reaccionante para la corrida 'a' (En el Anexo D, Figs. D.17 a D.20, se consignan dichas evoluciones para las corridas 'b' y 'c'). En las mismas se puede observar el decrecimiento de las fracciones molares de CO₂ e H₂ y el crecimiento de las de CO y H₂O dentro del reactor con el curso de la reacción. Como se expresara en el capítulo previo, las fracciones molares de hidrógeno y de agua son representativas de la verdadera concentración dentro del reactor solo al cabo de unos minutos de iniciado el experimento debido a que la presión de base ('background pressure') de dichos componentes *dentro de la cámara de muestreo del MS* es elevada. En las figuras se presenta para cada componente, además, su concentración de equilibrio en el sistema –representada con líneas rectas–, calculada considerando la presión inicial en el microrreactor y la temperatura de reacción.

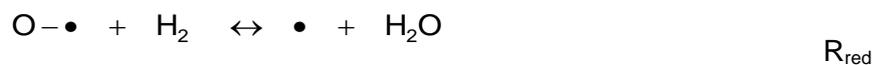
Como se observa en la Fig. VI.1 con el catalizador IE Cu/ZrO₂ existe un marcado cambio en la producción de CO comparando entre experimentos consecutivos (corridas 'a', 'b' y 'c'). Cabe destacar que, a diferencia de lo que ocurre con el catalizador binario, con 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ no se observa un comportamiento similar (Fig. VI.2) posiblemente a causa de los bajos valores de $Y_{CO}\%$, cercanos al límite de detección del espectrómetro de masas (EM). Además, de la observación de la Fig. VI.3 se puede inferir que el balance de masa 'no se completa' (tomando como única reacción la RWGS), ya que la $Y_{H_2O}\%$ es consistentemente menor a la de $Y_{CO}\%$, mientras que en las corridas 'b' y 'c' (Figs. D.17 y D.18) el balance de masa presenta un mejor ajuste. Estas observaciones son congruentes con las

discutidas en el Capítulo previo (Fig. V.5), consistentes con un cambio (estequiométrico) en la estructura/superficie del catalizador metálico soportado desde un estado completamente reducido a un estado en el que hay especies atómicas y moleculares adsorbidas.

Para explorar con mayor detalle los cambios superficiales en el IE Cu/ZrO₂, que es el material que presentó la mayor actividad para la RWGS, se evaluó su actividad (Fig. VI.5) en el microrreactor Carberry (H₂/CO₂/Ar = 30/30/40; 0.1 MPa y 498 K) con una mayor carga de catalizador (1 g) con respecto a los experimentos anteriores. Para estas condiciones de presión y temperatura, la conversión de equilibrio es la siguiente: H₂/CO₂/CO/H₂O/Ar = 27.6/27.6/2.37/2.37/40 v/v. Como puede notarse en la figura, el valor registrado de la Y_{CO} %, a diferencia de la Y_{H₂O} %, supera el valor correspondiente al equilibrio termodinámico. Este comportamiento se podría explicar con la siguiente reacción de oxidación:



En la segunda parte de este experimento, al cabo de 40 min de reacción se realizó vacío y se incorporó hidrógeno (H₂/ Ar = 30/70; 0.1 MPa y 498 K). Como puede observarse en la Fig. VI.6 hay producción de H₂O (pero casi ninguna producción de CO), conforme a:



Las trazas de CO observadas posiblemente sean consecuencia de especies carbonatos remanentes de la etapa de reacción (y posterior vacío), que luego se transforman en CO (los carbonatos remanentes se hidrogenan a formiatos, que luego se descomponen en CO y H₂O, ya que no se observó producción de CO₂).

Estos resultados experimentales permiten concluir que la superficie del catalizador se está modificando desde el inicio de la reacción RWGS, en particular se sugiere que se está generando oxígeno atómico adsorbido sobre el cobre (R_{oxid}). Desde luego, esta observación ha sido mencionada en la literatura reiteradamente

por varios autores [5,13-16]. En particular Chinchén et al. propusieron que, en condiciones de síntesis de metanol y con catalizadores de Cu/ZnO/Al₂O₃, la cobertura de oxígeno adsorbido en cobre -O(a)- está controlada por la disociación de CO₂ y que el valor de dicha cobertura depende de la relación $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$. Además, demostraron que este O(a) (cuya energía libre de formación es -240 kJ/mol a 513 K) es más estable que el óxido cuproso Cu₂O (-130 kJ/mol). Así, indicaron que bajo condiciones típicas de síntesis el estado de 'equilibrio operativo' (en estado estacionario) del cobre es Cu⁰, con una cobertura de 0.3 de una monocapa de oxígeno adsorbido, así como que, una vez alcanzado ese valor de estado estacionario, la actividad crece debido al efecto promotor del O(a) en la adsorción de CO₂, H₂O e H₂ en el cobre [13].

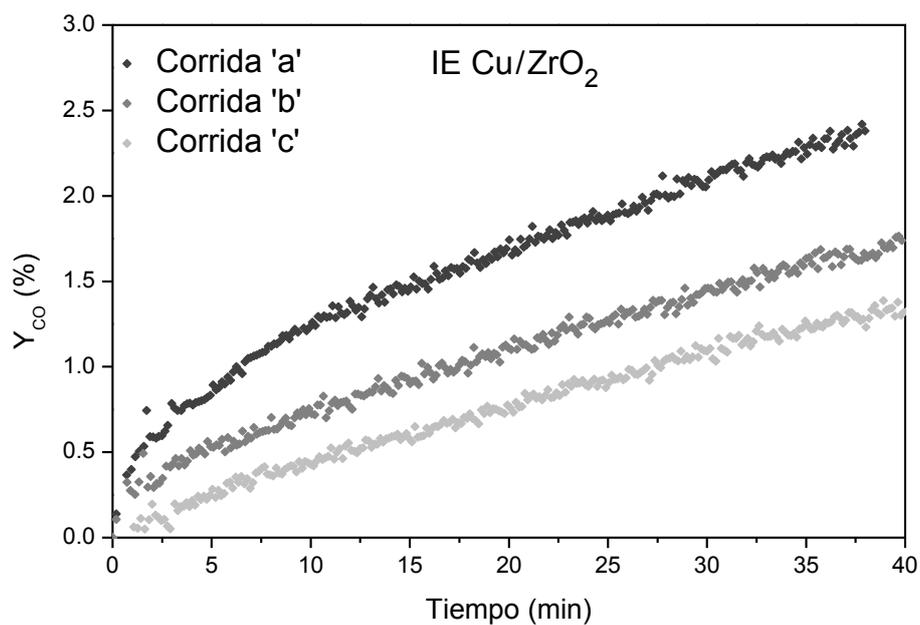


Figura VI.1: Producción de CO en la RWGS para IE Cu/ZrO₂ (mezcla H₂/CO₂/Ar = 66/22/12 v/v; corridas 'a', 'b' y 'c') a 0.1 MPa, 498 K (0.1 g de catalizador).

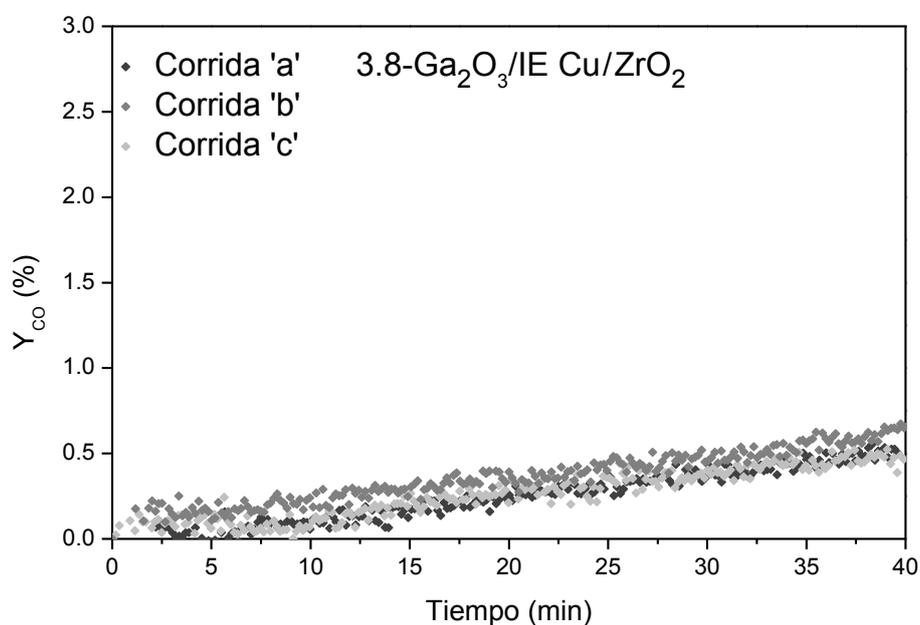


Figura VI.2: Producción de CO en la RWGS para 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (mezcla H₂/CO₂/Ar = 66/22/12 v/v; corridas 'a', 'b' y 'c') a 0.1 MPa, 498 K (0.1 g de catalizador).

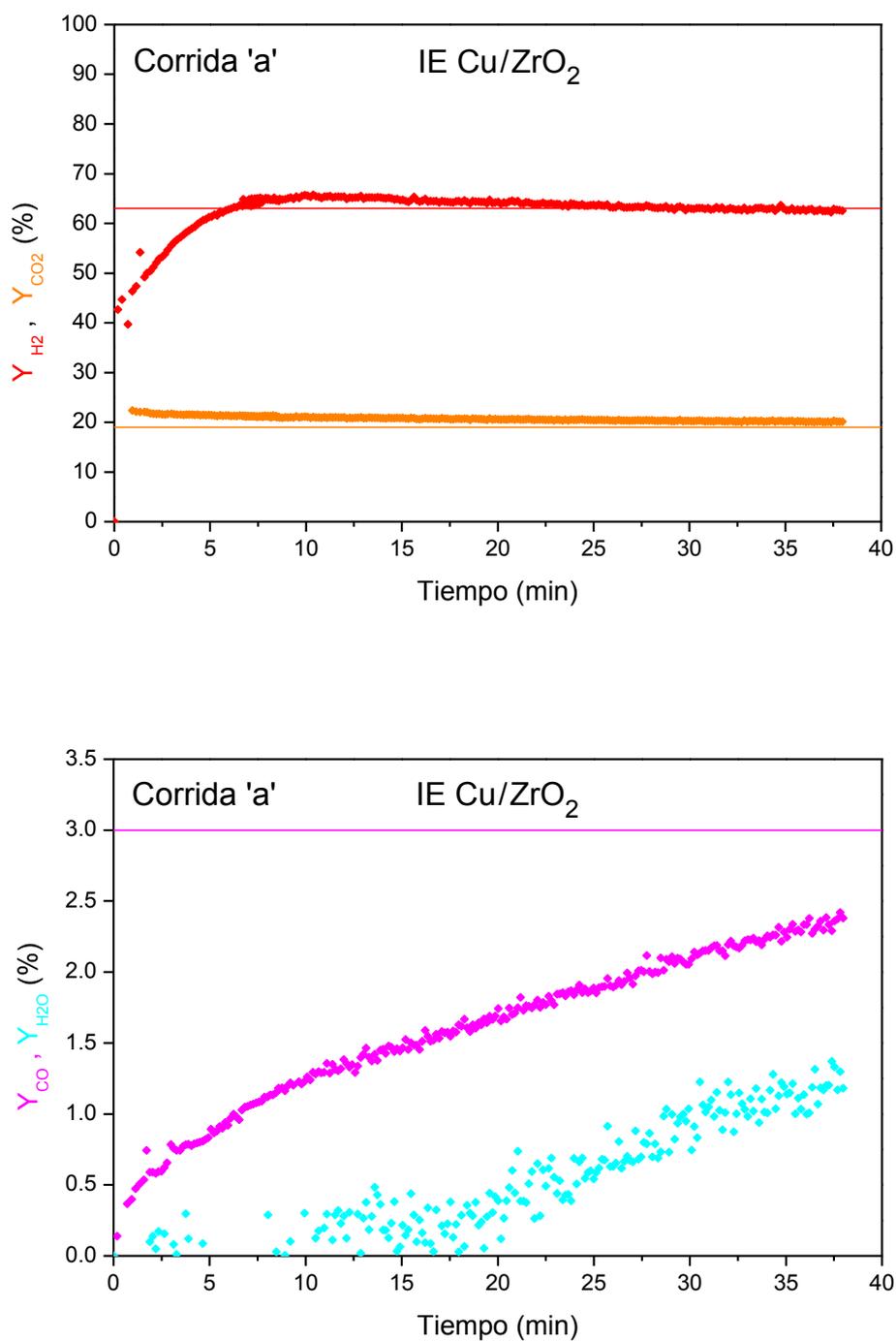


Figura VI.3: Actividad catalítica en la RWGS para IE Cu/ZrO₂ (mezcla H₂/CO₂/Ar = 66/22/12 v/v; corrida 'a') a 0.1 MPa, 498 K: Y_{H₂} %, rojo. Y_{CO₂} %, naranja. Y_{CO} %, magenta. Y_{H₂O} %, celeste. Líneas rectas: Y_{xx}^{eq} % (Ver texto).

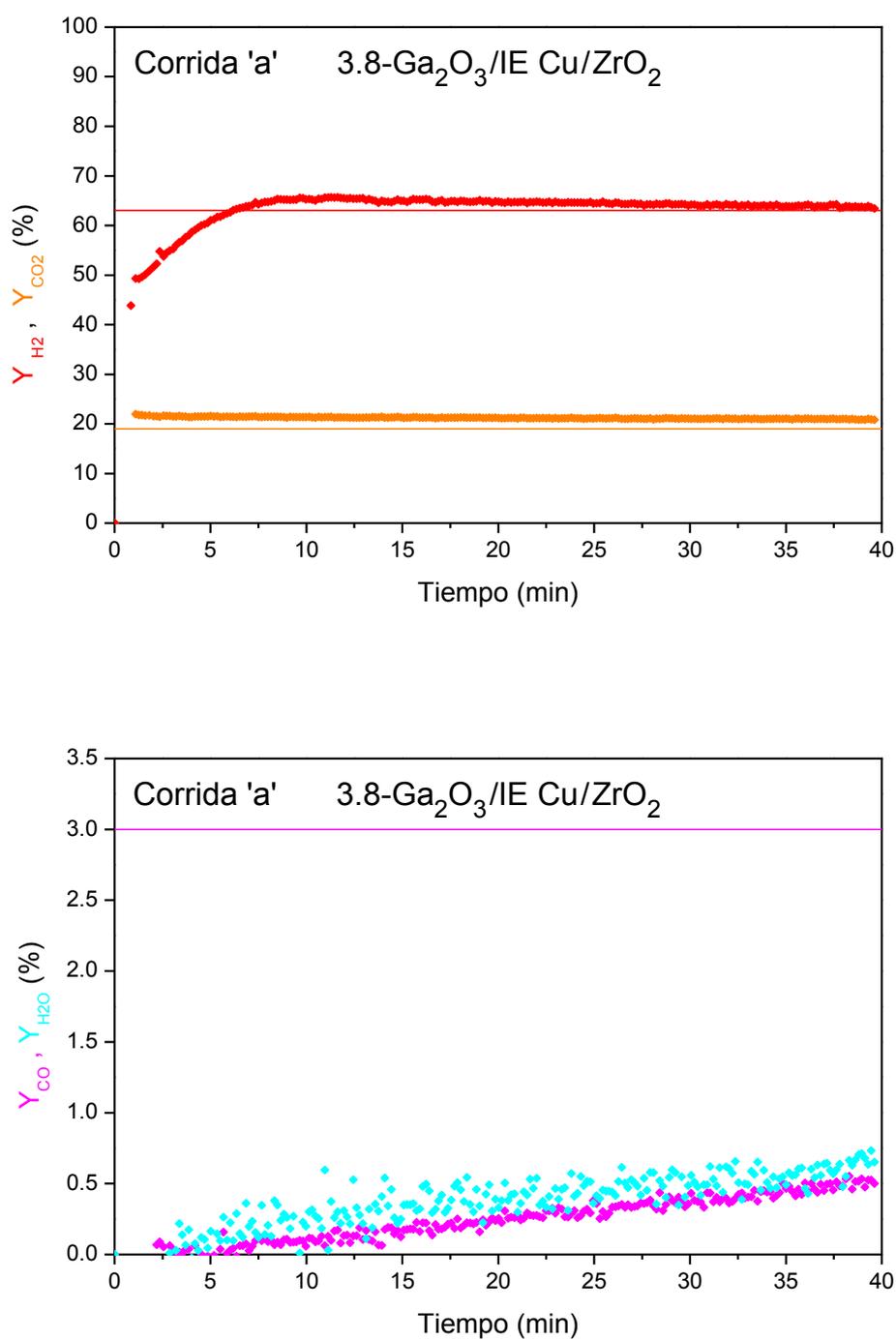


Figura VI.4: Actividad catalítica de síntesis de metanol para 3,8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (mezcla H₂/CO₂/Ar = 66/22/12 v/v; corrida 'a') a 0.1 MPa, 498 K: Y_{H₂} %, rojo. Y_{CO₂} %, naranja. Y_{CO} %, magenta. Y_{H₂O} %, celeste. Líneas rectas: Y_{xx}^{eq} % (Ver texto).

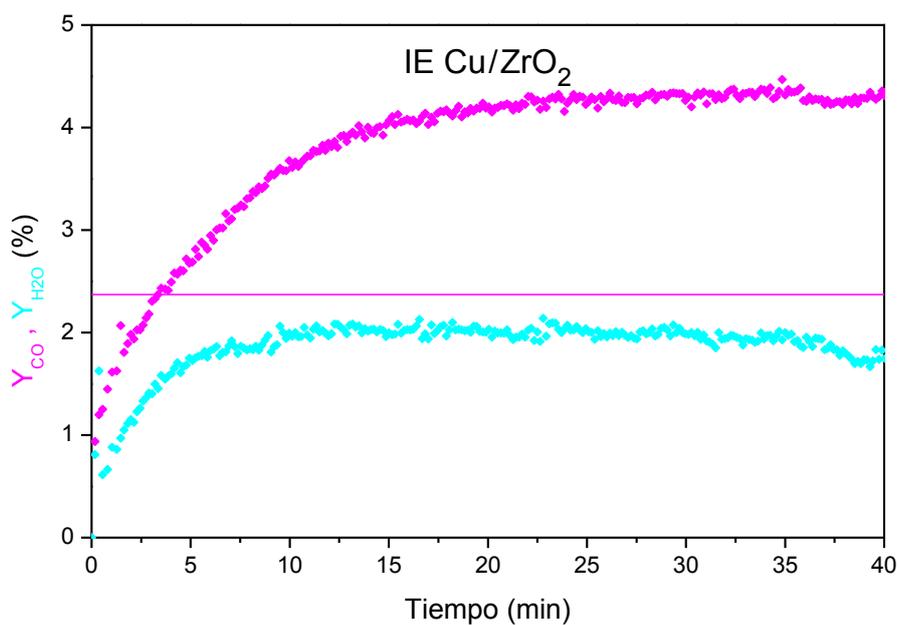


Figura VI.5: Actividad catalítica en la RWGS para IE Cu/ZrO₂ (mezcla H₂/CO₂/Ar = 30/30/40 v/v; 1 g de cat.) a 0.1 MPa, 498 K: Y_{CO} %, magenta. Y_{H2O} %, celeste.

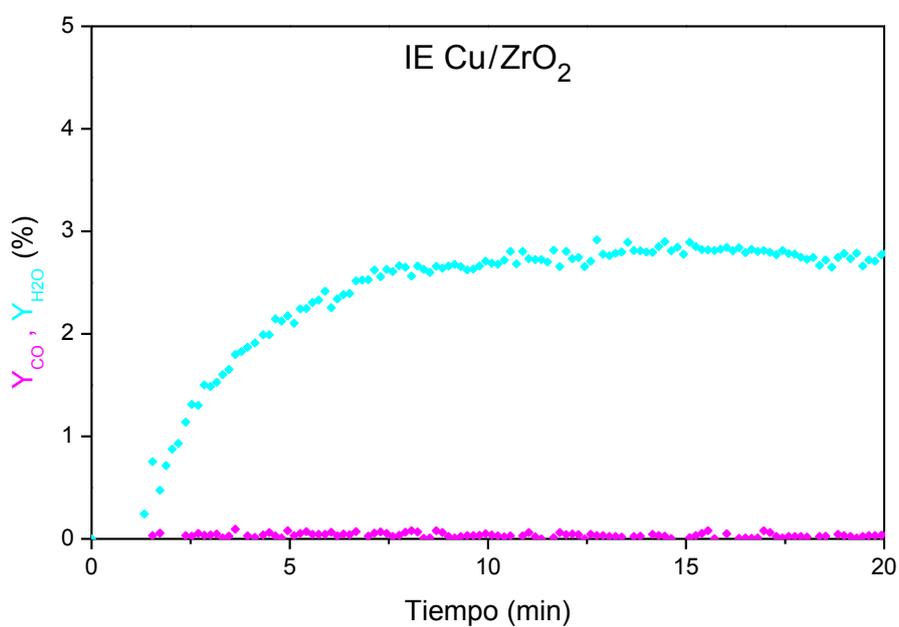


Figura VI.6: Reducción post-reacción del catalizador IE Cu/ZrO₂ (mezcla H₂/Ar = 30/70 v/v; 1 g de cat.) a 0.1 MPa, 498 K: Y_{H2O} %, celeste.

En la Tabla VI.1 se presenta la velocidad inicial de la reacción RWGS (R_2) a 0.1 MPa y 498 K ($H_2/CO_2/Ar = 66/22/12$, 0.1 g de cat.) para los tres experimentos consecutivos (corridas 'a', 'b' y 'c') y para los dos catalizadores IE Cu/ZrO₂ y 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂, calculada a partir producción de CO (Ver cálculos auxiliares en Anexo D.4). Cabe destacar que si bien en estos experimentos, realizados a 0.1 MPa y con 0.1 g de catalizador, la relación [moles de reactivos]/[masa de catalizador] es inferior a la de los experimentos a 1.6 MPa y con 1 g de cat. (Cap. V), la presión total en el microrreactor es sustancialmente distinta. Entonces, el consumo no catalítico de reactivos que modifica la superficie del catalizador (zona no lineal al inicio del experimento, ver Fig. VI.1), que es superior en estos experimentos a baja presión, no es comparable directamente con el de los anteriores. Como fuese, el cálculo de velocidades iniciales se realizó en el intervalo de 10 a 40 min, correspondiente a la zona lineal de producción de CO.

Comparando las velocidades iniciales de la RWGS obtenidas con cada catalizador a diferentes presiones (Tabla VI.1 vs. Tabla V.1) se observa que ambas son similares, si bien con el catalizador binario la velocidad a 1.6 MPa es aprox. 40% mayor. Además, como se notara en el capítulo precedente, en los tres experimentos consecutivos, el catalizador promovido con galio es menos activo en la RWGS que el catalizador binario de Cu/ZrO₂. Pero, a diferencia de lo que ocurría a 1.6 MPa, con este último material la velocidad inicial decrece, en aprox. 20%, si se compara la primer corrida (corrida 'a') con las consecutivas (corridas 'b' y 'c'). Estas observaciones podrían estar relacionadas con la posibilidad de que, dependiendo de la presión, la RWGS esté ocurriendo simultáneamente sobre el cobre, por un mecanismo disociativo y en el ZrO₂, por un mecanismo asociativo, como se analizará con más detalle más adelante en este apartado. En cuanto al catalizador 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂, los cambios de velocidad entre corridas consecutivas se encuentran dentro del error experimental, por lo que no se aprecian tendencias equivalentes a las observadas en el catalizador binario.

En las Figs. VI.7 y VI.8 se muestran las Y_{CO} % correspondientes a la RWGS llevada a cabo con una mezcla reaccionante conteniendo deuterio en lugar de hidrógeno (0.1 MPa, 498 K, $D_2/CO_2/Ar = 66/22/12$, 0.1 g de cat.) para dos experimentos consecutivos (corridas 'a' y 'b') con IE Cu/ZrO₂ y 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ respectivamente (Ver además en el Anexo D, Figs. D.23 a D.26, la evolución temporal de las fracciones molares de cada componente del sistema). Cabe destacar que en estos experimentos de efecto isotópico con deuterio, el error experimental en las Y_{D_2O} % es elevado (15 %), debido a que la señal más importante de agua deuterada ($m/z = 20$, D_2O^+) se superpone con la correspondiente a Ar^{++} y que, además, dicha intensidad de esta señal (factor de respuesta) es baja. Con la utilización de D_2 en lugar de H_2 existe también un efecto isotópico termodinámico en la RWGS ($K_D/K_H \sim 6$, Ver Anexo D.7.1), por lo que las fracciones molares de equilibrio para CO y D_2O son superiores a las de las experiencias con H_2/CO_2 .

En la Fig. VI.7 se observa que con el catalizador binario la zona no lineal de producción de CO (primeros minutos del experimento) es menos marcada comparada con la de los los experimentos con hidrógeno (Fig. VI.1). Teniendo en cuenta que en los minutos iniciales del experimento se está produciendo CO vía adsorción disociativa de CO_2 en cobre, si se supone que esta reacción (R_{oxid}) forma parte del ciclo catalítico de la RWGS (mecanismo disociativo) se podría explicar el decrecimiento inicial de producción de CO por un efecto isotópico cinético directo en la reducción del oxígeno atómico superficial O(a). Es decir, asumiendo de manera simplificada que la etapa controlante de la velocidad de reacción en el transitorio inicial fuese la combinación de átomos superficiales de hidrógeno(deuterio) con los de oxígeno (provenientes de la fácil disociación *inicial* de CO_2 sobre el metal completamente pre-reducido al comenzar el experimento):



se tendría entonces:

$$r_{(H)} = k_{(H)} \cdot \theta_{O\cdot} \cdot \theta_{H\cdot} \quad (VI.1)$$

Con $k_H/k_D \sim 1.5$ (Ver Anexo D.7.2) y θ_H/θ_D mayores a 1 a 498 K [17,18], la velocidad de 'reducción' del oxígeno atómico superficial será mayor con hidrógeno que con deuterio, lo que conduciría a una mayor producción de CO por adsorción disociativa del CO_2 cuando la mezcla reaccionante es H_2/CO_2 durante aprox. los primeros 10 min de reacción.

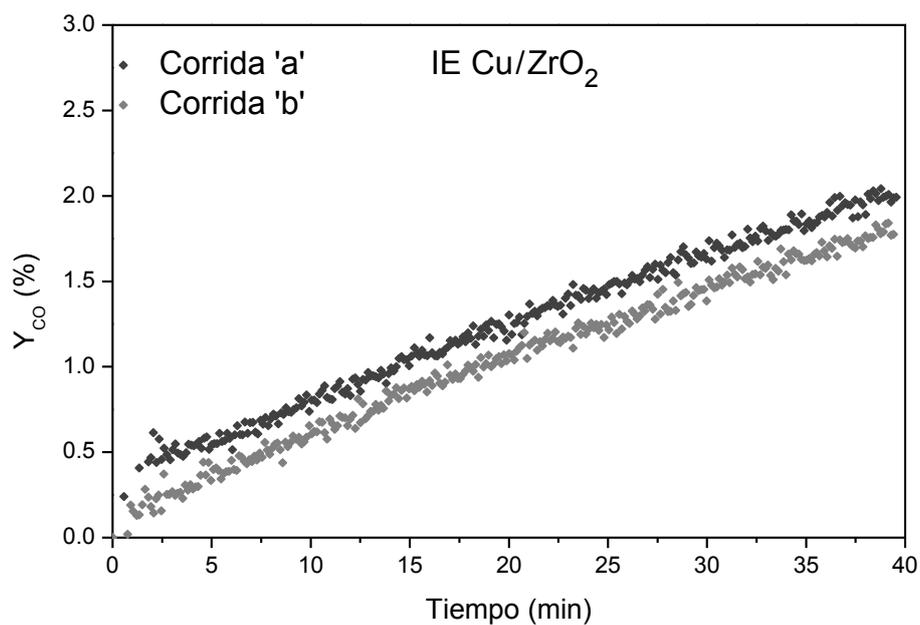


Figura VI.7: Producción de CO en la RWGS para IE Cu/ZrO₂ (mezcla D₂/CO₂/Ar = 66/22/12 v/v; 0.1 g de cat.; corridas 'a' y 'b') a 0.1 MPa, 498 K.

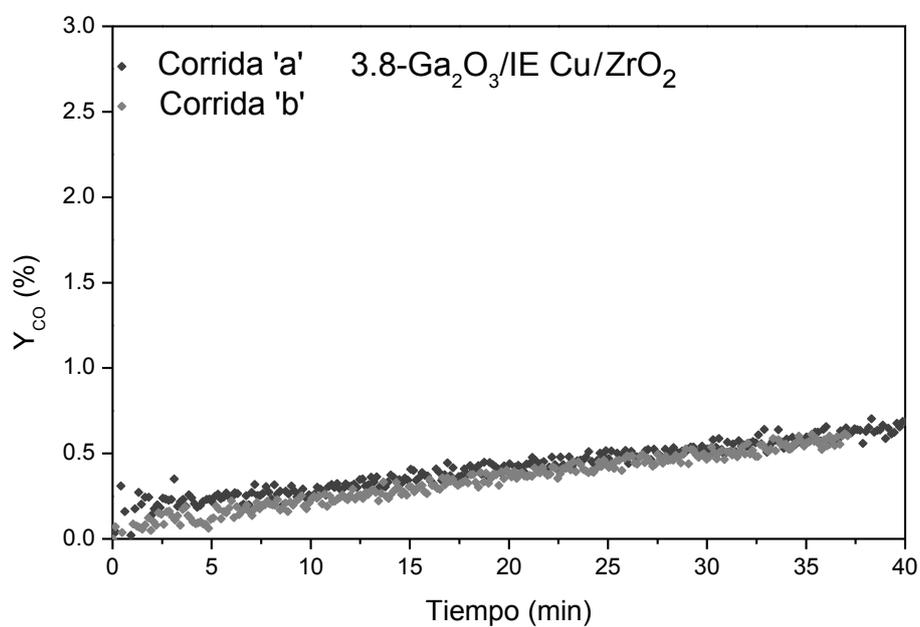


Figura VI.8: Producción de CO en la RWGS para 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (mezcla D₂/CO₂/Ar = 66/22/12 v/v; 0.1 g de cat.; corridas 'a' y 'b') a 0.1 MPa, 498 K.

Tabla VI.1: Velocidad inicial de la reacción de producción de monóxido de carbono (R_2) y coeficiente de determinación (r^2) del ajuste lineal Y_{CO} % en el rango de 10 a 40 min para IE Cu/ZrO₂ y 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂. Condiciones experimentales: mezcla H₂/CO₂/Ar = 66/22/12 v/v; T = 498 K; P = 0.1 MPa; 0.1 g de cat.. Corridas consecutivas 'a', 'b' y 'c' (Ver texto).

Catalizador	$R_2 \times 10^8$ (mol CO/s.g _{cat}) (*)			r^2		
	'a'	'b'	'c'	'a'	'b'	'c'
IE Cu/ZrO ₂	5.86	4.82	4.45	0.991	0.987	0.989
3.8-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	2.12	1.97	1.84	0.943	0.924	0.885

(*) R_2 : CO₂ + H₂ ↔ CO + H₂O (RWGS)

Tabla VI.2: Velocidad inicial de la reacción de producción de monóxido de carbono (R_2) y coeficiente de determinación (r^2) del ajuste lineal Y_{CO} % en el rango de 10 a 40 min para IE Cu/ZrO₂ y 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂. Condiciones experimentales: mezcla D₂/CO₂/Ar = 66/22/12 v/v; T = 498 K; P = 0.1 MPa; 0.1 g de cat.. Corridas consecutivas 'a' y 'b' (Ver texto).

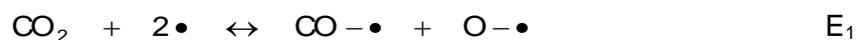
Catalizador	$R_2 \times 10^8$ (mol CO/s.g _{cat}) (*)		r^2	
	'a'	'b'	'a'	'b'
IE Cu/ZrO ₂	6.32	6.23	0.992	0.990
3.8-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	1.80	2.07	0.950	0.964

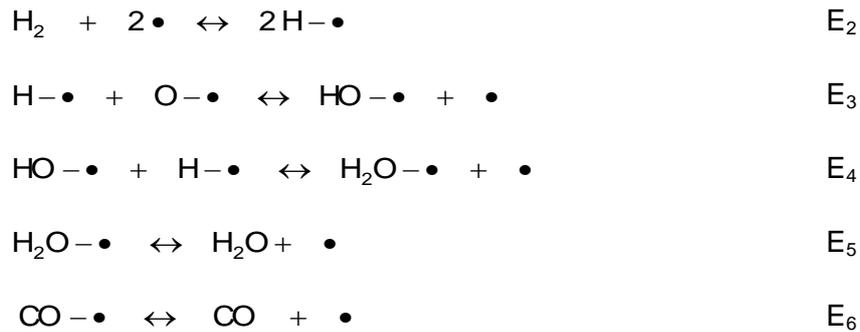
(*) R_2 : CO₂ + H₂ ↔ CO + H₂O (RWGS)

Ahora bien, en la Tabla VI.2 se presentan los valores de velocidades iniciales de la RWGS (R_2) calculados en el intervalo de 10 a 40 min para los dos experimentos consecutivos (corridas 'a' y 'b') y para los dos catalizadores IE Cu/ZrO₂ y 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂, a 0.1 MPa, 498 K (D₂/CO₂/Ar = 66/22/12, 0.1 g de cat.). Como puede observarse al comparar éstas con las velocidades de la Tabla VI.1 no hay una diferencia significativa entre los desempeños obtenidos en las mismas condiciones pero con deuterio en lugar de hidrógeno. Solo existe un leve efecto isotópico cinético inverso ($R_{2(H)} < R_{2(D)}$), de aproximadamente 30 %, observable con el catalizador IE Cu/ZrO₂. Esto permite postular, *prima facie*, que una vez que se llega al estado pseudo estacionario de la superficie del catalizador, entre los distintos pasos elementales de la RWGS el limitante de la velocidad de reacción no involucra –ahora- la ruptura de algún enlace que incluya hidrógeno, ya que si este fuera el caso se obtendría un efecto isotópico cinético directo ($k_H > k_D$) –Ver Anexo D.7.2.

Habiendo obtenido esta información (velocidades iniciales de la RWGS a 0.1 MPa, con H₂ y D₂), es interesante preguntarse si se la puede correlacionar con algún mecanismo de reacción postulado en la literatura. En particular, interpelarse si el metal, el soporte, o ambos son responsables de las actividades de RWGS observadas.

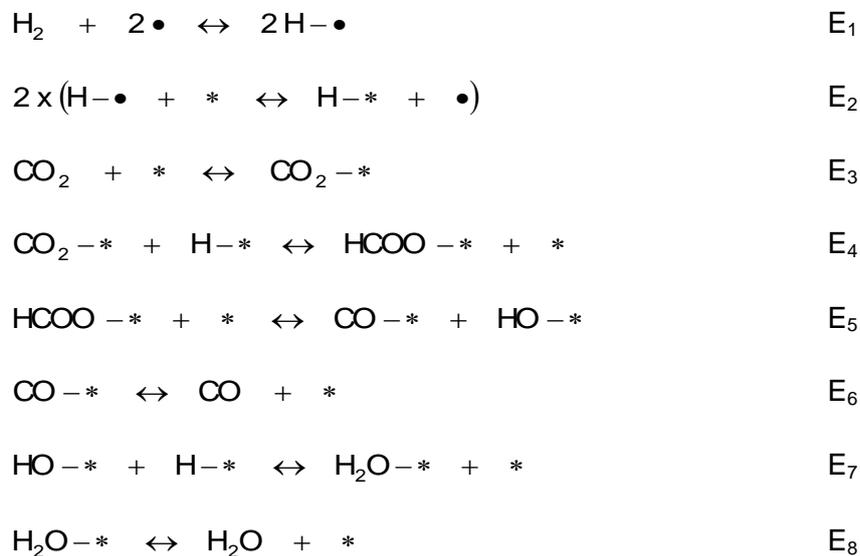
Al considerar, como primera alternativa, la posibilidad de que la reacción ocurra enteramente sobre el metal, se debe tener en cuenta que para diversos catalizadores de cobre soportado varios autores han postulado que el mecanismo es disociativo (no asociativo) *sobre la superficie de cobre* [8,19,20]. Sobre la base de esta observación, se pueden plantear las siguientes etapas (E_i) de un mecanismo de reacción disociativo sobre cobre (●):





Con un análisis tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) (Ver Anexo D.7.3) se puede obtener expresiones de velocidad de reacción para la RWGS sobre el cobre considerando como etapa limitante (*rds*) alguna que no implique la ruptura de enlaces de hidrógeno(deuterio). Así, tomando sucesivamente como *rds* la adsorción disociativa de CO₂ (Modelo 1), desorción de CO (Modelo 2) y desorción de H₂O (Modelo 3) se obtienen las expresiones de velocidad de reacción que se presentan en la Tabla VI.3.

De manera similar, considerando el siguiente mecanismo asociativo en el soporte (*), propuesto por otros autores, se tiene:



Nuevamente, con el formalismo de LHHW se pueden desarrollar expresiones de velocidad considerando como etapas limitantes la desorción de CO (Modelo 4) o la desorción de agua (Modelo 5) – ver Tabla VI.3. Cabe destacar que para este mecanismo y para el soporte aquí utilizado (ZrO₂) la adsorción de CO₂ no es

limitante de la velocidad de reacción [8] por lo que no se plantea aquí ningún mecanismo tomando a esa etapa como *rds*.

Analizando las expresiones de la Tabla VI.3 resulta claro que las expresiones de velocidad de reacción correspondientes a los modelos 2 a 5, en las que el término asociado a la constante de velocidad de reacción presenta en su denominador la presión parcial de CO o la de H₂O, implican (cuando el término de ‘distanciamiento del equilibrio’ es cercano a la unidad y considerando el denominador aproximadamente constante) que la velocidad de reacción modifique su valor considerablemente si dichas presiones parciales varían. Dado que esto no es lo que sucede en el rango de 10 a 40 min (velocidades constantes, Ver Fig. VI.1), el Modelo 1 (Tabla VI.3) parece ser el más adecuado. A la misma conclusión arribaron Yoshihara y Campbell [21].

Teniendo en cuenta que, para las condiciones de reacción empleadas, en el Modelo 1 el término más importante del denominador es el correspondiente al cubrimiento del cobre con hidrógeno [22] se puede obtener una forma simplificada de la ecuación para condiciones iniciales (‘distanciamiento al equilibrio’ igual a 1):

$$r_1 = \frac{k_1 p_{\text{CO}_2} [\bullet]_{\text{Tot}}^2}{K_2 p_{\text{H}_2}} \quad (\text{VI.2})$$

Como cada presión parcial está relacionada con la fracción molar y la presión total del sistema (P_T):

$$p_x = Y_x \cdot P_T \quad (\text{VI.3})$$

la velocidad inicial de la RWGS, de acuerdo a la Ec. VI.2, no debería depender de la presión total del experimento. Esto es consistente con los valores similares de velocidades de reacción de la RWGS determinadas a 0.1 y 1.6 MPa (Ver Tablas VI.1 y V.1).

La Ec. VI.2 también permite analizar el efecto isotópico en los experimentos realizados a 0.1 MPa con H₂/CO₂ y con D₂/CO₂. Así, en esta expresión de velocidad

inicial lo único que varía entre los experimentos con H₂ y D₂ es la constante de equilibrio de la etapa elemental de disociación de hidrógeno(deuterio) en el cobre (K₂). Como a 498 K esta constante presenta un efecto isotópico termodinámico positivo (K_{2(H)}/K_{2(D)}} ~ 1.3-1.6) [17,18] la velocidad predicha con la Ec. VI.2 es algo mayor para D₂/CO₂. De esta manera, con un mecanismo disociativo sobre el cobre se pueden explicar las tendencias observadas en la velocidad inicial de la RWGS (constante en el rango de 10 a 40 min) con IE Cu/ZrO₂.}

Si bien hasta aquí se ha considerado que no existe efecto isotópico, algunos autores han sugerido que dicho efecto puede no ser observado por existir compensación entre constantes cinéticas y cubrimientos de especies activas. Entonces, resulta ahora interesante plantear la expresión de velocidad de reacción para el mecanismo disociativo, en primer lugar, considerando que la etapa limitante sea la hidrogenación de O(a) en el cobre (Modelo 6) o la hidrogenación de los oxhidrilos sobre el metal (Modelo 7), dado que hay autores que postulan a estas etapas, alternativamente, como *rds* [5]. En la Tabla VI.4 se presentan dichas expresiones: El Modelo 6 presenta en el término asociado a la constante de velocidad de reacción la presión parcial de CO, mientras que el Modelo 7 la de H₂O, por lo que ambos predicen una velocidad de reacción ‘no constante’. Si además se simplifican las expresiones considerando el término del ‘distanciamiento al equilibrio’ igual a 1 y se considera –como antes [22]- que el cubrimiento de hidrógeno es el predominante en el cobre, se obtienen las siguientes expresiones:

$$r_3 = \frac{k_3 K_1 K_2^{0.5} \frac{p_{H_2}^{0.5} p_{CO_2}}{p_{CO}} [\bullet]_{Tot}^2}{K_2 p_{H_2}} \quad (VI.4)$$

$$r_4 = \frac{k_4 K_1 K_2 K_3 K_6 \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{p_{H_2O}} [\bullet]_{Tot}^2}{K_2 p_{H_2}} \quad (VI.5)$$

Considerando el efecto isotópico cinético directo ya estimado (k_3 y k_4 : $k_H/k_D \sim 1.5$ – Anexo D.7.2-) y el efecto isotópico termodinámico obtenido de la literatura para la disociación de hidrógeno(deuterio) en cobre (K_2 : $K_H/K_D \sim 1.3-1.6$), ambas expresiones predicen un efecto isotópico directo en la velocidad de reacción, debiendo resultar algo más rápida la reacción con el empleo de H_2 en lugar de D_2 . Esto último se contrapone a la similar o algo superior velocidad de reacción encontrada cuando se utilizó D_2 (Ver Tabla VI. 1 y VI.2). Sin embargo, y como fuera anticipado previamente en el análisis de resultados mediante la Ec. VI.1, estas expresiones podrían explicar las diferencias observadas en los primeros minutos de los experimentos de RWGS con IE Cu/ZrO₂ (Figs. VI.1 y VI.5).

En la Tabla VI.4 se presentan también las expresiones de velocidad de reacción asumiendo un modelo asociativo en el soporte, a los fines de explorar todas las posibilidades, debido a que este modelo ha sido también propuesto en la literatura [23] y, en particular, para catalizadores de Cu/ZrO₂ [9]. El Modelo 8 se derivó tomando como *rds* la formación de formiato y en el Modelo 9 la descomposición del mismo. Ambos predicen aumentos significativos (mayores a 100 %) de la velocidad de reacción cuando aumenta la presión total y con el uso de hidrógeno en lugar de deuterio (el desarrollo es similar al ya descrito en párrafos anteriores y no se reitera aquí). Por lo tanto, estos modelos tampoco permiten entender los resultados de velocidad de RWGS obtenidos en nuestros experimentos. Sin embargo, posiblemente la diferencia de velocidades encontrada con el catalizador IE Cu/ZrO₂ a baja y alta presión (aproximadamente 40 % superior a la mayor presión) se podría explicar asumiendo que el mecanismo asociativo (generación de formiato) está ocurriendo a alta presión (sobre el soporte) junto con el mecanismo disociativo (sobre el metal) propuesto a baja presión.

En cuanto al catalizador Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂, como se notara, presenta menor actividad en la RWGS comparado con el catalizador binario. Esto se explicaría – suponiendo que el mecanismo predominante es también el disociativo como en el

caso de IE Cu/ZrO₂- por la menor dispersión metálica en el primero, la existencia de una espinella CuGa₂O₄ y la menor composición superficial de cobre en los catalizadores ternarios [24,25]. Además, las velocidades iniciales de reacción obtenidas son similares a 0.1 MPa y 1.6 MPa lo que sugiere que en el galio, a 498 K, no se estaría produciendo la RWGS por el mecanismo asociativo.

Tabla VI.3: Expresiones de velocidad de reacción para la RWGS obtenidas según el formalismo de LHHW considerando como etapas limitantes (*rds*) aquellas que no involucran la ruptura de un enlace con hidrógeno. Mecanismo disociativo en cobre: Modelos 1, 2 y 3. Mecanismo asociativo en el soporte: Modelos 4 y 5 (Ver texto).

Modelo 1 (Disociativo)	$r_1 = \frac{k_1 p_{\text{CO}_2} [\bullet]_{\text{Tot}}^2 \left(1 - \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} K_{\text{RWGS}}} \right)}{\left(1 + \frac{1}{K_2 K_3 K_4 K_5} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} + \frac{p_{\text{CO}}}{K_6} + K_2^{0.5} p_{\text{H}_2}^{0.5} + \frac{1}{K_2^{0.5} K_4 K_5} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{0.5}} + \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{K_5} \right)^2}$
Modelo 2 (Disociativo)	$r_5 = \frac{k_5 K_1 K_2 K_3 K_4 K_6 \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} [\bullet]_{\text{Tot}} \left(1 - \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} K_{\text{RWGS}}} \right)}{\left(1 + K_1 K_6 \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} + K_2^{0.5} p_{\text{H}_2}^{0.5} + K_1 K_2^{0.5} K_3 K_6 \frac{p_{\text{H}_2}^{0.5} p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} + K_1 K_2 K_3 K_4 K_6 \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} + \frac{p_{\text{CO}}}{K_6} \right)}$
Modelo 3 (Disociativo)	$r_6 = \frac{k_6 K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} [\bullet]_{\text{Tot}} \left(1 - \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} K_{\text{RWGS}}} \right)}{\left(1 + K_2^{0.5} p_{\text{H}_2}^{0.5} + \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{K_5} + \frac{1}{K_2 K_3 K_4 K_5} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} + \frac{1}{K_2^{0.5} K_4 K_5} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{0.5}} + K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right)}$

Tabla VI.3 (Continuación):

<p>Modelo 4 (Asociativo)</p>	$r_6 = \frac{k_6 K_1 K_2^2 K_3 K_4 K_5 K_7 K_8 \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{p_{H_2O}} [*]_{Tot} \left(1 - \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{p_{CO_2} p_{H_2} K_{RWGS}} \right)}{\left(1 + K_1^{0.5} K_2 p_{H_2}^{0.5} + K_3 p_{CO_2} + \frac{p_{H_2O}}{K_8} + K_1^{0.5} K_2 K_3 K_4 p_{H_2}^{0.5} p_{CO_2} + K_1 K_2^2 K_3 K_4 K_5 K_7 K_8 \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO}} + K_1^{0.5} K_2 K_7 K_8 \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}^{0.5}} \right)}$
<p>Modelo 5 (Asociativo)</p>	$r_8 = \frac{k_8 K_1 K_2^2 K_3 K_4 K_5 K_6 K_7 \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{p_{CO}} [*]_{Tot} \left(1 - \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{p_{CO_2} p_{H_2} K_{RWGS}} \right)}{\left(1 + K_1^{0.5} K_2 p_{H_2}^{0.5} + K_3 p_{CO_2} + \frac{p_{CO}}{K_6} + K_1^{0.5} K_2 K_3 K_4 p_{H_2}^{0.5} p_{CO_2} + K_1^{0.5} K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} + K_1 K_2^2 K_3 K_4 K_5 K_6 K_7 \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO}} \right)}$

Modelo 1: Adsorción disociativa de CO₂ como *rds*.

Modelos 2 y 4: Desorción de CO como *rds*.

Modelos 3 y 5: Desorción de H₂O como *rds*.

[●]: Sitio en el cobre.

[*]: Sitio en el soporte.

K_i: Constante de equilibrio.

p_i: Presión parcial.

Tabla VI.4: Expresiones de velocidad de reacción para la RWGS obtenidas según el formalismo de LHHW considerando como etapas limitantes (*rds*) aquellas que involucran la ruptura de un enlace con hidrógeno. Mecanismo disociativo en cobre: Modelo 6 y 7. Mecanismo asociativo en el soporte: Modelo 8 y 9 (Ver texto).

Modelo 6 (Disociativo)	$r_3 = \frac{k_3 K_1 K_2^{0.5} \frac{p_{H_2}^{0.5} p_{CO_2}}{p_{CO}} [\bullet]_{Tot}^2 \left(1 - \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{p_{CO_2} p_{H_2} K_{RWGS}} \right)}{\left(1 + K_1 K_6 \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} + K_2^{0.5} p_{H_2}^{0.5} + \frac{1}{K_3^{0.5} K_4 K_5} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}^{0.5}} + \frac{p_{H_2O}}{K_5} + \frac{p_{CO}}{K_6} \right)^2}$
Modelo 7 (Disociativo)	$r_4 = \frac{k_4 K_1 K_2 K_3 K_6 \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{p_{H_2O}} [\bullet]_{Tot}^2 \left(1 - \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{p_{CO_2} p_{H_2} K_{RWGS}} \right)}{\left(1 + K_1 K_6 \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} + K_2^{0.5} p_{H_2}^{0.5} + K_1 K_2^{0.5} K_3 K_6 \frac{p_{H_2}^{0.5} p_{CO_2}}{p_{CO}} + \frac{p_{H_2O}}{K_5} + \frac{p_{CO}}{K_6} \right)^2}$

Tabla VI.4 (Continuación):

<p>Modelo 8 (Asociativo)</p>	$r_4 = \frac{k_4 K_1^{0.5} K_2 K_3 p_{H_2}^{0.5} p_{CO_2} [*]_{Tot}^2 \left(1 - \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{p_{CO_2} p_{H_2} K_{RWGS}} \right)}{\left(1 + K_1^{0.5} K_2 p_{H_2}^{0.5} + K_3 p_{CO_2} + \frac{p_{CO}}{K_6} + \frac{p_{H_2O}}{K_8} + \frac{p_{H_2O}}{K_1^{0.5} K_2 K_7 K_8 p_{H_2}^{0.5}} + \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{K_1^{0.5} K_2 K_5 K_6 K_7 K_8 p_{H_2}^{0.5}} \right)^2}$
<p>Modelo 9 (Asociativo)</p>	$r_5 = \frac{k_5 K_1^{0.5} K_2 K_3 K_4 p_{H_2}^{0.5} p_{CO_2} [*]_{Tot}^2 \left(1 - \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{p_{CO_2} p_{H_2} K_{RWGS}} \right)}{\left(1 + K_1^{0.5} K_2 p_{H_2}^{0.5} + K_3 p_{CO_2} + \frac{p_{CO}}{K_6} + \frac{p_{H_2O}}{K_8} + \frac{p_{H_2O}}{K_1^{0.5} K_2 K_7 K_8 p_{H_2}^{0.5}} + K_1^{0.5} K_2 K_3 K_4 p_{H_2}^{0.5} p_{CO_2} \right)^2}$

Modelo 6: Hidrogenación de oxígeno como *rds*.

Modelo 7: Hidrogenación de oxhidrilos como *rds*.

Modelo 8: Formación de formiato como *rds*.

Modelo 9: Descomposición de formiato como *rds*.

[●]: Sitio en el cobre.

[*]: Sitio en el soporte.

K_i : Constante de equilibrio.

p_i : Presión parcial.

VI.4 Conclusiones

En experimentos en estado transitorio con $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{Ar}$ (66/22/12), 0.1 MPa, 498 K y con IE Cu/ZrO_2 se produce un cambio (estequiométrico) en la estructura/superficie del catalizador metálico soportado desde un estado completamente reducido a un estado en el que hay especies atómicas y moleculares adsorbidas. El análisis de la reacción con menor relación [moles de reactivos]/[masa de catalizador] permite sugerir que se está generando oxígeno atómico adsorbido sobre el cobre (no se está produciendo Cu_2O).

Los desempeños de los catalizadores IE Cu/ZrO_2 y $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu}/\text{ZrO}_2$ en la RWGS obtenidos a 0.1 MPa son similares a los obtenidas a 1.6 MPa. Además, utilizando el catalizador binario, las velocidades de reacción con D_2/CO_2 son apenas superiores comparadas con las obtenidas con H_2/CO_2 . No obstante, en los experimentos con deuterio la zona no lineal de producción de CO (correspondiente a los primeros minutos del experimento) es menos marcada comparada con la de los experimentos con hidrógeno.

Estas observaciones de desempeño para la RWGS con catalizadores de IE Cu/ZrO_2 se pueden explicar con un modelo simplificado de tipo LHHW correspondiente a un mecanismo de reacción con adsorción disociativa del CO_2 en el cobre y posterior reacción del oxígeno atómico superficial adsorbido con hidrógeno. El modelo disociativo propuesto, considerando como etapa limitante la reacción de oxígeno superficial con hidrógeno, explica el efecto isotópico cinético directo observado en los primeros instantes de reacción (zona no lineal de producción de CO). En tanto que si para el mismo modelo se considera como etapa limitante la adsorción disociativa del CO_2 en el cobre se explica el efecto isotópico inverso (causado por el efecto isotópico termodinámico de la etapa de adsorción de hidrógeno / deuterio en el cobre) observado en la zona lineal de producción de CO. Además este mismo modelo simplificado predice que las velocidades de reacción para la RWGS son independientes de la presión total. Dado que los valores

observados de CO a 1.6 MPa son superiores a dicha predicción, es posible que el CO se produzca también por la ocurrencia simultánea de un mecanismo asociativo con formación de intermediarios formiatos en el soporte.

VI.5 Referencias

- [1] C.V. Ovesen, P. Stoltze, J.K. Norskov, C.T. Campbell, A kinetic model of the water gas shift reaction, *J. Catal.* 134 (1992) 445-468.
- [2] M.S. Spencer, On the activation energies of the forward and reverse water-gas shift reaction, *Catal. Lett.* 32 (1995) 9-13.
- [3] G. Wang, L. Jiang, Y. Zhou, Z. Cai, Y. Pan, X. Zhao, Y. Li, Y. Sun, B. Zhong, X. Pang, W. Huang, K. Xie, Investigation of the kinetic properties for the forward and reverse WGS reaction by energetic analysis, *J. Mol. Structure (Theochem)* 634 (2003) 23–30.
- [4] C.T. Campbell, Micro- and macro-kinetics: their relationship in heterogeneous catalysis, *Top. Catal.* 1 (1994) 353-366.
- [5] S. Bailey, G.F. Froment, J.W. Snoeck, K.C. Waugh, A DRIFT study of the morphology and surface adsorbate composition of an operating methanol synthesis catalyst, *Catal. Lett.* 30 (1995) 99-111.
- [6] G.C. Chinchén, M.S. Spencer, A comparison of the water-gas shift reaction on chromia-promoted magnetite and on supported copper catalysts, *J. Catal.* 112 (1988) 325-327.
- [7] J.F. Edwards, G.L. Schrader, Infrared spectroscopy of Cu/ZnO catalysts for the water-gas shift reaction and methanol synthesis, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5620-5624.
- [8] I.A. Fisher, A.T. Bell, In-situ infrared study of methanol synthesis from H₂/CO₂ over Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂/SiO₂, *J. Catal.* 172 (1997) 222-237.
- [9] A. Baiker, M. Kilo, M. Maciejewski, S. Menzi, A. Wokaun, Hydrogenation of CO₂ over copper, silver and gold/zirconia, catalysts: Comparative study of catalyst properties and reaction pathways, *Proc.10th Int. Congr. Catalysis*, Budapest, Hungary, 1992, pp 19-24.
- [10] J. Wambach, A. Baiker, A. Wokaun, CO₂ hydrogenation over metal/zirconia catalysts, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 5071-5080.

- [11] J.J. Carberry, "Physico-chemical aspects of mass and heat transfer in heterogeneous catalysis", en *Catalysis*, Volumen 8, Capítulo 3 (J.R. Anderson y M. Boudart (Eds.), Springer-Verlag, Berlin (1987) 131-171.
- [12] F.H.M. Dekker, A. Bliet, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Analysis of mass and heat transfer in transient experiments over heterogeneous catalysts, *Chem. Eng. Sci.* 50 (22) (1995) 3573-3580.
- [13] G.C. Chinen, M.S. Spencer, K.C. Waugh, D.A. Whan, Promotion of methanol synthesis and the water-gas shift reaction by adsorbed oxygen on supported copper catalysts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 83 (1987) 2193-2212.
- [14] S.D Jackson, B.J. Brandreth, Non-steady-state and transient isotope tracer studies in methanol synthesis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 85 (1989) 3579-3585.
- [15] M. Muhler, W. Törnqvist, L.P. Nielsen, B.S. Clausen, H. Topsoe, On the role of adsorbed atomic oxygen and CO_2 in copper based methanol synthesis catalysts, *Catal. Lett.* 25 (1994) 1-10.
- [16] L.Z. Gao, J.T. Li, C.T. Au, Mechanistic studies of CO and CO_2 hydrogenation to methanol over a 50Cu/45Zn/5Al catalyst by in-situ FT-IR, chemical trapping and isotope labeling methods, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 3711-3716.
- [17] C.S. Kellner, A.T. Bell, Synthesis of oxygenated products from carbon monoxide and hydrogen over silica- and alumina-supported ruthenium catalysts, *J. Catal.* 71 (1981) 288-295.
- [18] M. Kiyomiya, N. Momma, I. Yasumori, The kinetics and mechanism of hydrogen adsorption and hydrogen-deuterium equilibration on the copper surface, *Bull. Chem. Soc. Japan* 47(8) (1974) 1852-1857.
- [19] A.A. Gokhale, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis, On the mechanism of low-temperature water gas shift reaction on copper, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 1402-1414.

-
- [20] Y. Yang, C.A. Mims, R.S. Disselkamp, C.H.F. Peden, C.T. Campbell, Simultaneous MS-IR studies of surface formate reactivity under methanol synthesis conditions on Cu/SiO₂, *Top. Catal.* 52 (2009) 1440-1447.
- [21] J. Yoshihara, C.T. Campbell, Methanol synthesis and reverse water-gas shift kinetics over Cu(110) model catalysts: Structural sensitivity, *J. Catal.* 161 (1996) 776-782.
- [22] T.S. Askgaard, J.K. Norskov, C.V. Ovesen, P. Stoltze, A kinetic model of methanol synthesis, *J. Catal.* 156 (1995) 229-242.
- [23] T. van Herwijnen, W.A. de Jong, Kinetics and mechanism of the CO shift on Cu/ZnO. 1. Kinetics of the forward and reverse CO shift Reactions, *J. Catal.* 63 (1980) 83-93.
- [24] P.B. Sanguineti, M.A. Baltanás y A.L. Bonivardi, Aspectos relevantes de la caracterización de catalizadores Cu-Ga₂O₃/ZrO₂ para la reacción de síntesis de metanol, XXIII Congreso Iberoamericano de Catalisis (XXIII CICAT), Santa Fe (Arg.), setiembre 1-6, 2012, CD-rom.
- [25] P.B. Sanguineti, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, Caracterización de catalizadores Cu-Ga₂O₃/ZrO₂ para la reacción de síntesis de metanol, Actas del XVIII Congr. Arg. de Catálisis, San Luis (Argentina), O-148 CD-rom (2013).

Capítulo VII

**Síntesis, Conclusiones Finales
y Perspectivas Futuras**

En este trabajo se analizó el desempeño de catalizadores novedosos de metales soportados (Pd y Cu), promovidos con galio, en la síntesis selectiva de metanol a partir de mezclas ricas en CO₂. Dada la posibilidad de que con dicha reacción se pueda capturar el CO₂ mediante su transformación en derivados líquidos (en particular metanol), desde fuentes puntuales de emisión, este trabajo constituye un esfuerzo para develar si dicha alternativa es –a la vez que conceptualmente atractiva- realizable en términos prácticos.

Si se contara con catalizadores que operasen en condiciones cercanas al equilibrio termodinámico para las reacciones relevantes del proceso (la hidrogenación de CO₂ y la reacción reversa de gas de agua -RWGS-), se podrían lograr recuperaciones de CO₂ mayores a 50 % (en el rango de presiones y temperaturas utilizadas industrialmente) operando con relaciones de reciclo de no-condensables (R) iguales o mayores a 3, las cuales se emplean habitualmente en las plantas de síntesis. Puede alcanzarse hasta el 100 % de recuperación de CO₂ cuando $R = 5$ y $P \geq 4$ MPa ($T = 523$ K) o $P \geq 3$ MPa ($T = 508$ K).

Teniendo en cuenta estas observaciones se analizó, utilizando un modelo de reactor tubular ideal 1-D, el desempeño de tres materiales catalíticos: uno desarrollado por nuestro grupo (Ga₂O₃-Pd/SiO₂) y otros dos comerciales, de CuO/ZnO/Al₂O₃. Con los tres materiales pueden alcanzarse recuperaciones atractivas de CO₂, superiores al 50% para un catalizador de CuO/ZnO/Al₂O₃ fresco, pero sólo operando en las condiciones más extremas (alta presión y baja temperatura). En particular, si se empleara el material novedoso o un catalizador comercial desactivado, cuyas actividades específicas son inferiores a la del catalizador comercial fresco, las recuperaciones correspondientes serían inferiores. En el caso del catalizador de Ga₂O₃-Pd/SiO₂ esto puede deberse –en parte- a la producción de CO en el módulo: A medida que la relación de reciclo se incrementa, la fracción molar de CO en la alimentación del reactor también aumenta, con lo cual

este catalizador se desactiva por la fuerte quimisorción del CO sobre el paladio, lo que limita la capacidad hidrogenante del sistema. El catalizador comercial, por su parte, no sufre este problema y además tiene la capacidad de convertir el CO a metanol (síntesis seca) lo que marca la diferencia en recuperaciones utilizando estos catalizadores.

La evaluación concreta del impacto de las distintas variables operativas sobre la captura de CO₂ indica que –en términos de productividad- los esfuerzos por maximizarla deberían estar centrados en desarrollar materiales catalíticos ad-hoc priorizando mejoras en su actividad específica hacia la síntesis de metanol *tanto a partir de dióxido como de monóxido de carbono*.

Con el objetivo de desarrollar un sistema catalítico que permita la conversión eficiente del carbón (i.e., CO₂ y CO) a metanol en forma selectiva y con alta actividad dentro de un mismo reactor catalítico, nuestro grupo de trabajo está desarrollando actualmente materiales catalíticos bifuncionales (entendiendo por *bifuncionalidad* la conjunción de la función metálica con la oxídica), constituidos por cobre, circonia y galia, denominados GaOx-Cu/ZrO₂.

Estos catalizadores GaOx-Cu/ZrO₂ muestran buen desempeño en la síntesis de metanol a partir de mezclas ternarias H₂/CO₂/CO como las que se encontrarían en módulos de captura de CO₂ con reciclo de gases no condensables. Algunos de ellos son más activos y selectivos a metanol que sus homólogos binarios Cu/ZrO₂ o Cu/Ga₂O₃. Para obtener materiales activos la circonia debe ser el soporte base. No obstante, las preparaciones altamente selectivas y estables necesitan de los tres componentes (Cu-Zr-Ga). El mejor desempeño se logra cuando la galia es agregada al precursor seco y calcinado, donde el cobre es incorporado previamente a la circonia por intercambio iónico. Las altas relaciones Ga/Cu no permiten una mejora sustantiva en la actividad a metanol, pero posibilitan obtener mejores rendimientos dado que la selectividad aumenta con el incremento de dicha relación atómica. Estos resultados, junto con la buena selectividad y estabilidad alcanzada

con los catalizadores de GaOx-Cu/ZrO₂, permiten considerar a estos novedosos materiales como posibles alternativas a los catalizadores comerciales convencionales para la síntesis de metanol a partir de fuentes puntuales de CO₂.

No obstante, los materiales desarrollados por el grupo hasta el momento han sido menos activos que los catalizadores comerciales Cu/ZnO/Al₂O₃, que contienen 45 %p/p Cu. Esto condujo a considerar si en estos catalizadores de GaOx-Cu/ZrO₂ (2.6 %p/p Cu) la baja carga de cobre era responsable de una insuficiente capacidad hidrogenante y –por ende- de su menor actividad catalítica. Además, el análisis de la actividad catalítica en condiciones de conversión diferencial llevó a interpelarse si la alta selectividad de los catalizadores ternarios de Cu-Zr-Ga se debía a que el CO se convertía a metanol directamente o si –simplemente- estos son menos activos para la RWGS.

Para responder a estas preguntas se diseñó y construyó íntegramente un sistema de reacción cuya unidad central es un microreactor tipo Carberry con capacidad para determinar velocidades iniciales de reacciones catalíticas heterogéneas. El mismo puede ser operado en modo continuo (CSTR) o en modo batch y con reactivos marcados, procurando así un bajo consumo de los mismos.

Se validó este equipo con medidas de actividad catalítica en la síntesis de metanol a 1.6 MPa, usando dos catalizadores: el novedoso Ga₂O₃-Pd/SiO₂ y otro comercial de CuO/ZnO/Al₂O₃. Las fracciones molares de los gases dentro del reactor pudieron determinarse con un error máximo de 13 % a partir de aprox. 3 min de iniciado el experimento. El equipo permitió preparar mezclas reactivas de manera reproducible, con mezclado perfecto, y se pudo operar en condiciones en las que no existen limitaciones a la transferencia de materia inter e intrapartícula.

Con este dispositivo se evaluó primero la capacidad hidrogenante, empleando mezclas de H₂ y D₂, de los dos mejores catalizadores obtenidos: IE Cu/ZrO₂ y 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂. En éstos, el cobre es el principal responsable de la disociación de H₂, siendo el aporte del soporte muy bajo.

En ambos catalizadores las especies atómicas generadas en la superficie metálica tienen la capacidad de migrar hacia la superficie del soporte, siendo este proceso más lento que la disociación del hidrógeno sobre el metal. No obstante, la velocidad de la reacción de transferencia de hidrógeno atómico desde el metal al soporte es muy superior a la de la síntesis. Se concluye así que la capacidad de provisión de hidrógeno de los dos sistemas catalíticos evaluados es más que suficiente como para que ni la disociación de H_2 ni la migración (spillover/difusión) del hidrógeno atómico sean etapas limitantes de la velocidad de reacción observada en la síntesis de metanol.

Se analizó también la RWGS con los dos catalizadores, a baja presión (0.1 MPa) y con mezclas de H_2/CO_2 y D_2/CO_2 para independizar el análisis del de la síntesis de metanol. Las velocidades de producción de CO con el catalizador IE Cu/ZrO₂ fueron algo superiores a 1.6 MPa comparado con 0.1 MPa y con D_2 en lugar de H_2 , mientras que no se observaron diferencias con el catalizador 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂. Estas observaciones se cotejaron con modelos cinéticos, derivados con el formalismo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, considerando distintas etapas limitantes (*rds*) de dos caminos de reacción diferentes: uno disociativo en cobre (donde el CO_2 se adsorbe disociativamente y luego el oxígeno superficial reacciona con hidrógeno para dar agua) y otro asociativo en el soporte (que involucra la generación de un intermediario formiato). Así, se pudo inferir que la RWGS, en las condiciones exploradas en esta tesis, ocurre principalmente en la superficie del cobre con la adsorción disociativa del CO_2 como *rds*.

Se observó, en todas las condiciones experimentales utilizadas, que la RWGS con el catalizador ternario es más lenta que en el catalizador binario. Esto se explicaría con el mecanismo disociativo y la menor disponibilidad de cobre superficial en el catalizador promovido con galia. Teniendo en cuenta, además, que la actividad en la síntesis de metanol (por masa o superficie específica de

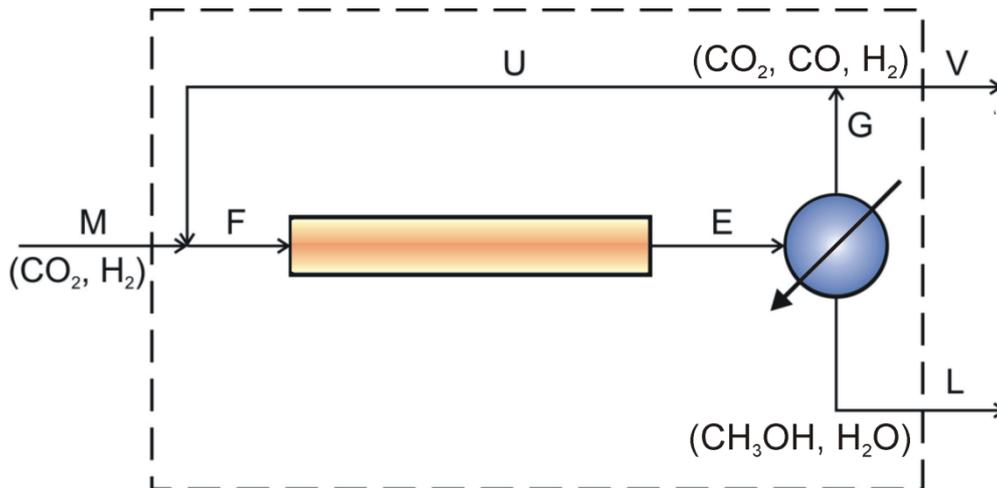
catalizador) de 3.8-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ es superior a la de IE Cu/ZrO₂, se explica así entonces la mayor selectividad del catalizador ternario.

Resulta claro que los sistemas catalíticos GaOx-Cu/ZrO₂ tienen potencial como para seguir analizando su desempeño catalítico. En particular, explorar la reacción de síntesis seca de metanol (a partir de CO) utilizando mezclas ternarias de alimentación (H₂/CO₂/CO) con alguno de los reactivos conteniendo carbono marcado, aparece como una primera actividad de interés, ya que permitiría ponderar la (posible) existencia de rutas paralelas de síntesis y daría indicios del nivel de actividad de los diferentes componentes del catalizador. También, aprovechando las características del galio, resultaría de interés completar el análisis macro cinético de estos catalizadores abordando la reacción de deshidratación de metanol para la producción de dimetiléter, por cuanto termodinámicamente el rendimiento hacia este producto puede ser mucho más alto que a metanol. Esto nos permitiría sentar bases conceptuales más sólidas y, en consecuencia, facilitaría la posterior optimización de estos materiales para la producción de derivados líquidos.

Anexo A. Programa para el modelado de un módulo de captura de CO₂

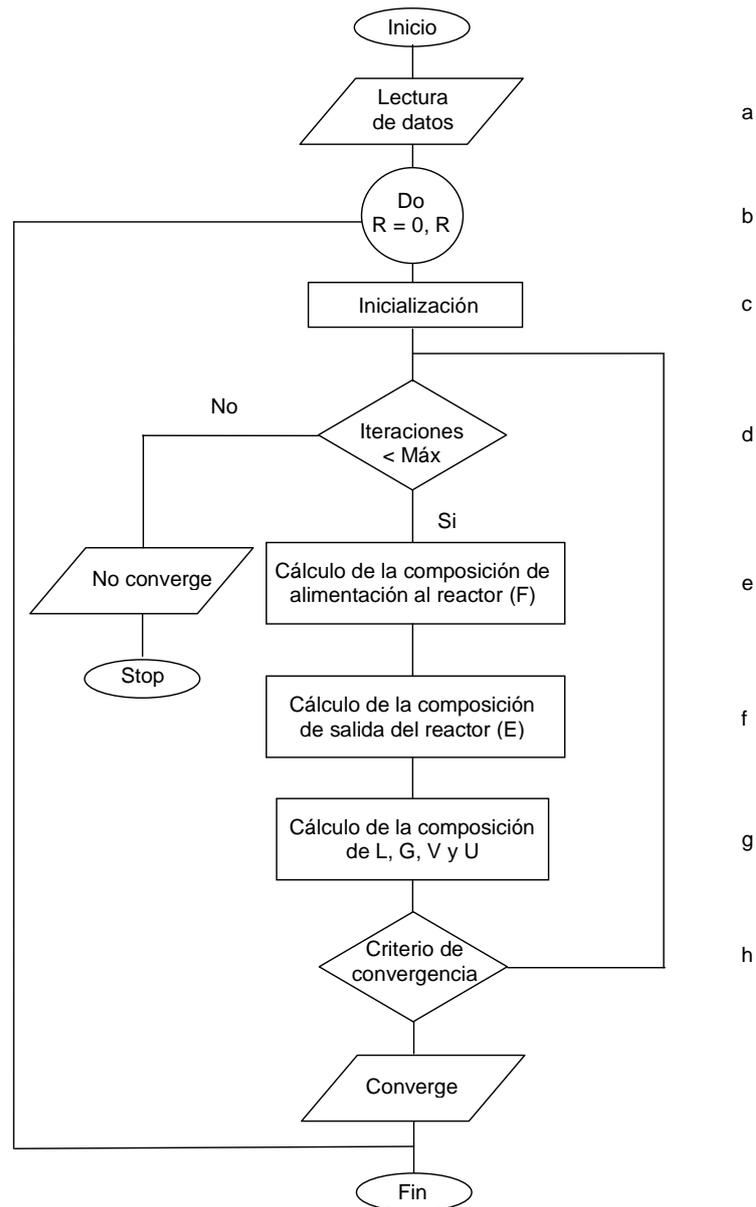
En este Anexo se presentan los programas utilizados para calcular la composición de salida, en estado estacionario, de un módulo de producción de metanol a partir de mezclas H₂/CO₂ con reciclo de gases incondensables.

Esquemáticamente, el módulo es:



representando M, F, E, G, U, V y L: alimentación al sistema, alimentación al reactor, corriente de salida del reactor, salida de gases del condensador, incondensables reciclados, corriente de venteo y corriente de líquidos condensados, respectivamente.

El diagrama de flujo del programa computacional empleado para el cálculo de las composiciones de salida, tanto la de equilibrio termodinámico como la correspondiente al uso de un reactor catalítico ideal (pseudohomogéneo 1D, isotérmico e isobárico), es el siguiente:



- a- Lectura de las entradas: composición de alimentación al sistema (corriente M), relación/es de reciclo (R), presión y temperatura del reactor, número máximo de iteraciones y error admitido para la convergencia del cálculo iterativo.
- b- Estructura repetitiva de cálculo para cada una de las relaciones de reciclo evaluadas.
- c- Inicialización del cálculo suponiendo que la composición de la corriente U es similar a la corriente M.

- d- Sentencia condicional que permite continuar con el cálculo iterativo mientras no se supere el número máximo de iteraciones.
- e- Cálculo de la composición de alimentación (corriente F) mediante el balance de masa en el primer nodo.
- f- Cálculo de la composición de salida (corriente E):
- Para el reactor en 'equilibrio' se calculan los grados de avance en el equilibrio, minimizando la energía libre de Gibbs, para las reacciones R_1 y R_2 (grados de avance 'en equilibrio, ε_i^E). Luego se calculan las fracciones molares de salida (y_j^E), para diferentes valores de constricción de las aproximaciones al equilibrio de R_1 y/o R_2 (λ_i , $i=1,2$):

$$y_j^E = \frac{1}{E} \left[F \cdot y_j^F + \sum_{i=1}^2 \nu_{ij} \cdot \lambda_i \cdot \varepsilon_i \right] \quad (\text{A.1})$$

Los valores fraccionales de constricción λ_i (cuyo rango varía entre 0 y 1) constituyen parámetros del modelo, donde ν_{ij} representa el coeficiente estequiométrico para la reacción i y el componente j .

- Para el reactor catalítico ideal se resuelven, mediante el método Gear, las ecuaciones diferenciales que describen los balances de moles de cada componente (conforme a la cinética de cada catalizador):

$$d(F \cdot y_j^F) = \sum_{i=1}^3 \nu_{ij} \cdot r_i \cdot dW ; \quad dW = \rho_B \cdot A \cdot dz \quad (\text{A.2})$$

$j = \text{H}_2, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{CH}_3\text{OH}$ y H_2O ; $i = 1, 2, 3$.

donde z es la coordenada axial del reactor (m), r_i es la velocidad específica de reacción (mol/s.kg cat), ρ_B es la densidad aparente del lecho (kg cat/m³) y A es el área transversal del reactor (m²).

- g- Cálculo de la composición de L, G, V y U asumiendo condensación y separación total de líquidos.

- h- Evaluación de la convergencia del cálculo mediante la diferencia relativa de la fracción molar del CO en el reciclo (y_{CO}^E) entre iteraciones sucesivas.

Los programas computacionales fueron codificados empleando el software DIGITAL VISUAL FORTRAN V 6.0.

A.1 Sistema en “equilibrio termodinámico”

- PROGRAM MAIN
- c Programa para calcular la composición de salida de un reactor de síntesis de metanol de una etapa de reacción, seguida de un condensador (total), reciclo de una fracción de los gases no condensados y venteo de la fracción restante.
- c Caudales molares: mol/h. FM : caudal de gas alimentado al sistema, FR: caudal de gas de reciclo, FF: caudal de gas de entrada al reactor (FM+FR), FW: caudal de salida del reactor, FV: caudal de venteo gaseoso, FL: caudal de condensado líquido.
- c REC: relación de reciclo (FR/FM).
- c YM(5): vector composición de entrada al sistema, YR(5): vector composición reciclo, YF(5): vector composición de ingreso al reactor, YW(5): vector composición salida del reactor, XL(5): vector composición de la fase líquida.
- c Orden de las especies:
- c 1-H₂, 2-CO₂, 3-CO, 4-H₂O, 5-CH₃OH
- c ETA1, ETA2 Grados de avance de equilibrio de cada reacción.
- c NEC Numero de reciclo utilizado.
- c NAL Numero de constricciones de ala1 y ala2.
- c ALA1, ALA2 Fracción de avance del equilibrio (<=1).
- c TEMP, PRES Temperatura y presión.
- c SUBROUTINA AVANCE: Provee los grados de avance ETA1,ETA2.
- c ITERMAX máximo numero de iteraciones para cerrar el balance.
- c ERRBM Parámetro de convergencia.
- c LEER Variable lógica para indicar lectura de datos LEER=.TRUE. o que los datos ya han sido leído LEER=.FALSE.
- c LITERA Variable lógica para imprimir LITERA=.TRUE. Finaliza las iteraciones y puede imprimir.
- LOGICAL LITERA,LEER
- CHARACTER*12 FORM(150),AUX
- CHARACTER*30 ESPECIE(150)
- COMMON/TIPO/ESPECIE,FORM,NUM(150)
- COMMON/COM4/AIMF(15),NICF(10),AMF(10)
- COMMON /COMP/AM(150),UIT1(150),UIT2(150),UIT3(150)
- COMMON/COM3/PT,TEMP,NC,NCT,NEL,NCF,NIN
- DIMENSION YF(5),YR(5),YM(5),YW(5),YV(5),XL(5)
- DIMENSION RECI(20),ALA22(20),ALA11(20)
- DIMENSION X1(20),X2(20),X3(20),X4(20),X5(20),X6(20),X7(20),X8(20)
- DIMENSION SEL3_2(20),CONV(20)
- DIMENSION xyz1(20,20),xyz2(20,20),XYZ3(20,20),xyz4(20,20),xyz5(20,20)
- OPEN(UNIT=11,STATUS='unknown',NAME='GRAF.TXT')
- OPEN (unit=10, status='old',name='reciclo.dat')
- c **a- Lectura de datos**
- READ (10,*) FM,NREC,NAL

```

READ(10,*) (RECI(I),I=1,NREC)
READ(10,*)(ALA11(I),I=1,NAL)
READ(10,*)(ALA22(I),I=1,NAL)
READ(10,*) (YM(I),I=1,5)
READ(10,*) ERRBM,ITERMAX

CLOSE(10)
OPEN (unit=20, status='unknown',name='BALANCE.txt')
LEER=.TRUE.

```

c b- Inicia el loop para cada reciclo. Estructura repetitiva.

```

DO IREC=1,NREC
REC=RECI(IREC)
X1(IREC)=REC
FR=REC*FM
FF=(REC+1)*FM

```

c Estructura repetitiva para cada valor de constricción.

```

DO ILA=1,NAL
PRINT *,'INICIA EL LOOP CON NAL:',ILA
ALA1=ALA11(ILA)
ALA2=ALA22(ILA)
ITERA=0
LITERA=.FALSE.

```

c c- Inicialización.

```

DO I=1,5
      YV(I)=YM(I)
END DO

```

c d- Sentencia condicional. Número de iteraciones.

```

1001 ITERA=ITERA+1           !Retorno criterio de convergencia h.
      YCOANT=YR(3)
      IF(ITERA.LE.ITERMAX)THEN

```

c e- Balance en el primer nodo. Composición del gas de entrada.

```

YF(1)=(YM(1)+REC*YV(1))/(REC+1)
YF(2)=(YM(2)+REC*YV(2))/(REC+1)
YF(3)=(YM(3)+REC*YV(3))/(REC+1)
DO I=1,5
AMF(I)=YF(I)*FF
END DO

```

c f- Cálculo de la composición de salida del reactor.

```

CALL AVANCE(LEER,LITERA)

```

c Programa para el cálculo de la composición de equilibrio a la salida del 'reactor' utilizando el método de multiplicadores de Lagrange. Puede manejar hasta un máximo de 150 especies químicas, formadas por un máximo de 15 elementos constitutivos.

Subrutinas empleadas por el programa:

c PROFISI: Lectura de los datos fisicoquímicos desde el archivo BASEFQ.DAT (extraída de "The Properties of Gases and Liquids", R.C. Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood, B.E. Poling, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1987).

c SCOFU: Cálculo de coeficientes de fugacidad (Ecuaciones de Soave-Redlich-Kwong y Peng Robinson).

```

IF ((IREC.EQ.1).AND.(ILA.EQ.1))
WRITE (20,1)TEMP,PT, FM, (YM(I),I=1,5)
1  FORMAT('TEMPERATURA :',F6.2,/, 'PRESION :',F6.2,/, 'MOLES/H :',F6.2, /, 'YMOLAR :', 5(2X,F6.4))
IF(.NOT.LITERA)ETAB1=UIT1(5)      !Guarda el valor de ETA(Binario)
IF(.NOT.LITERA)ETAB2=UIT1(3)      !Calculado sin reciclo como referencia

```

```

LEER=.FALSE.
ETA1= UIT1(5)-AMF(5)
ETA2= UIT1(3)-AMF(3)
FW=FF-2*ETA1*ALA1
c   Composiciones de salida:
YW(1)=(FF*YF(1)-3*ALA1*ETA1-ALA2*ETA2)/FW
YW(2)=(FF*YF(2)-ALA1*ETA1-ALA2*ETA2)/FW
YW(3)=(FF*YF(3)+ALA2*ETA2)/FW
YW(4)=(ALA1*ETA1+ALA2*ETA2)/FW
YW(5)=ALA1*ETA1/FW

c   g- Cálculo de la composición de L, G, V y U.
c   Condensación y separación total de líquidos
FL=2*ALA1*ETA1+ALA2*ETA2      !Caudal líquido total.
FG=FW-FL                      !Caudal de gas total venteado.
GG=FW/FG                      !Relación gas total salida reactor/gas venteado.
c   Fracciones molares de U y V iguales a G.
DO I=1,3
YV(I)=YW(I)*GG
YR(I)=YV(I)
END DO
XL(4)=(ALA1*ETA1+ALA2*ETA2)/FL
XL(5)=1-XL(4)
c   Moles venteados.
FV=FW-FL-FR
FMBAL=FV+FL*(2*XL(5)+1)

c   Continúa sentencia condicional d.
ELSE
WRITE(*,*) 'FINAL POR EXCEDER EL NUMERO MAXIMO DE ITERACIONES',ITERMAX
LITERA=.TRUE.
CALL AVANCE(LEER,LITERA)
STOP
END IF

c   h- Criterio de convergencia.
IF((YCOANT-YR(3))**2-ERRBM)1002,1001,1001
1002 WRITE(*,*) 'CONVERGEN LOS MOLES DE CO:FINAL DE ITERACIONES'
PRINT *,'SE UTILIZARON :',ITERA

c   Resultados.
SEL=(ETA1*ALA1/(ETA1*ALA1+ETA2*ALA2))*100
CO2V=FV*(YV(2)+YV(3))          !CO2 venteado (CO2+CO2 que pasó a CO)
CO2R=((FL*XL(5))/(FM*YM(2)))*100 !CO2 recuperado como metanol
COR= ((FV*YV(3))/(FM*YM(2)))*100 !CO2 convertido a CO
H2V=(FV*YV(1))/(FM*YM(1))*100  !H2 venteado
X2(ILA)=SEL                    !Selectividad a metanol con reciclo
X3(ILA)=CO2R                   !CO2 recuperado
X4(ILA)=H2V                     !H2 venteado
X5(ILA)=XL(5)*FL               !Metanol líquido
X6(ILA)=(X5(ILA)/(YV(3)*FV+X5(ILA)))*100 !Relación MeOH/MeOH+CO
X7(ILA)=YF(3)*100              !Fracción de CO de ingreso al reactor
X8(ILA)=COR
SEL3_2(ILA)=(X2(ILA)/X7(ILA))*100 !Relación de selectividad con/sin reciclo
CONV(ILA)=(1-((FW*YW(2))/(FF*YF(2))))*100

CALL AVANCE(LEER,LITERA)
xyz1(ILA,IREC)=X3(ILA)

```

```

xyz2(ILA,IREC)=X8(ILA)
XYZ3(ILA,IREC)=X7(ILA)
xyz4(ILA,IREC)=X4(ILA)
xyz5(ILA,IREC)=X6(ILA)
END DO                !final del loop de constricciones ala
END DO                !final del loop de reciclo
END

```

A.2 Sistema catalítico ideal

- c Programa para calcular la composición de salida del reactor de síntesis de metanol de una etapa de reacción, seguida de un condensador (separación total de condensables), con reciclado de parte de los gases incondensables y venteo de la parte restante.
- c Catalizador comercial Cu/Zn/Al₂O₃, cuya cinética fue hallada por Graff et. al. (G.H. Graaf, E.J. Stamhuis, A.A.C.M. Beenackers, Kinetics of low-pressure methanol synthesis, Chem. Eng. Sci. 43 (1988) 3185-3195.).
- c R1: CO+2H₂ ---CH₃OH
- c R2: CO₂+H₂ ---CO+H₂O
- c R3: CO₂+3H₂---CH₃OH+H₂O
- c 1-H₂, 2-CO₂, 3-CO, 4-CH₃OH, 5-H₂O
- c QVE(): Caudal volumétrico de entrada, QVET: Caudal volumétrico de entrada total
- c XR_i: flujo molar del componente i
- c YM(): Fracción molar, PP(): Presión parcial; PT: Presión total
- c FM: caudal de gas alimentado en moles/h, FR: caudal de gas de reciclo, FF: caudal de gas de entrada al reactor (FM+FR), FW: caudal de salida del reactor, FV: caudal de venteo gaseoso, FL: caudal de condensado líquido.
- c REC: Relación de reciclo (FR/FM), YM(5): vector composición de entrada, YR(5): vector composición de reciclo y venteo, YF(5): vector composición de ingreso al reactor, XL(5): vector composición de la fase líquida
- c NREC: Numero de relaciones de reciclo a evaluar, ITERMAX: máximo número de iteraciones, ERRBM: parámetro de convergencia.

```

PROGRAM MAIN
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON/rotulo1/ XR1,XR2,XR3,XR4,XR5,R, PT, R1,R2,R3, QVE(5), QVET, YVE(5), CONS, WF, WFA,
GE, GE1
COMMON/rotulo2/ EK3, EK2, EK51, EKP1, EKP2, EKP3, AK1, AK2, AK3, PP(5), YM(5), ZAX, XEND,
RMED1, RMED2, CORCH1, CORCH2, CORCH3, PAR1, PAR2, PAR3, CORCH11, CORCH22,
CORCH33
COMMON/rotulo3/ VEH,TE,PE,HL,DT,DENL,PORL,WCAT,ROB,A,DL,ALAR
COMMON/rotulo4/ YCOANT,ERRBM,RECI,ERRPOR,NREC,ITERA,ITERMAX
COMMON/rotulo5/ FM(5), FMT, FR(5), YR(5), FRT, FF(5), YF(5), FFT, FW(5), YW(5), FWT, FV(5), YV(5),
FVT, FL(5), XL(5), FLT, YG(5), FGT
COMMON/rotulo6/CO2V,CO2R,COR,H2V,EJ1,EJ2,EJ3,PM(5)
COMMON/rotulo7/ VEL,DPL,FE,DENSF,DIAP,DEN(5),PTA,SEL,AC,WCATC

```

- c **a- Lectura de datos**
- ```

OPEN(Unit=1,Name='entrada.txt',Status='old')
READ(1,*)PT,TE
READ(1,*)DT,ALAR,DL
READ(1,*)YM(1),YM(2),YM(3),YM(4),YM(5)
READ(1,*)QVET,CONS1
READ(1,*)ROB,PORL,DIAP
READ(1,*)NREC,ERRBM,ITERMAX
READ(1,*)DEN(1),DEN(2),DEN(3),DEN(4),DEN(5)
READ(1,*)PM(1),PM(2),PM(3),PM(4),PM(5)

```

```

OPEN(Unit=2,Name='PERFIL.txt',Status='unknown')
OPEN(Unit=3,Name='BALANCE.txt',Status='unknown')
OPEN(Unit=5,Name='AUXILIAR.txt',Status='unknown')
OPEN(Unit=6,Name='EXCEL.txt',Status='unknown')

FE=(1-PORL)/(PORL**2)
DO i=1,5
QVE(i)=QVET*YM(i)/100
END DO
FM(1)=QVE(1)/(0.0224*60) ! mol/seg
FM(2)=QVE(2)/(0.0224*60)
FM(3)=QVE(3)/(0.0224*60)
FM(4)=QVE(4)/(0.0224*60)
FM(5)=QVE(5)/(0.0224*60)
FMT=QVET/(0.0224*60)
c 'Área de lecho catalítico [m2]'
A=3.1416*(DT**2)/(4*10000)
WCAT=ALAR*ROB*A
c Constantes de equilibrio de adsorción (bar-1)
c K CO
EK3=2.16E-5*exp(46800/(R*TE))
c K CO2
EK2=7.05E-7*exp(61700/(R*TE))
c KH2O/KH2(1/2) (Bar -1/2)
EK51=6.37E-9*exp(84000/(R*TE))
c Constantes de equilibrio de reacción (adimensional).
EKP1=(10**((5139/TE)-12.621))
EKP2=(10**((-2073/TE)+2.029))
EKP3=(10**((3066/TE)-10.592))
c Constantes de velocidad de reacción
c mol/seg*kg*bar
AK1=4.89E7*exp(-113000/(R*TE))
c mol/seg*kg*bar1/2
AK2=9.64E11*exp(-152900/(R*TE))
c mol/seg*kg*bar
AK3=1.09E5*exp(-87500/(R*TE))
C W/FCO2 para el sistema sin reciclo.
WFA=WCAT/(FM(2))

c b- Inicia el loop para cada reciclo. Estructura repetitiva.
DO IREC=0,NREC
RECI=IREC
PRINT*, 'inicia el cálculo para un reciclo dado'
print *, 'N de reciclo :', RECI
pause
FRT=IREC*FMT
FFT=(RECI+1)*FMT
CONS=CONS1
c Constricción para hacer W/FCO2 cte entre los distintos R.
3000 CONS=CONS-0.01 !Retorno para hacer W/FCO2 cte.
PRINT*,CONS
WCATC=WCAT*(1+RECI*CONS)
AC=A*(1+RECI*CONS)

c c- Inicialización.
ITERA=0
DO I=1,5
YR(I)=YM(I)

```

```

END DO
YV(3)=0
2000 ITERA=ITERA+1 !Retorno criterio de convergencia h.
YCOANT=YV(3)

c d- Sentencia condicional. Número de iteraciones.
IF(ITERA.LE.ITERMAX)THEN
YV(4)=0
YV(5)=0

c e- Balance en el primer nodo. Composición del gas de entrada.
FF(1)=FM(1)+FRT*YR(1)
FF(2)=FM(2)+FRT*YR(2)
FF(3)=FM(3)+FRT*YR(3)
FF(4)=FM(4)+FRT*YR(4)
FF(5)=FM(5)+FRT*YR(5)
DO I=1,5
 YF(I)=FF(I)/FFT
END DO

VEH=(QVET*(1+IREC)*60*ROB)/WCATC !Velocidad especial del gas.
VEL=(QVET*(1+RECI))/(AC*60)
GE=(PM(1)*FF(1)+PM(2)*FF(2)+PM(3)*FF(3)+PM(4)*FF(4)+PM(5)*FF(5))
GE=GE/(1000*AC)
DENSF=DEN(1)*YF(1)+DEN(2)*YF(2)+DEN(3)*YF(3)+DEN(4)*YF(4)+DEN(5)*YF(5)
GE1=DENSF*VEL

c f- Cálculo de la composición de salida del reactor.
CALL INTGEAR

c g- Cálculo de la composición de L, G, V y U.
c Condensación y separación total de líquidos
FLT=FW(4)+FW(5)
FGT=FWT-FLT
c Moles venteados.
FVT=FGT-FRT
YG(1)=FW(1)/(FVT+FRT)
YG(2)=FW(2)/(FVT+FRT)
YG(3)=FW(3)/(FVT+FRT)
YG(4)=0
YG(5)=0
c Fracciones molares de U y V iguales a G.
DO I=1,5
 FV(I)=YG(I)*FVT
 YV(I)=YG(I)
 FR(I)=YG(I)*FRT
 YR(I)=YG(I)
END DO
XL(4)=(FWT/FLT)*YV(4)
XL(5)=(FWT/FLT)*YV(5)
DO I=1,5
 FL(I)=XL(I)*FLT
END DO

c Continúa sentencia condicional d.
ELSE
PRINT*, 'Supera el nº máximo de iteraciones'
WRITE(2,40)

```

```

40 FORMAT ('Supera el nº maximo de iteraciones: ')
 WRITE(2,*)ITERMAX
 END IF

c h- Criterio de convergencia.
 ERRPOR=(YCOANT-YV(3))/YV(3)
 IF(ABS(ERRPOR).GE.ERRBM)GOTO 2000

c Verificación W/FCO2 cte
 WF=WCATC/(FF(2))
 IF(IREC.NE.0.AND.WF.GT.(WFA+0.1))GOTO 3000
 PRINT*, 'IMPRIMIR RESULTADOS'
 PRINT*, 'NRO de iter', ITERA

c Salidas.
 CO2V=((FV(2)+FV(3))/FM(2))*100 !CO2 venteado (CO2+CO2 que pasó a CO)
 CO2R=((FM(2)-(FV(2)+FV(3)))/(FM(2)))*100 CO2 recuperado
 COR= ((FV(3))/(FM(2)))*100 !CO2 convertido a CO
 H2V=(FV(1)/(FM(1)))*100 !H2 venteado
 X2(ILA)=SEL !Selectividad a metanol con reciclo
 SEL=FW(4)*100/((FW(3)-FF(3))+FW(4)) !Selectividad a metanol

 PRINT *, 'PASA A OTRO RECICLO'
 END DO !final del loop de reciclo
 STOP
 END

SUBROUTINE INTGEAR
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON/rotulo1/ XR1,XR2,XR3,XR4,XR5,R, PT, R1,R2,R3, QVE(5), QVET, YVE(5), CONS, WF, WFA,
GE, GE1
COMMON/rotulo2/ EK3, EK2, EK51, EKP1, EKP2, EKP3, AK1, AK2, AK3, PP(5), YM(5), ZAX, XEND,
RMED1, RMED2, CORCH1, CORCH2, CORCH3, PAR1, PAR2, PAR3, CORCH11, CORCH22,
CORCH33
COMMON/rotulo3/ VEH,TE,PE,HL,DT,DENL,PORL,WCAT,ROB,A,DL,ALAR
COMMON/rotulo4/ YCOANT,ERRBM,RECI,ERRPOR,NREC,ITERA,ITERMAX
COMMON/rotulo5/ FM(5), FMT, FR(5), YR(5), FRT, FF(5), YF(5), FFT, FW(5), YW(5), FWT, FV(5), YV(5),
FVT, FL(5), XL(5), FLT, YG(5), FGT
COMMON/rotulo6/ CO2V,CO2R,COR,H2V,EJ1,EJ2,EJ3,PM(5)
COMMON/rotulo7/ VEL,DPL,FE,DENSF,DIAP,DEN(5),PTA,SEL,AC,WCATC
dimension F(5),Y(5),WK(86),IWK(5)
EXTERNAL FCN,FCNJ

Y(1)=FF(1)
Y(2)=FF(2)
Y(3)=FF(3)
Y(4)=0
Y(5)=0
XR1=FF(1)
XR2=FF(2)
XR3=FF(3)
XR4=0
XR5=0
X=0
TOL=0.00001 !Tolerancia
H=0.000001 !Paso de la integración
METH=1
MITER=0
INDEX=1

```

```
N=5
NPA=ALAR*100/DL
```

```
DO K=1,NPA !Cada cuanto mostrar
 XEND=K*DL/100 !Ver unidades, en m
 Y(1)=XR1
 Y(2)=XR2
 Y(3)=XR3
 Y(4)=XR4
 Y(5)=XR5
```

```
CALL DGEAR(N,FCN,FCNJ,X,H,Y,XEND,TOL,METH,MITER,INDEX,IWK,WK,IER)
```

c DGEAR: es una subrutina que resuelve sistemas de ecuaciones diferenciales de orden variable con el método corrector predictor de Adams.

```
 XR1=Y(1)
 XR2=Y(2)
 XR3=Y(3)
 XR4=Y(4)
 XR5=Y(5)
```

```
END DO
RETURN
END
```

```
SUBROUTINE FCN(N,X,Y,F) ¡Se provee la ecuación diferencial
```

```
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
```

```
COMMON/rotulo1/ XR1,XR2,XR3,XR4,XR5,R, PT, R1,R2,R3, QVE(5), QVET, YVE(5), CONS, WF, WFA,
GE, GE1
```

```
COMMON/rotulo2/ EK3, EK2, EK51, EKP1, EKP2, EKP3, AK1, AK2, AK3, PP(5), YM(5), ZAX, XEND,
RMED1, RMED2, CORCH1, CORCH2, CORCH3, PAR1, PAR2, PAR3, CORCH11, CORCH22,
CORCH33
```

```
COMMON/rotulo3/ VEH,TE,PE,HL,DT,DENL,PORL,WCAT,ROB,A,DL,ALAR
```

```
COMMON/rotulo4/ YCOANT,ERRBM,RECI,ERRPOR,NREC,ITERA,ITERMAX
```

```
COMMON/rotulo5/ FM(5), FMT, FR(5), YR(5), FRT, FF(5), YF(5), FFT, FW(5), YW(5), FWT, FV(5), YV(5),
FVT, FL(5), XL(5), FLT, YG(5), FGT
```

```
COMMON/rotulo6/ CO2V, CO2R, COR, H2V, EJ1, EJ2, EJ3, PM(5)
```

```
COMMON/rotulo7/ VEL, DPL, FE, DENSF, DIAP, DEN(5), PTA, SEL, AC, WCATC
```

```
DIMENSION F(5), Y(5)
```

```
DO I=1,5
```

```
 FW(I) = Y(I)
```

```
ENDDO
```

```
FWT = FW(1)+FW(2)+FW(3)+FW(4)+FW(5)
```

```
DO i=1,5
```

```
 YW(i)=FW(i)/FWT
```

```
END DO
```

```
DENSF=DEN(1)*YW(1)+DEN(2)*YW(2)+DEN(3)*YW(3)+DEN(4)*YW(4) +DEN(5)*YW(5)
```

c Presiones parciales.

```
PTA=PT
```

```
DO i=1,5
```

```
 PP(i)=YW(i)*PTA
```

```
END DO
```

c Cinéticas del catalizador. Ver paper.

```
CORCH1=PP(3)*(PP(1)**(1.5))-(PP(4))/(EKP1*(PP(1)**(0.5)))
```

```
PAR1=1+EK3*PP(3)+EK2*PP(2)
```

```
CORCH11=(PP(1)**(0.5))+EK51*PP(5)
```

```
R1=AK1*EK3*CORCH1/(PAR1*CORCH11)
```

```
EJ1=CORCH1/(PP(3)*(PP(1)**(1.5)))
```

```

CORCH2=PP(2)*PP(1)-PP(5)*PP(3)/EKP2
PAR2=1+EK3*PP(3)+EK2*PP(2)
CORCH22=(PP(1)**(0.5))+EK51*PP(5)
R2=AK2*EK2*CORCH2/(PAR2*CORCH22)
EJ2=CORCH2/(PP(2)*PP(1))

CORCH3=PP(2)*(PP(1)**(1.5))-(PP(4)*PP(5))/(EKP3*(PP(1)**(1.5)))
PAR3=1+EK3*PP(3)+EK2*PP(2)
CORCH33=(PP(1)**(0.5))+EK51*PP(5)
R3=AK3*EK2*CORCH3/(PAR3*CORCH33)
EJ3=CORCH3/(PP(2)*(PP(1)**(1.5)))

```

c Ecuaciones diferenciales.

```

F(1) = -(2*R1+R2+3*R3)*ROB*AC !derivada de Y(1) H2
F(2) = -(R2+R3)*ROB*AC !derivada de Y(2) CO2
F(3) = (-R1+R2)*ROB*AC !derivada de Y(3) CO
F(4) = (R1+R3)*ROB*AC !derivada de Y(4) MeOH
F(5) = (R2+R3)*ROB*AC !derivada de Y(5) H2O

```

```

RETURN
END

```

```

SUBROUTINE FCNJ(N,X,Y,PD)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
RETURN
END

```

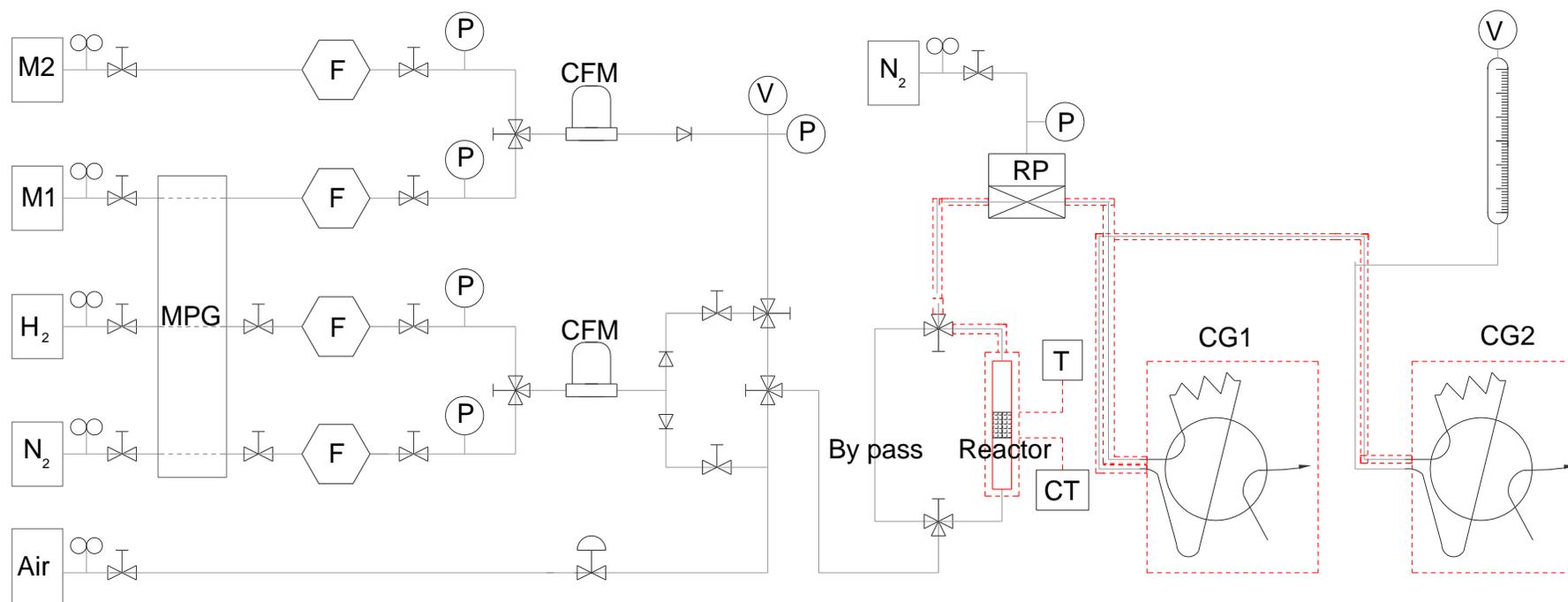
## Anexo B. Información sucinta sobre equipamiento, calibraciones de instrumental y ecuaciones de cálculo utilizadas para el screening de catalizadores (Capítulo III)

### B.1 Equipo de reacción

El equipamiento utilizado (Ver Fig. B.1) para el screening de los catalizadores de Ga-Cu-Zr preparados está conformado por:

- 1 Sistema de suministro y purificación de gases.
- 2 Módulo de control y medición de caudales máxicos.
- 3 Reactor, by-pass y control de presión.
- 4 Módulo de control analítico.

1. Los gases utilizados fueron  $H_2$ ,  $N_2$ , aire sintético, y dos mezclas reactivas: **M1** =  $H_2/CO_2/CO$  y **M2** =  $H_2/CO_2/He$ . Los mismos, provenientes de los cilindros, se descargan a presión constante por medio de reguladores de alta presión de simple etapa. Luego, cada gas pasa por purificadores (diseñados para trabajar a alta presión, aprox. 10 MPa) que eliminan las impurezas específicas contenidas en cada uno. El  $H_2$  fue pasado a través de una trampa  $Pd/Al_2O_3$  y otra de tamiz molecular de 5 Å para eliminar trazas de  $O_2$  y  $H_2O$ , respectivamente. El  $N_2$  fue pasado por trampas de  $MnO$  soportado en alúmina y tamiz molecular de 5 Å, para eliminar las mismas impurezas. La mezcla de gases ternaria **M1** ( $H_2/CO_2/CO$ ) se hizo circular a través de una trampa de carbonilos, constituida por cuarzo molido, a una temperatura de 523 K. Todos los gases pasaron a través de filtros de línea de material poroso (7  $\mu m$ ).



**Figura B.1:** Esquema del equipo de reacción utilizado para evaluar la performance catalítica de los catalizadores de Ga-Cu-Zr. F: filtro; CFM: controlador de flujo másico, RP: regulador de contra presión, V: venteo; P: medidor de presión; T: lector de temperatura; CT: controlador de temperatura; MPG: Módulo de purificación de gases.

2. Los gases llegan a un módulo de control y medición de caudal, compuesto por un conjunto de manómetros, válvulas y controladores de flujo másico. El mismo permite seleccionar uno o más gases para trabajar en línea y controlar su presión. Los principales componentes son:

- válvulas de bola si/no.
- manómetros de línea, escala 0-10 MPa.
- válvulas de tres vías.
- válvulas de retención.
- controladores de caudal másico (de rango variable de caudal).
- unidad de control/medición de caudales.
- tubería de cobre de 1/4 in. de diámetro exterior y 1.75 mm de espesor de pared para las líneas secas que abarcan desde los tubos de los gases de reacción hasta la válvula de tres vías que permite seleccionar la línea de inerte o aire y la de gases reactivos ( $H_2$ , **M1** y **M2**). Las restantes tuberías son de acero inoxidable de 1/8 in. de diámetro exterior y 0.085 in. de espesor de pared.

3. Se utilizó un microrreactor tubular (Ver Fig. B.2) de acero inoxidable, vidriado internamente, de 60 cm de largo y 0.4 cm de diámetro interno. El reactor fue recubierto con una camisa de aluminio cilíndrica de 1.5 cm de espesor, para obtener una distribución de temperatura uniforme, y el conjunto fue alojado en un horno calefactor accionado por un controlador PID. La temperatura en este reactor se estableció y midió con un controlador-programador de temperaturas de tipo proporcional y una termocupla tipo J colocada en la camisa de aluminio que rodea al reactor, a una distancia media de la longitud del lecho.

Cada catalizador, seco y pulverizado (~0.1 g; 60 a 80 mesh), se diluyó en aprox. 0.5 g de cuarzo molido (40 a 60 mesh) y se lo posicionó en la parte media del

reactor entre tapones de lana de vidrio (Ver Fig. B.2). Además, se completó la parte inferior y superior del reactor con un lecho de cuarzo molido de entre 20 y 40 mesh.

Para efectuar el control de la presión de operación el sistema cuenta con un regulador de contrapresión tipo Grove Myte-Mite de acero inoxidable. El mismo emplea un gas de referencia para fijar la presión de consigna. La presión real de trabajo fue ajustada midiéndola con un manómetro de precisión Matheson modelo 63-5633 (0.25% de exactitud de plena escala de lectura).

4. Los gases efluentes del reactor se descargan a baja presión desde el regulador de contrapresión y se dirigen hacia el sistema analítico. Todas las líneas están conformadas por tubería inertizada con material silíceo y son calefaccionadas con cintas calefactoras. La potencia eléctrica entregada a las cintas se regula con autotransformadores variables que alimentan diferentes sectores de calentamiento. La tensión de trabajo de cada autotransformador se reguló de manera tal que la temperatura media en la pared del sistema de tubería fuera cercana a 393 K. Esta temperatura evita fenómenos de adsorción del metanol y del agua sobre las paredes internas de la tubería efluente inertizada, evitando errores analíticos.

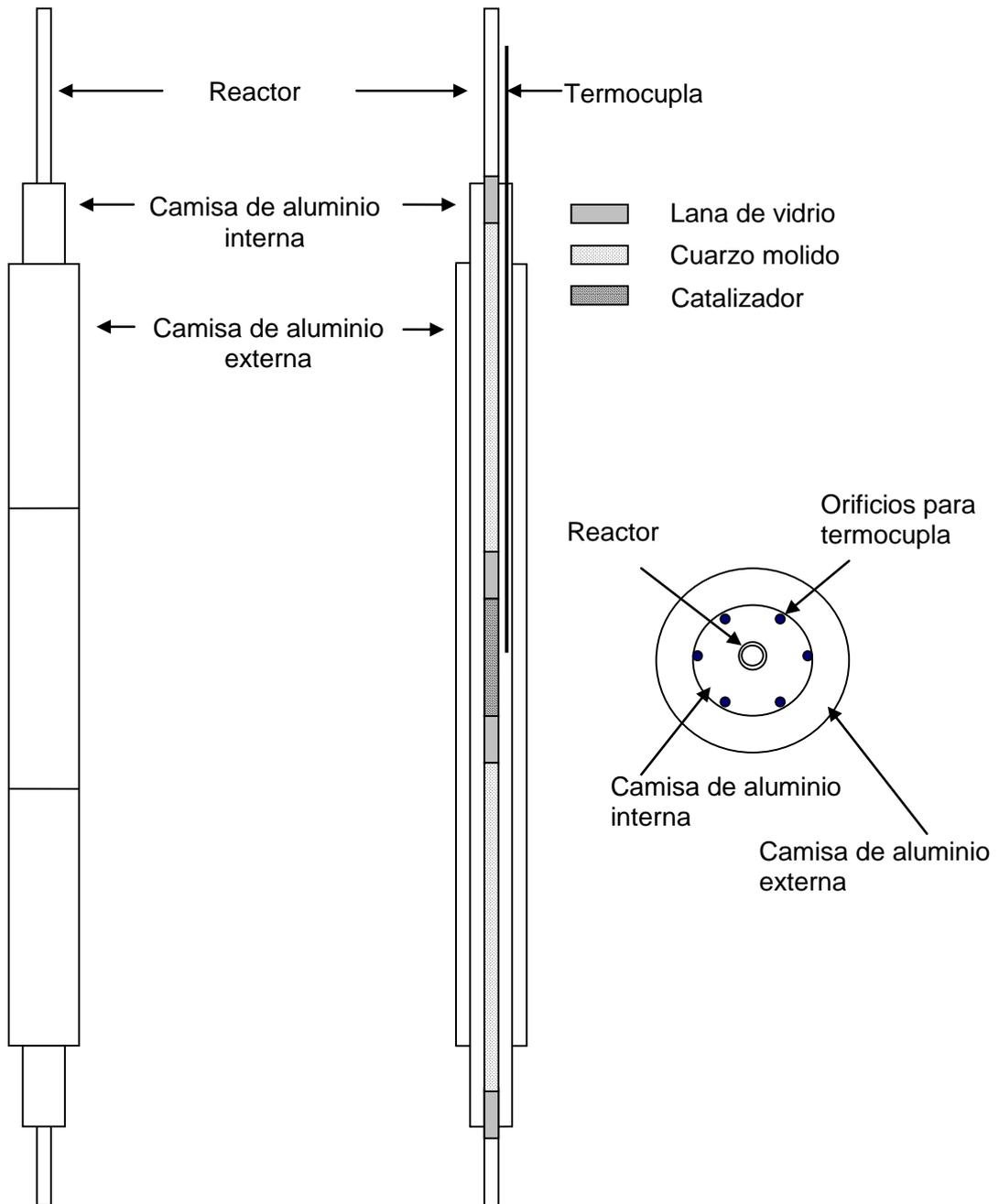
Los productos detectados fueron CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> y CH<sub>4</sub>. La composición del efluente del reactor se determinó utilizando dos cromatógrafos SHIMADZU 9A dispuestos en serie (Fig. B.1).

El primero está equipado con: dos detectores, un TCD y un FID conectados a un integrador (Programa computacional Clarity Lite); dos columnas con relleno Porapak QS (4 m de longitud, 1/8 in. de diámetro externo, 80/100 mesh de granulometría) y una válvula Valco de seis vías externa al horno del cromatógrafo, colocada dentro de un horno especialmente diseñado para mantener la temperatura del loop de muestreo (de acero inoxidable vidriado internamente de aproximadamente 5.146 cm<sup>3</sup>) alrededor de 373 K. En dicho cromatógrafo se

determinaron agua, metanol y dimetiléter como productos de reacción. Se utilizaron ambos detectores en el caso del metanol y el TCD en el caso del agua.

El segundo cromatógrafo gaseoso consta de sólo un detector TCD, con su correspondiente integrador (Hewlett Packard), de dos columnas con relleno Carbosieve SII (4 m de longitud, 1/8 in. de diámetro externo, 60/80 mesh de granulometría) y de dos válvulas Shimadzu colocadas dentro del horno del cromatógrafo, una de seis vías y la otra de cuatro vías para conformar un sistema de retrolavado ('backflush'). Los loops utilizados fueron calibrados para determinar su volumen exacto.

El gas que ventea desde ambos cromatógrafos pasa por un caudalímetro de burbuja de 90 cm<sup>3</sup> para la correspondiente medida del caudal volumétrico (el laboratorio cuenta con registro de temperatura y presión ambiente, a efectos de permitir la conversión a condiciones STP o NTP, según convenga).



**Figura B.2:** Diagrama esquemático del microrreactor tubular vidriado y de la carga del catalizador en el mismo.

## **B.2 Calibrado de cromatógrafos**

### **B.2.1 Identificación de metanol, agua, metano y dimetiléter (CG1)**

En el primer cromatógrafo de gases se utilizó hidrógeno como gas carrier ( $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) y se mantuvieron constantes las temperaturas de las columnas y el bloque de inyección en  $120$  y  $200$  °C respectivamente. La captura e integración de señales del cromatograma se obtuvo con el programa computacional Clarity Lyte. Con estas columnas y estas condiciones de trabajo los máximos de intensidad de las señales correspondientes a metano, agua, DME y metanol se tuvieron a 1.1, 3.5, 6 y 7 minutos respectivamente.

#### **B.2.1.1 Cuantificación de metanol**

Se utilizó un detector de ionización de llama (FID), conformada por  $\text{H}_2$  @  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  y aire libre de aceite @  $150 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Para el calibrado se prepararon soluciones de metanol (Carlo Erba ACS reagent) en agua y se realizaron inyecciones con una micro jeringa Hamilton de  $2 \mu\text{l}$ . En la Fig. B.3 se observan las correspondientes áreas obtenidas en función de los  $\mu\text{moles}$  de metanol inyectados.

#### **B.2.1.2 Cuantificación de metanol y agua**

Se utilizó un detector de conductividad térmica (TCD) calefaccionado a  $180$  °C.

En la Fig. B.4 se presentan las áreas obtenidas en función de los  $\mu\text{moles}$  de metanol inyectados. Por su parte, en la Fig. B.5 se destaca la curva de calibrado para agua, obtenida a partir de la inyección de soluciones de agua en metanol.

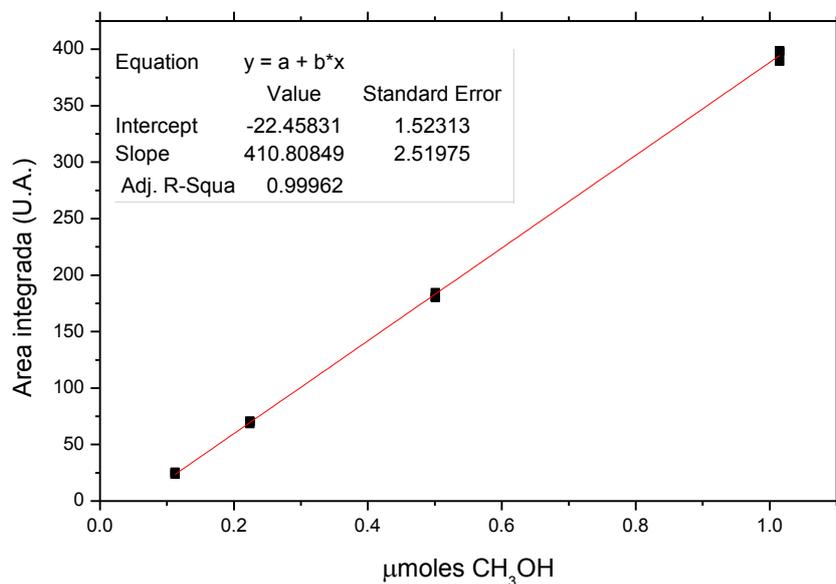
### **B.2.2 Identificación de CO y CO<sub>2</sub> (CG2)**

En el segundo cromatógrafo de gases se utilizó también hidrógeno como gas carrier ( $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) y se mantuvieron constantes las temperaturas de las columnas y el bloque de inyección en  $140$  y  $200$  °C respectivamente. El detector (TCD) se

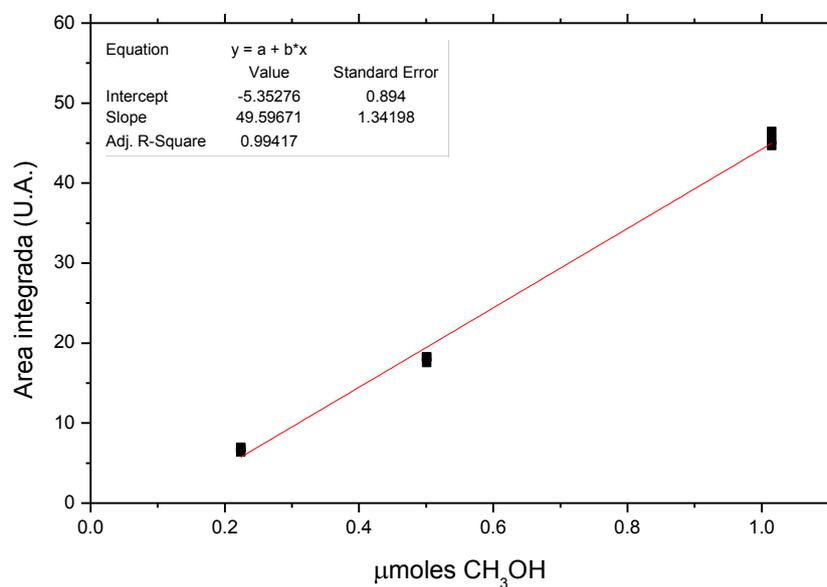
mantuvo a 180 °C y la corriente asignada fue de 120 mA. Las integraciones se realizaron con una unidad Hewlett Packard Modelo 3390 A, registrándose los picos de CO y CO<sub>2</sub> a los 2.2 y 8 minutos, respectivamente, para las condiciones de trabajo indicadas.

#### **B.2.2.1 Cuantificación de CO**

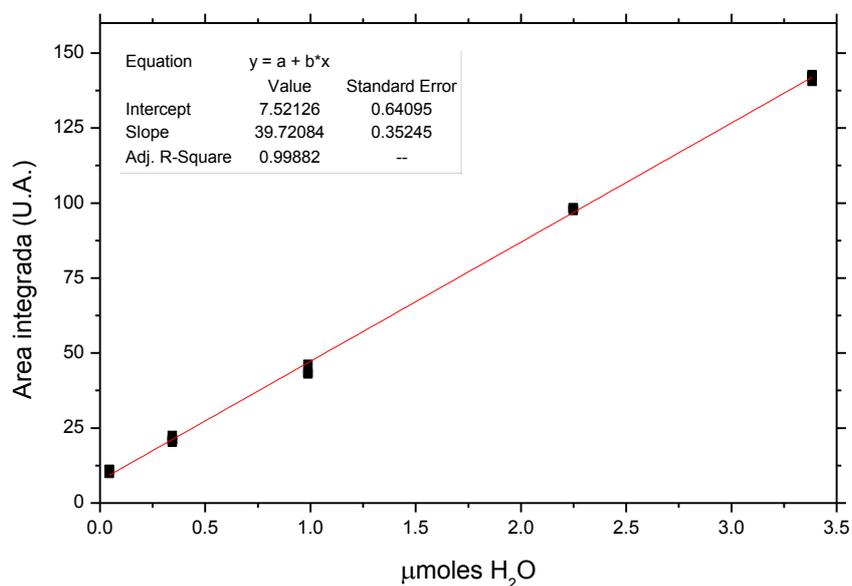
Para el calibrado de la señal de CO, se conectó a la válvula de muestreo el tubo que contenía la mezcla **M1** y se realizaron inyecciones con loops calibrados de diferentes tamaños. En la Fig. B.6 se presenta la correlación obtenida.



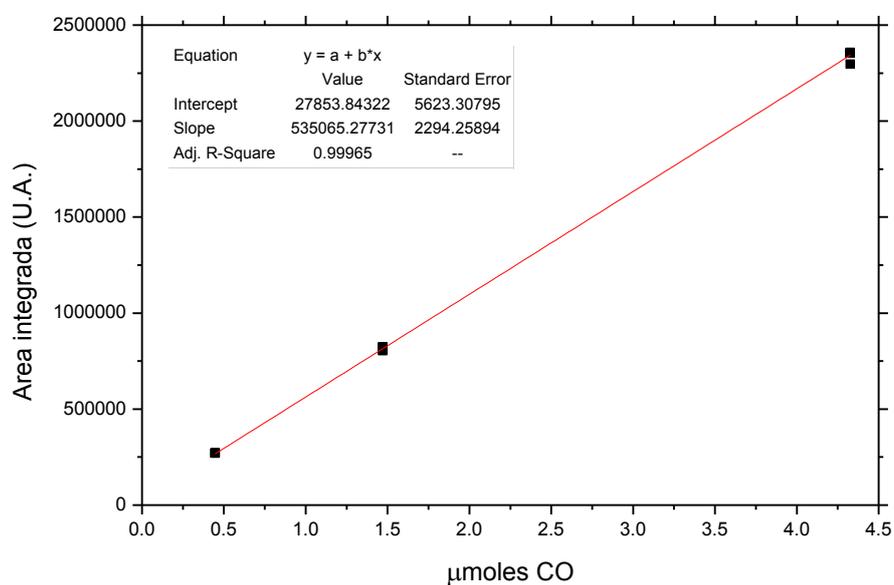
**Figura B.3:** Curva de calibrado empleada para cuantificar metanol con CG1. Detector de ionización por llama (FID).



**Figura B.4:** Curva de calibrado empleada para cuantificar metanol con CG1. Detector de conductividad térmica (TCD).



**Figura B.5:** Curva de calibrado empleada para cuantificar agua con CG1. Detector de conductividad térmica (TCD).



**Figura B.6:** Curva de calibrado empleada para cuantificar CO con CG2. Detector de conductividad térmica (TCD).

### B.3 Ecuaciones para la reducción de datos

A partir de las áreas obtenidas con los cromatógrafos se determinaron los micromoles de cada componente de acuerdo a la curva de calibrado de cada señal:

$$\mu\text{mol}_i = \left( \frac{\text{Área}_i + \text{ordenada al origen}}{\text{pendiente}} \right) \quad (\text{B.1})$$

Conociendo los micromoles totales del loop de muestreo utilizado en cada cromatógrafo se determinaron las fracciones molares de cada gas ( $y_i$ ). Con estas fracciones se calcularon la actividad ( $R_i$ ) y selectividad ( $S_i$ ) a  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{CO}$ , la conversión de carbón ( $X_C$  %) y de dióxido de carbono ( $X_{\text{CO}_2}$  %) y el rendimiento de metanol ( $\text{Yield}_{\text{CH}_3\text{OH}}$  %) utilizando las siguientes ecuaciones:

$$R_i = \frac{y_i \cdot F_{\text{TOTALNTP}} \left( \frac{\text{cm}^3_{\text{NTP}}}{\text{min}} \right)}{24463 \left( \frac{\text{cm}^3_{\text{NTP}}}{\text{mol}} \right) \cdot 60 \left( \frac{\text{s}}{\text{min}} \right) \cdot w_{\text{cat}} (\text{g})} = \left( \frac{\text{mol}_i}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right) \quad (\text{B.2})$$

$$\text{donde } F_{\text{TOTALNTP}} = \frac{F_{\text{TOTAL}} \left( \frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \right) \cdot P_{\text{amb}} (\text{mbar}) \cdot 298.15 (\text{K})}{1013.33 (\text{mbar}) \cdot (273.15 + T_{\text{amb}} (\text{°C}))} = \left( \frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \right)_{\text{NTP}} \quad (\text{B.3})$$

$$S_i = \frac{R_i \cdot 100}{(R_{\text{CH}_3\text{OH}} + R_{\text{CO}} + 2 R_{\text{DME}})} \quad i = \text{CH}_3\text{OH}, \text{CO o DME} \quad (\text{B.4})$$

$$X_C \% = \frac{(R_{\text{CH}_3\text{OH}} + R_{\text{CO}} + 2 R_{\text{DME}}) \left( \frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right) \cdot w_{\text{cat}} (\text{g}) \cdot 100}{\left( \frac{F_{\text{CO}_2}^0 + F_{\text{CO}}^0 \left( \frac{\text{cm}^3_{\text{NTP}}}{\text{min}} \right)}{24463 \left( \frac{\text{cm}^3_{\text{NTP}}}{\text{mol}} \right) \cdot 60 \left( \frac{\text{s}}{\text{min}} \right)} \right)} \quad (\text{B.5})$$

$$X_{\text{CO}_2} \% = \frac{(R_{\text{CH}_3\text{OH}} + R_{\text{CO}} + 2 R_{\text{DME}}) \left( \frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right) \cdot w_{\text{cat}} (\text{g}) \cdot 100}{\left( \frac{F_{\text{CO}_2}^0 \left( \frac{\text{cm}^3_{\text{NTP}}}{\text{min}} \right)}{24463 \left( \frac{\text{cm}^3_{\text{NTP}}}{\text{mol}} \right) \cdot 60 \left( \frac{\text{s}}{\text{min}} \right)} \right)} \quad (\text{B.6})$$

$$\text{Yield}_{\text{CH}_3\text{OH}} \% = \frac{R_{\text{CH}_3\text{OH}} \left( \frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right) \cdot w_{\text{cat}} (\text{g}) \cdot 100}{\left( \frac{F_{\text{CO}_2}^0 \left( \frac{\text{cm}^3_{\text{NTP}}}{\text{min}} \right)}{24463 \left( \frac{\text{cm}^3_{\text{NTP}}}{\text{mol}} \right) \cdot 60 \left( \frac{\text{s}}{\text{min}} \right)} \right)} \quad (\text{B.7})$$

### **Anexo C. Acondicionamiento de los catalizadores de Cu-Ga-Zr**

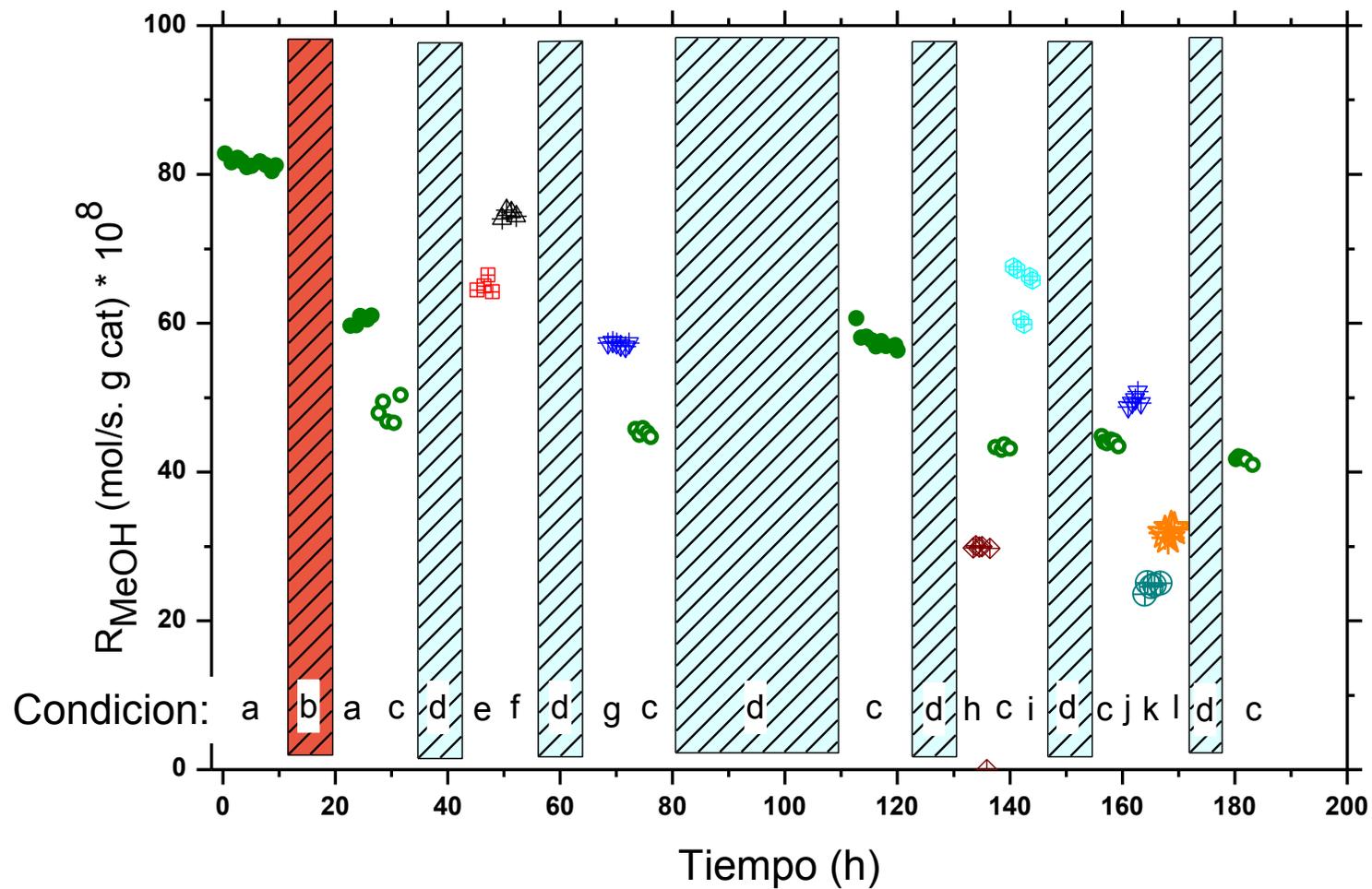
Del primer conjunto de catalizadores de Cu-Ga-Zr preparado se seleccionó el de mejor desempeño [6-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IE Cu/ZrO<sub>2</sub>] y se lo evaluó a lo largo de diferentes condiciones experimentales (Ver Tabla C.1) con el objetivo de analizar en más detalle la estabilidad de estos materiales –en particular cuando se los expone a condiciones de mayor conversión. Así, el catalizador estuvo en línea durante casi 200 horas bajo diferentes condiciones de presión, temperatura, composición y tiempo de residencia (W/Fc) de los gases en el reactor, hasta que su desempeño llegó a ser cuasi-estable.

En la Fig. C.1 se presenta la actividad a metanol de este catalizador para las diferentes condiciones operativas a que fuera sometido, las que se detallan en la Tabla C.1. Se observa un marcado decaimiento en la actividad del catalizador como resultado de su exposición a altas condiciones de conversión (condición b). Luego, pese a haber estado en línea por más de 150 h bajo condiciones operativas disímiles, solo se registra una pequeña desactivación del material (condición c).

**Tabla C.1:** Condiciones experimentales empleadas para evaluar el desempeño (actividad, selectividad, estabilidad) del catalizador 6-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IE Cu-ZrO<sub>2</sub>, en orden secuencial.

| Condición | GHSV<br>(h <sup>-1</sup> ) | W/F <sub>c</sub> <sup>0</sup><br>(g <sub>cat</sub> ·s/molC) | P<br>(MPa) | T<br>(K) | Alimentación <sup>(1)</sup> | Tiempo<br>(h) |
|-----------|----------------------------|-------------------------------------------------------------|------------|----------|-----------------------------|---------------|
| a         | 10800                      | 11500                                                       | 3          | 523      | M1                          | 10            |
| b         | 0                          | -                                                           | 3          | 523      | M1                          | 12            |
| a         | 10800                      | 11500                                                       | 3          | 523      | M1                          | 6             |
| c         | 5300                       | 23000                                                       | 3          | 523      | M1                          | 4             |
| d         | 0                          | -                                                           | 3          | 523      | H <sub>2</sub>              | -             |
| e         | 10700                      | 23000                                                       | 3          | 523      | 87.5/11/1.5                 | 5             |
| f         | 5300                       | 23000                                                       | 4          | 523      | M1                          | 5             |
| d         | 0                          | -                                                           | 3          | 523      | H <sub>2</sub>              | -             |
| g         | 10700                      | 23000                                                       | 4          | 523      | 87.5/11/1.5                 | 5             |
| c         | 5300                       | 23000                                                       | 3          | 523      | M1                          | 5             |
| d         | 0                          | -                                                           | 0.1        | 298      | H <sub>2</sub>              | -             |
| a         | 10800                      | 11500                                                       | 3          | 523      | M1                          | 8             |
| d         | 0                          | -                                                           | 3          | 523      | H <sub>2</sub>              | -             |
| h         | 5300                       | 23500                                                       | 3          | 508      | M1                          | 4             |
| c         | 5300                       | 23000                                                       | 3          | 523      | M1                          | 4             |
| i         | 5300                       | 23500                                                       | 3          | 538      | M1                          | 4             |
| d         | 0                          | -                                                           | 3          | 523      | H <sub>2</sub>              | -             |
| c         | 5300                       | 23000                                                       | 3          | 523      | M1                          | 4             |
| j         | 5300                       | 23000                                                       | 4          | 523      | M1                          | 4             |
| k         | 1150                       | 108000                                                      | 4          | 523      | M1                          | 4             |
| l         | 1150                       | 108000                                                      | 4          | 523      | M1                          | 4             |
| d         | 0                          | -                                                           | 3          | 523      | H <sub>2</sub>              | -             |
| c         | 5300                       | 23000                                                       | 3          | 523      | M1                          | 4             |

<sup>(1)</sup> **M1:** H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/CO = 75/22/3; H<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/He = 87.5/11/1.5.



**Figura C.1:** Actividad a metanol ( $R_{MeOH}$ ) para el catalizador 6-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IE Cu/ZrO<sub>2</sub> bajo diferentes condiciones operativas (Ver Tabla C.1).

P: 3 a 4 MPa; T: 508 a 538 K; GSHV: 1150 a 10800 h<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/CO: 75/22/3, 87,5/11/1,5 y 100/0/0.

En la Tabla C.2 se muestran las conversiones de CO<sub>2</sub> ( $X_{CO_2}$  %) y las selectividad a metanol ( $S_{MeOH}$  %) para las condiciones c, e, f y g (Ver Tabla C.1). Estas condiciones fueron elegidas cambiando la presión parcial de hidrógeno pero manteniendo igual el  $W/F_c$  (23000 g<sub>cat</sub>·s/molC).

En la Tabla C.3 se presenta el desempeño del catalizador 6-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IE Cu/ZrO<sub>2</sub> evaluado en condiciones diferenciales de conversión para distintas temperaturas (condiciones h, c, i - Ver Tabla C.1). Si se linealizan las velocidades de reacción a metanol y CO obtenidas ( $R_1$  y  $R_2$ ) empleando la expresión de Arrhenius, se puede determinar la energía de activación aparente de ambas reacciones con las pendiente obtenidas. Así, se obtuvo una  $E_{act}$  de 52.9 kJ/mol para  $R_1$  (Fig. C.2) y de 110.3 kJ/mol para  $R_2$  (Fig. C.3).

En la Tabla C.4 se presenta el desempeño del catalizador bajo distintas condiciones operativas, en particular aquellas que procuran mayores conversiones (condiciones j, k y l). Como puede observarse a medida que aumenta el tiempo de residencia de los gases en el reactor, y por ende la conversión de carbón, aumenta la actividad y selectividad a dimetil éter.

**Tabla C.2:** Conversión de CO<sub>2</sub> (X<sub>CO2</sub> %) y selectividad a metanol (S<sub>CH3OH</sub> %) para el catalizador 6-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IE Cu/ZrO<sub>2</sub>. W/F<sub>C</sub> = 23000 g<sub>cat</sub>.s/molC, T = 523 K.

| Condición | X <sub>CO2</sub> % | S <sub>CH3OH</sub> % |
|-----------|--------------------|----------------------|
| c         | 1.75               | 66                   |
| e         | 2.2                | 75                   |
| f         | 1.8                | 78.3                 |
| g         | 2.5                | 76.1                 |

**Tabla C.3:** Conversión de CO<sub>2</sub> (X<sub>CO2</sub> %), selectividad (S<sub>CH3OH</sub> %) y actividad (R<sub>CH3OH</sub>) a metanol y actividad a CO para el catalizador 6-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IE Cu/ZrO<sub>2</sub>. P = 3 MPa; T: 508 a 538 K; GSHV = 5300 h<sup>-1</sup>; M1 (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/CO = 75/22/3).

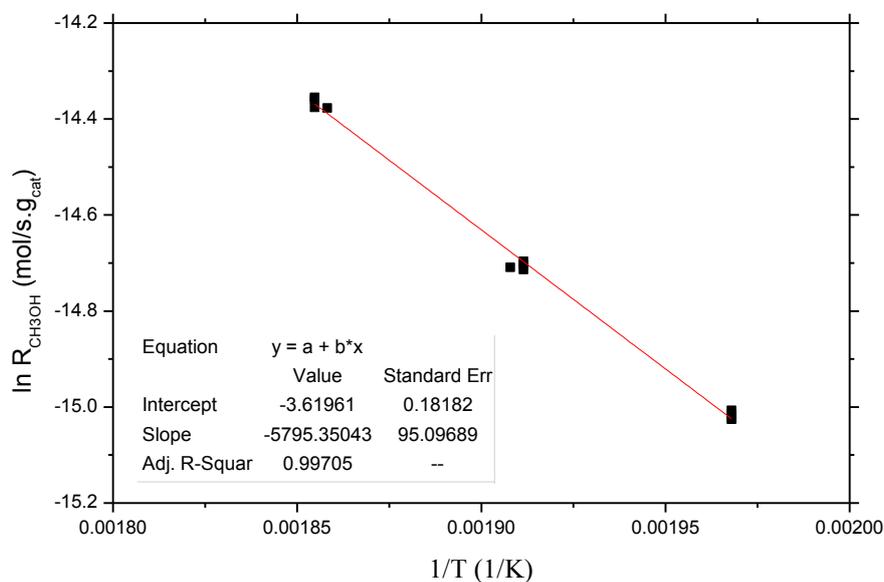
| Condición | X <sub>CO2</sub> % | S <sub>MeOH</sub> % | R <sub>MeOH</sub> <sup>a</sup> | R <sub>CO</sub> <sup>a</sup> |
|-----------|--------------------|---------------------|--------------------------------|------------------------------|
| h         | 0.95               | 77                  | 30                             | 8.6                          |
| c         | 1.55               | 68.5                | 43.2                           | 18.9                         |
| i         | 2.6                | 62.5                | 63.5                           | 37                           |

<sup>a</sup> R [=] (mol/s.g cat) × 10<sup>-8</sup>.

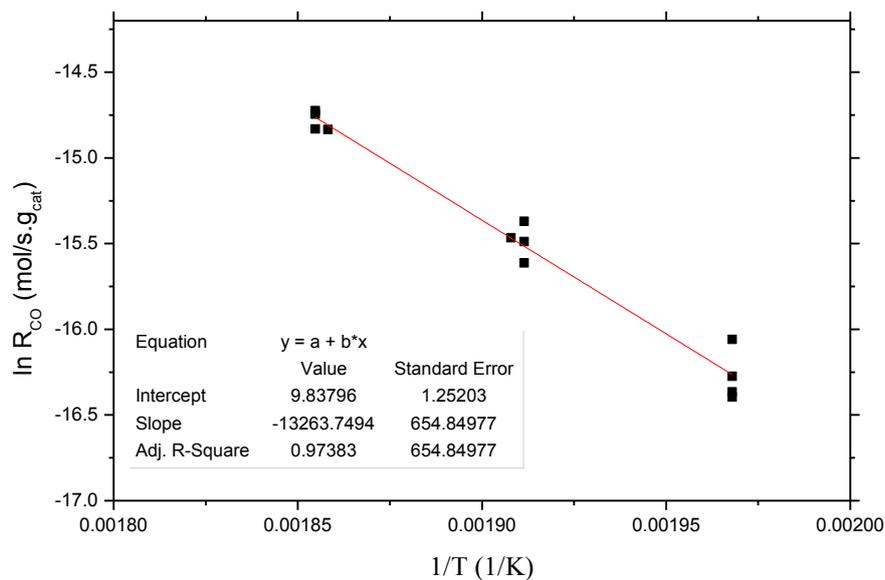
**Tabla C.4:** Conversión de CO<sub>2</sub> y Carbón (X<sub>CO2</sub> %; X<sub>C</sub> %), selectividad (S<sub>CH3OH</sub> %) y actividad (R<sub>CH3OH</sub>) a metanol y selectividad (S<sub>DME</sub> %) y actividad (R<sub>DME</sub>) a dimetiléter para el catalizador 6-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IE Cu/ZrO<sub>2</sub>.

| Condición | X <sub>CO2</sub> % | X <sub>C</sub> % | R <sub>CH3OH</sub> <sup>a</sup> | S <sub>CH3OH</sub> % | R <sub>DME</sub> <sup>a</sup> | S <sub>DME</sub> % |
|-----------|--------------------|------------------|---------------------------------|----------------------|-------------------------------|--------------------|
| c         | 1.7                | 1.5              | 42                              | 60                   | 1                             | 3                  |
| j         | 1.7                | 1.5              | 47                              | 70                   | 1                             | 3                  |
| k         | 4.6                | 4                | 22                              | 55                   | 1.4                           | 6.7                |
| l         | 7                  | 6.1              | 27                              | 44                   | 3.3                           | 10                 |

<sup>a</sup> R [=] (mol/s.g cat) × 10<sup>-8</sup>.



**Figura C.2:** Linealización  $R_{\text{CH}_3\text{OH}}$  en función de la temperatura para:  $6\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE}$   $\text{Cu}/\text{ZrO}_2$ .  $P = 3 \text{ MPa}$ ;  $T: 508 \text{ a } 538 \text{ K}$ ;  $\text{GSHV} = 5300 \text{ h}^{-1}$ ; **M1** ( $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO} = 75/22/3$ ).

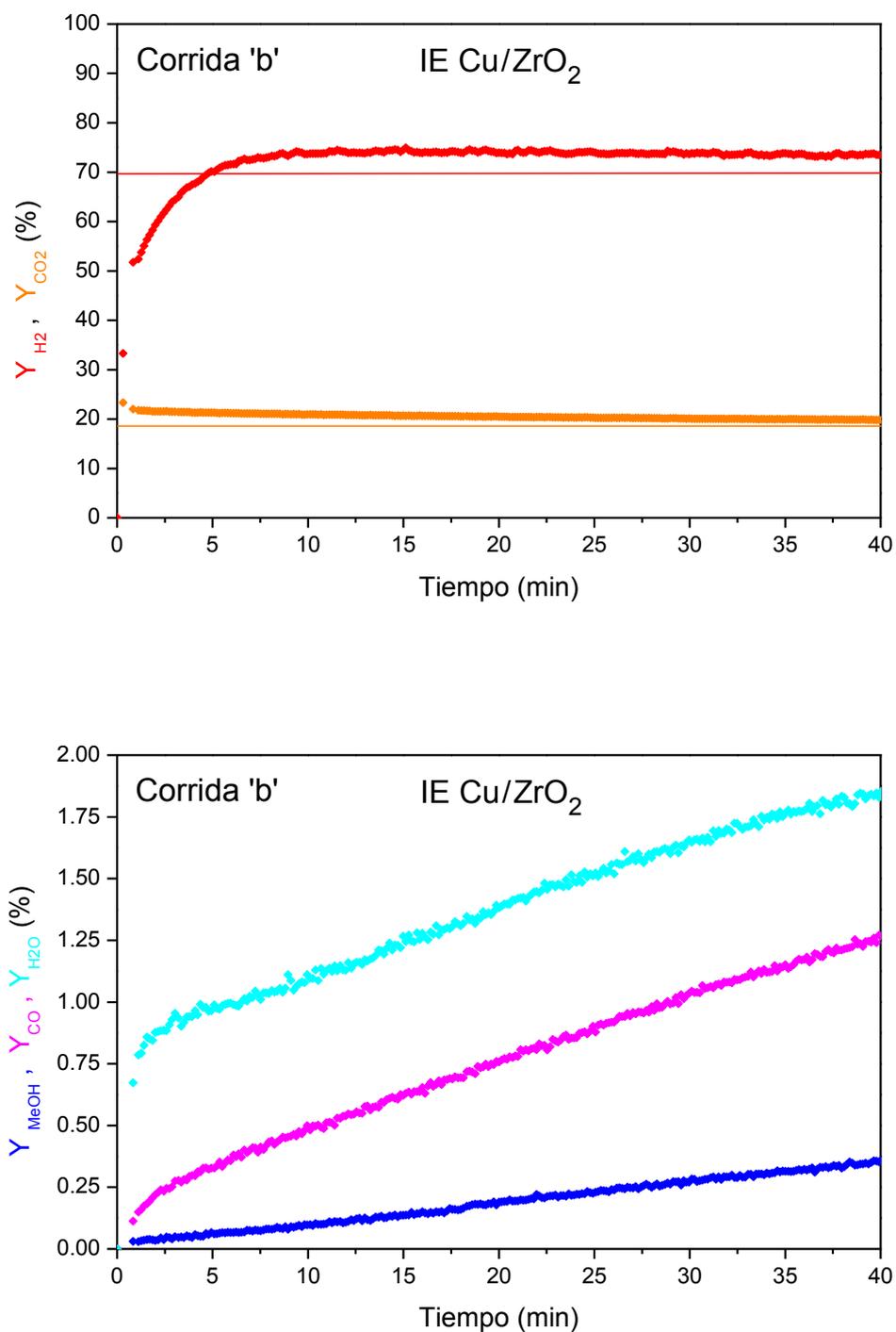


**Figura C.3:** Linealización  $R_{\text{CO}}$  en función de la temperatura para:  $6\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE}$   $\text{Cu}/\text{ZrO}_2$ .  $P = 3 \text{ MPa}$ ;  $T: 508 \text{ a } 538 \text{ K}$ ;  $\text{GSHV} = 5300 \text{ h}^{-1}$ ; **M1** ( $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO} = 75/22/3$ ).

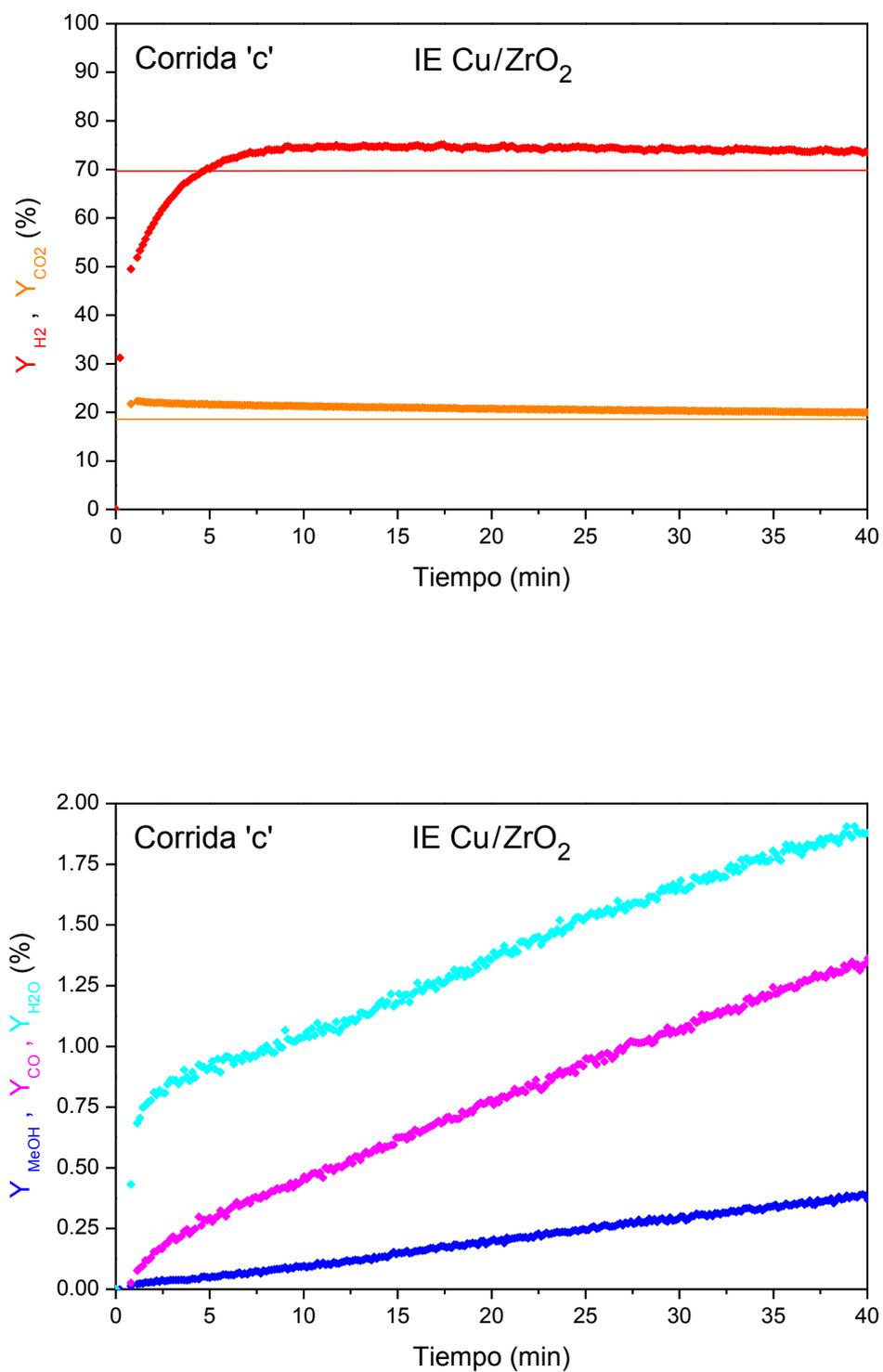
## Anexo D. Información auxiliar de los Capítulos V y VI

## D.1 Medidas adicionales de síntesis de metanol con el microrreactor

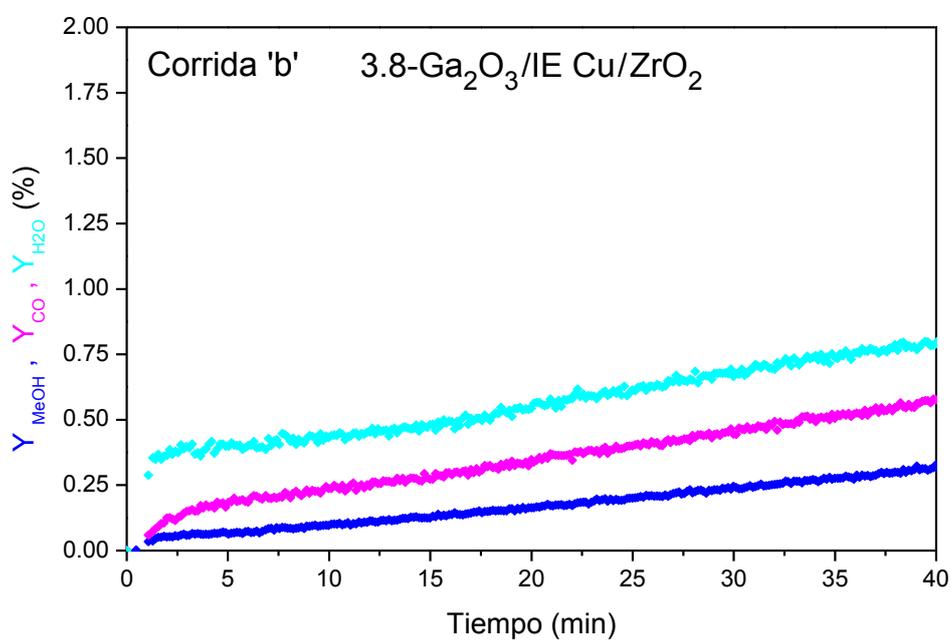
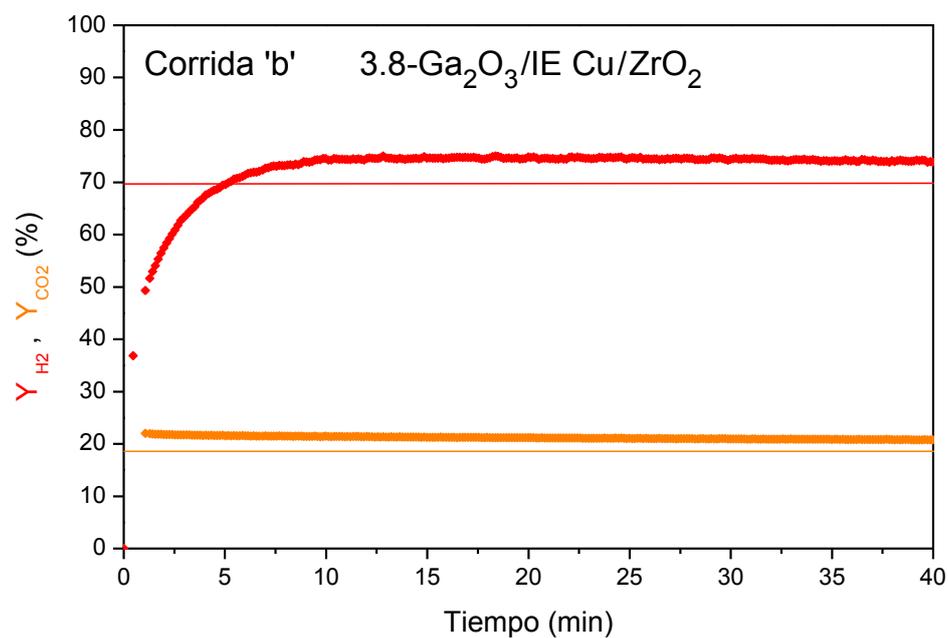
## Carberry



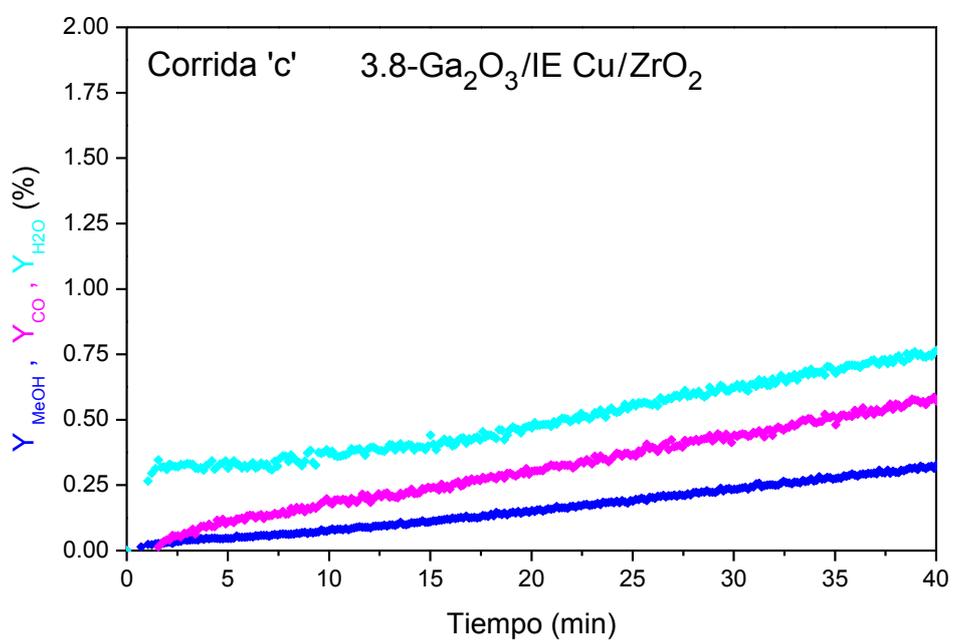
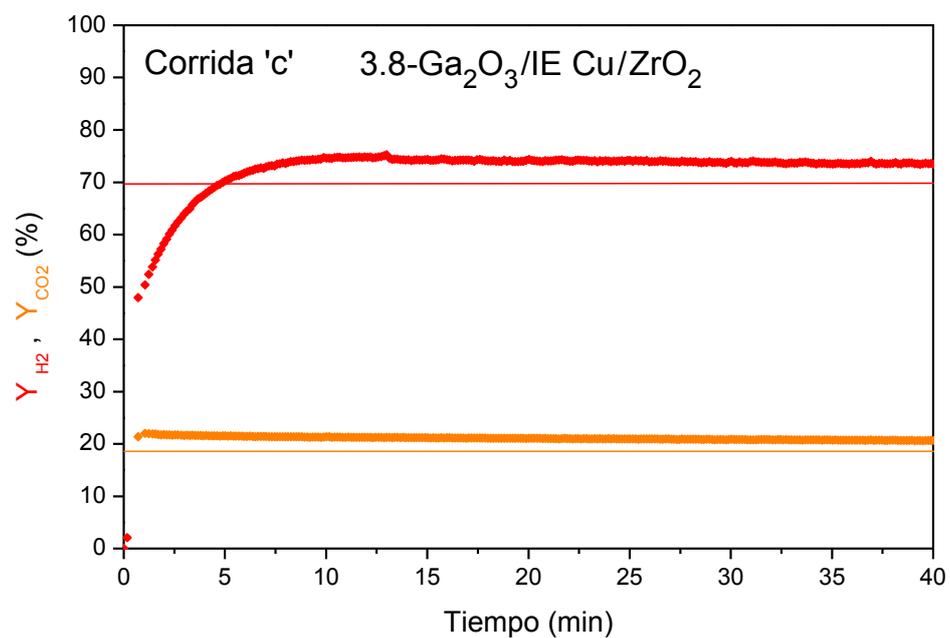
**Figura D.1:** Actividad catalítica de síntesis de metanol para Cu/ZrO<sub>2</sub> (mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/He = 75/22/3 v/v; corrida 'b') a 1.6 MPa, 498 K: Y<sub>H<sub>2</sub></sub> %, rojo. Y<sub>CO<sub>2</sub></sub> %, naranja. Y<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> %, azul. Y<sub>CO</sub> %, magenta. Y<sub>H<sub>2</sub>O</sub> %, celeste.



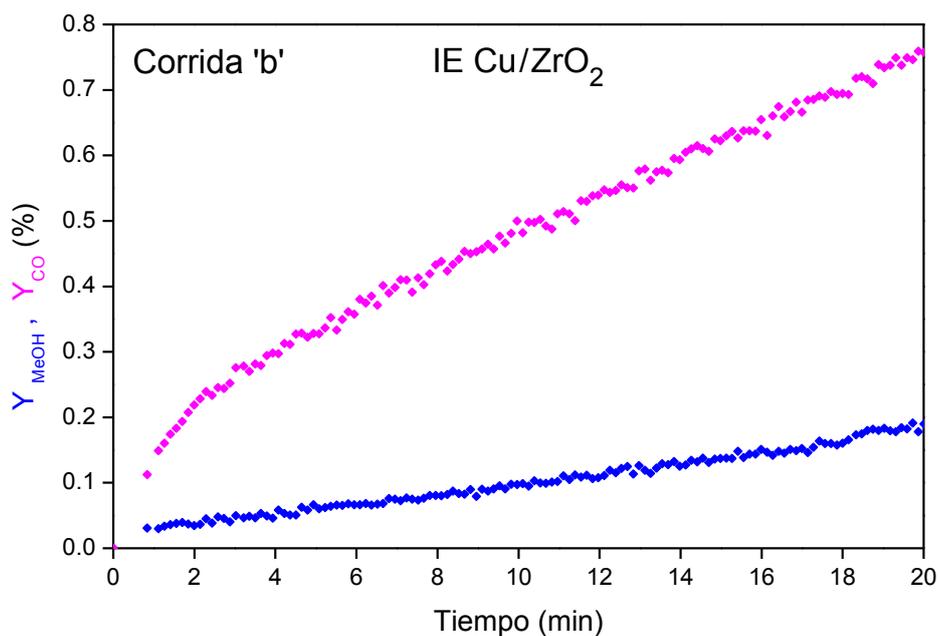
**Figura D.2:** Actividad catalítica de síntesis de metanol para Cu/ZrO<sub>2</sub> (mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/He = 75/22/3 v/v; corrida 'c') a 1.6 MPa, 498 K: Y<sub>H<sub>2</sub></sub> %, rojo. Y<sub>CO<sub>2</sub></sub> %, naranja. Y<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> %, azul. Y<sub>CO</sub> %, magenta. Y<sub>H<sub>2</sub>O</sub> %, celeste.



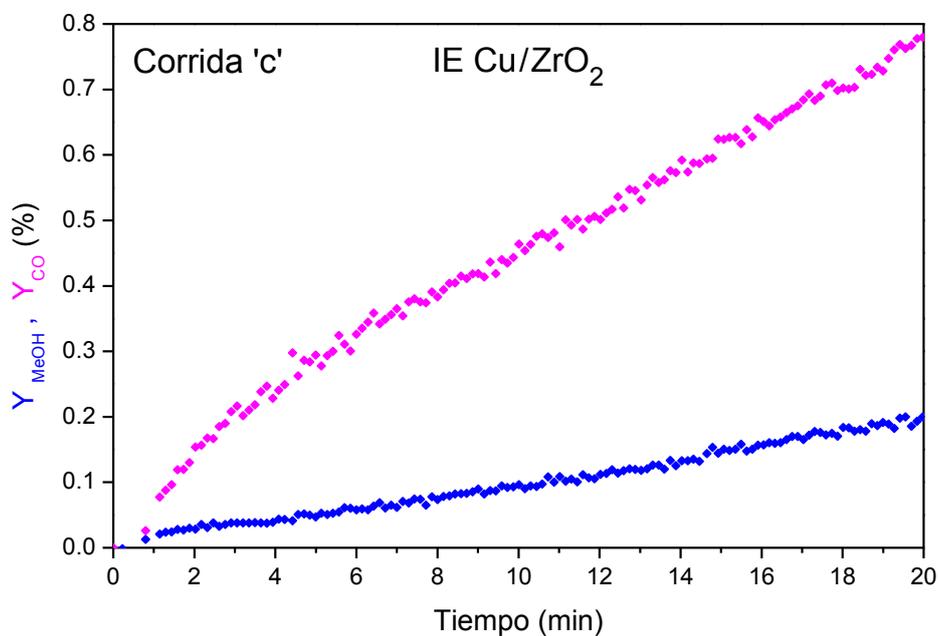
**Figura D.3:** Actividad catalítica de síntesis de metanol para 3,8-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu/ZrO<sub>2</sub> (mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/He = 75/22/3 v/v; corrida 'b') a 1.6 MPa, 498 K: Y<sub>H<sub>2</sub></sub> %, rojo. Y<sub>CO<sub>2</sub></sub> %, naranja. Y<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> %, azul. Y<sub>CO</sub> %, magenta. Y<sub>H<sub>2</sub>O</sub> %, celeste.



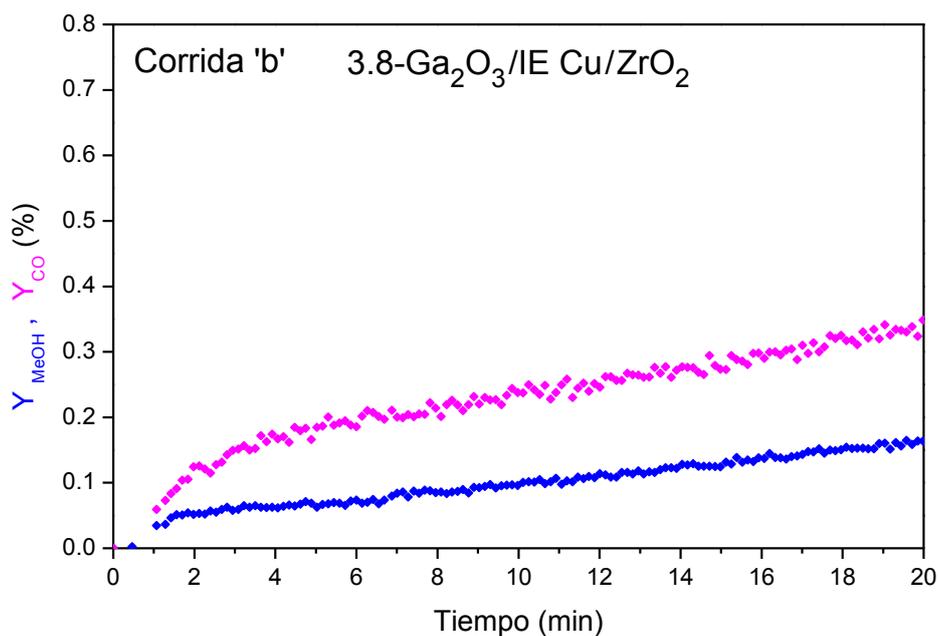
**Figura D.4:** Actividad catalítica de síntesis de metanol para 3,8-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu/ZrO<sub>2</sub> (mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/He = 75/22/3 v/v; corrida 'c') a 1.6 MPa, 498 K: Y<sub>H<sub>2</sub></sub> %, rojo. Y<sub>CO<sub>2</sub></sub> %, naranja. Y<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> %, azul. Y<sub>CO</sub> %, magenta. Y<sub>H<sub>2</sub>O</sub> %, celeste.



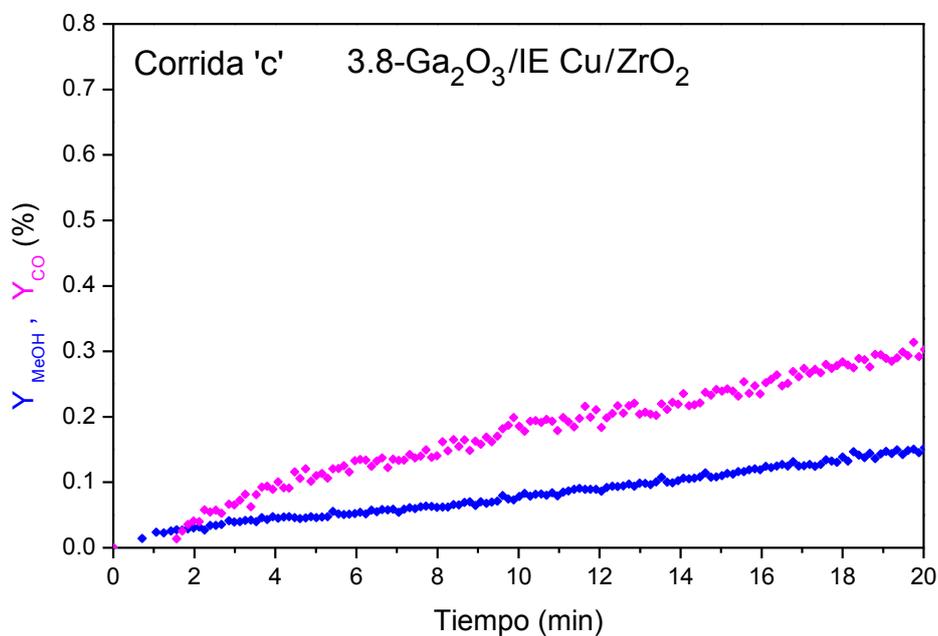
**Figura D.5:** Actividad catalítica inicial de la síntesis de metanol en IE Cu/ZrO<sub>2</sub> (mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/He = 75/22/3 v/v, corrida 'b') a 1.6 MPa, 498 K: Y<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> %, azul. Y<sub>CO</sub> %, magenta.



**Figura D.6:** Actividad catalítica inicial de la síntesis de metanol en IE Cu/ZrO<sub>2</sub> (mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/He = 75/22/3 v/v, corrida 'c') a 1.6 MPa, 498 K: Y<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> %, azul. Y<sub>CO</sub> %, magenta.



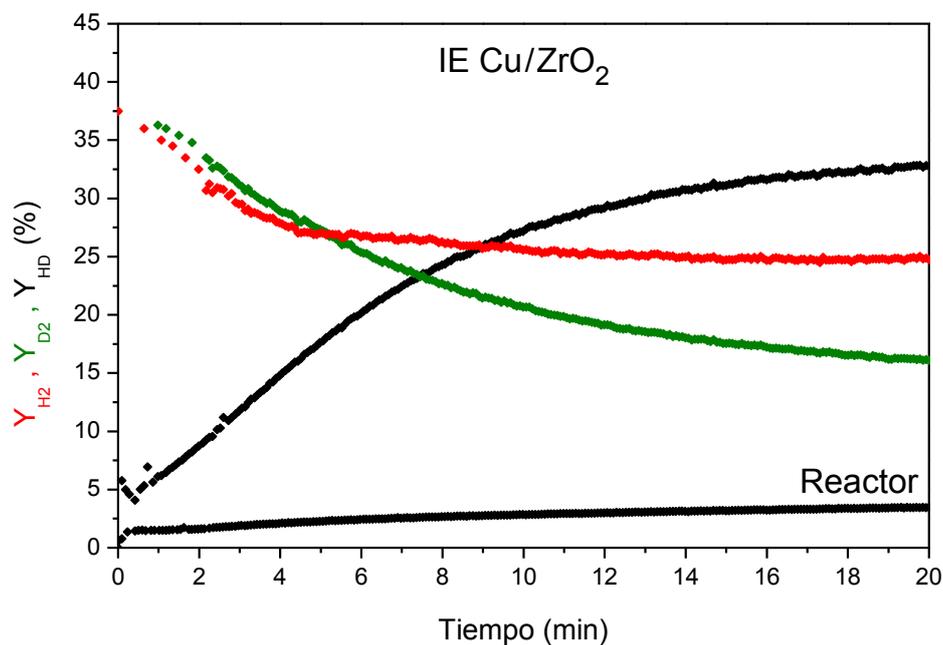
**Figura D.7:** Actividad catalítica inicial de la síntesis de metanol en 3.8-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IE Cu/ZrO<sub>2</sub> (mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/He = 75/22/3 v/v, corrida 'b') a 1.6 MPa, 498 K: Y<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> %, azul. Y<sub>CO</sub> %, magenta.



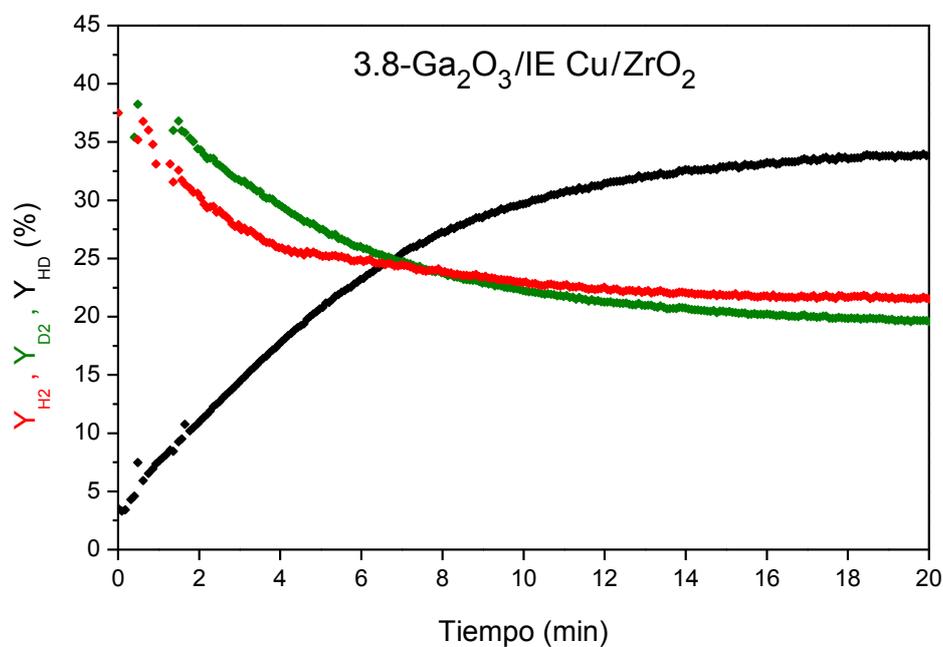
**Figura D.8:** Actividad catalítica inicial de la síntesis de metanol en 3.8-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IE Cu/ZrO<sub>2</sub> (mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/He = 75/22/3 v/v, corrida 'c') a 1.6 MPa, 498 K: Y<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> %, azul. Y<sub>CO</sub> %, magenta.

## D.2 Medidas adicionales de equilibrado isotópico con el microreactor

### Carberry



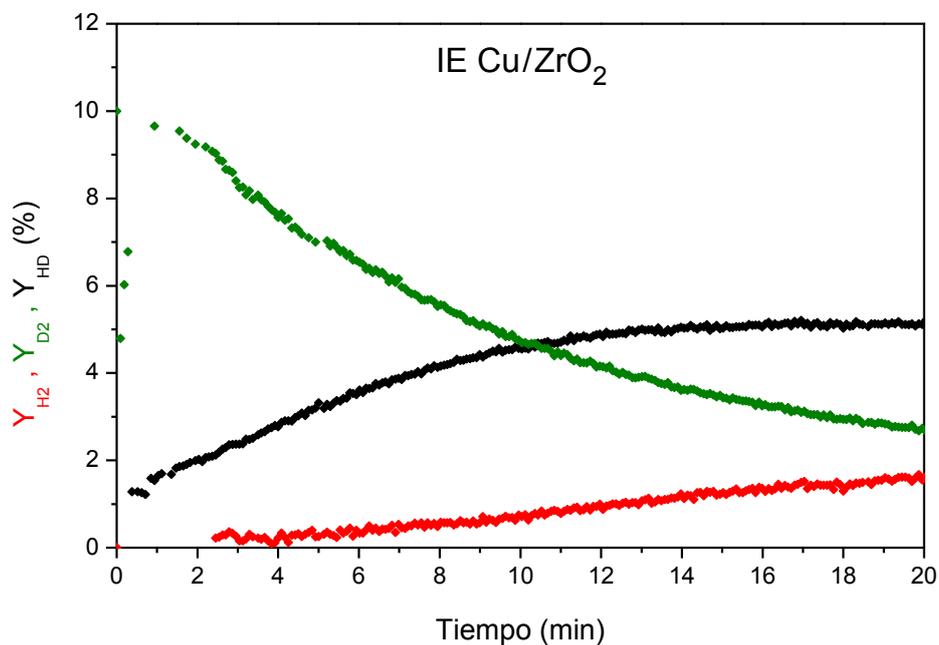
**Figura D.9:** Equilibrado isotópico  $H_2/D_2$  sobre  $IE\ Cu/ZrO_2$  ( $H_2/D_2/Ar = 37.5/37.5/25$  v/v) a 353 K y 0.1 MPa:  $Y_{H_2}$  %, rojo.  $Y_{D_2}$  %, verde.  $Y_{HD}$  %, negro. Se incluyen las  $Y_{HD}$  % para el reactor vacío (con el soporte  $ZrO_2$  puro no se detectaron cambios).



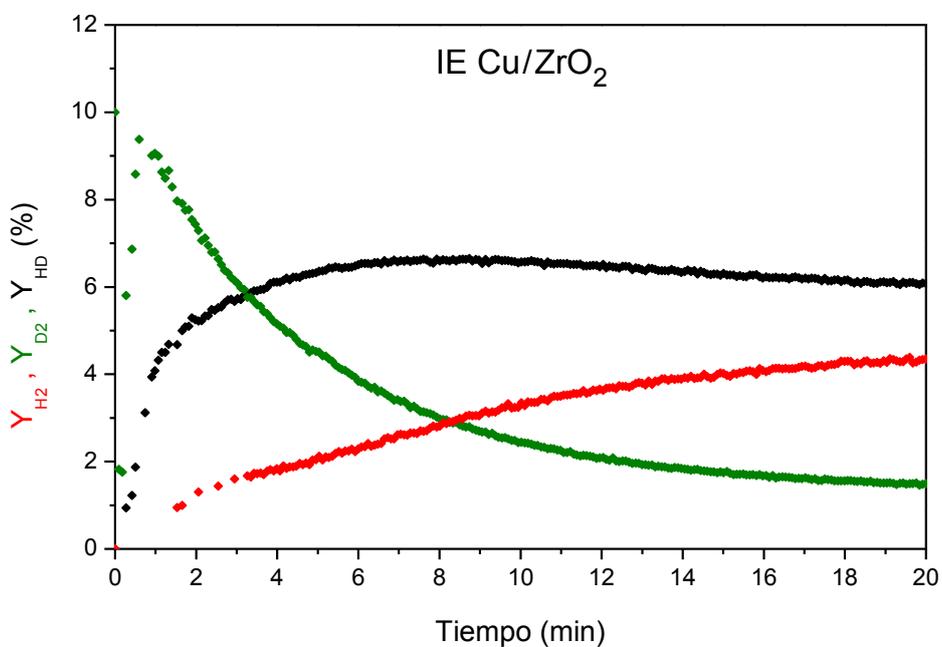
**Figura D.10:** Equilibrado isotópico  $H_2/D_2$  sobre  $3.8-Ga_2O_3/IE\ Cu/ZrO_2$  ( $H_2/D_2/Ar = 37.5/37.5/25$  v/v) a 353 K y 0.1 MPa:  $Y_{H_2}$  %, rojo.  $Y_{D_2}$  %, verde.  $Y_{HD}$  %, negro.

## D.3 Medidas adicionales de intercambio isotópico con el microreactor

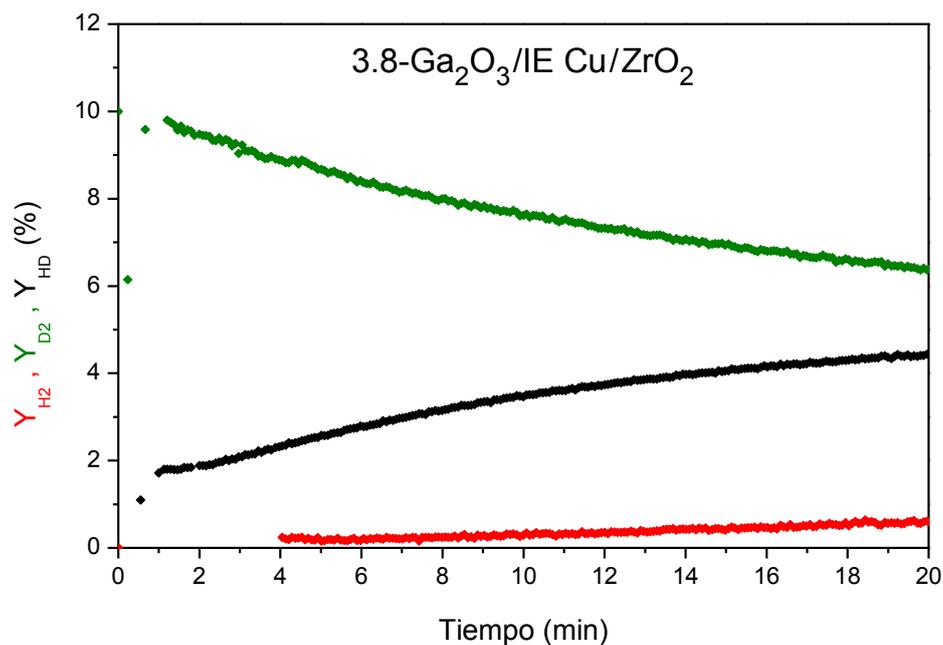
## Carberry



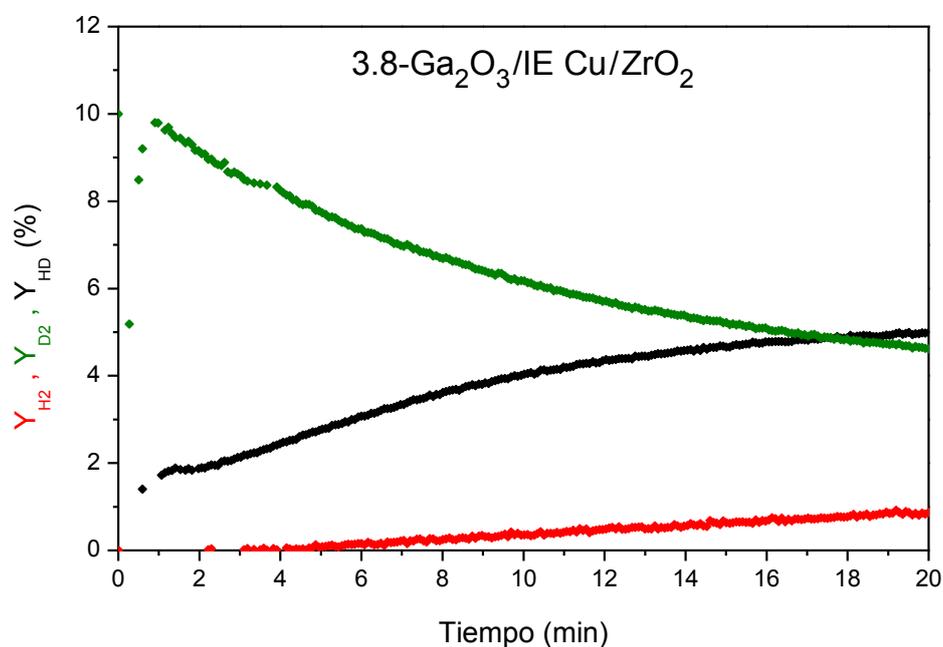
**Figura D.11:** Intercambio isotópico hidrógeno/deuterio sobre IE Cu/ZrO<sub>2</sub> (mezcla de alimentación: D<sub>2</sub>/Ar = 10/90 v/v) a 353 K y 0.1 MPa:  $Y_{D_2}$  %, verde.  $Y_{HD}$  %, negro.  $Y_{H_2}$  %, rojo.



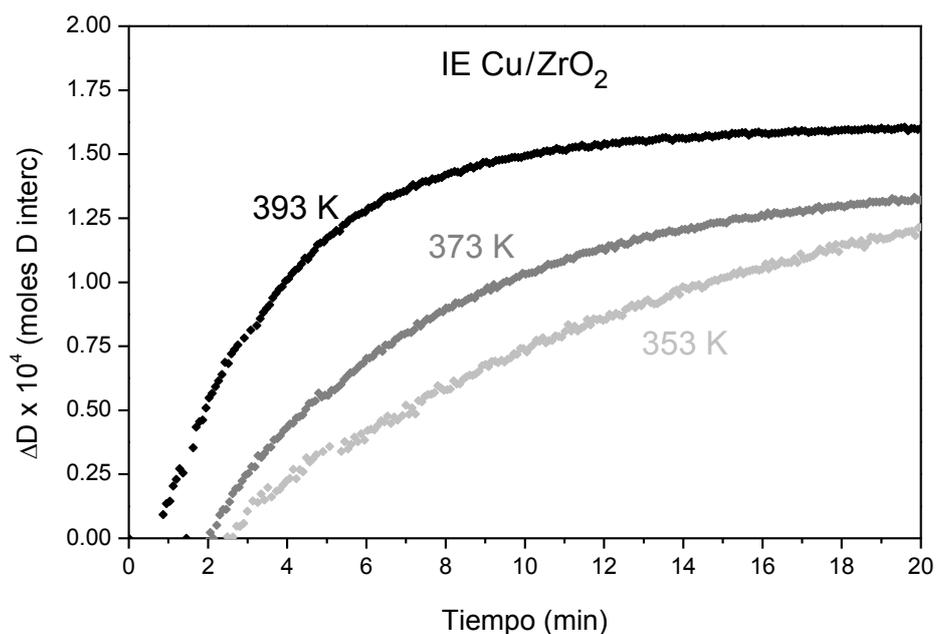
**Figura D.12:** Intercambio isotópico hidrógeno/deuterio sobre IE Cu/ZrO<sub>2</sub> (mezcla de alimentación: D<sub>2</sub>/Ar = 10/90 v/v) a 373 K y 0.1 MPa:  $Y_{D_2}$  %, verde.  $Y_{HD}$  %, negro.  $Y_{H_2}$  %, rojo.



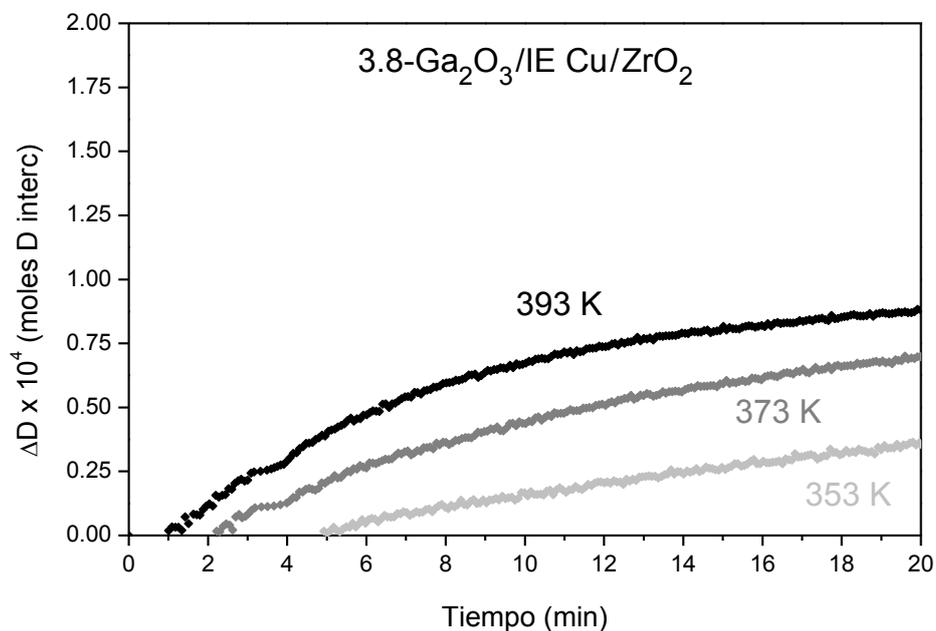
**Figura D.13:** Intercambio isotópico hidrógeno/deuterio sobre 3.8-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IE Cu/ZrO<sub>2</sub> (mezcla de alimentación: D<sub>2</sub>/Ar = 10/90 v/v) a 353 K y 0.1 MPa: Y<sub>D<sub>2</sub></sub> %, verde. Y<sub>HD</sub> %, negro. Y<sub>H<sub>2</sub></sub> %, rojo.



**Figura D.14:** Intercambio isotópico hidrógeno/deuterio sobre 3.8-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IE Cu/ZrO<sub>2</sub> (mezcla de alimentación: D<sub>2</sub>/Ar = 10/90 v/v) a 373 K y 0.1 MPa: Y<sub>D<sub>2</sub></sub> %, verde. Y<sub>HD</sub> %, negro. Y<sub>H<sub>2</sub></sub> %, rojo.



**Figura D.15:** Moles de D intercambiados ( $\Delta D$ ) en intercambio isotópico sobre IE Cu/ZrO<sub>2</sub> (mezcla de alimentación: D<sub>2</sub>/Ar = 10/90 v/v) a 353 - 393 K y 0.1 MPa.



**Figura D.16:** Moles de D intercambiados ( $\Delta D$ ) en intercambio isotópico sobre 3.8-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IE Cu/ZrO<sub>2</sub> (mezcla de alimentación: D<sub>2</sub>/Ar = 10/90 v/v) a 353 - 393 K y 0.1 MPa.

#### D.4 Cálculos auxiliares del Capítulo V

Cálculo de velocidad inicial de producción de CH<sub>3</sub>OH (o CO):

- Cálculo de la pendiente de la fracción molar de CH<sub>3</sub>OH (Fig. Y<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> % vs tiempo).
- Cálculo de los moles totales de gas dentro del reactor calculados en función de la P y T del experimento.
- Cálculo de la velocidad:

$$Vel \left[ \frac{\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\text{s} \cdot \text{g}_{\text{cat}}} \right] = \text{Pend} \left[ \frac{\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\text{mol}_{\text{tot}} \cdot \text{s}} \right] \cdot \text{Moles reactor} [\text{mol}_{\text{tot}}] \cdot \frac{1}{\text{Masa cat} [\text{g}_{\text{cat}}]} \quad (\text{D.1})$$

Cálculo de velocidad inicial de intercambio isotópico:

- Cálculo de la fracción molar de deuterio intercambiada a cada tiempo (instantánea), teniendo en cuenta la fracción inicial de 10%:

$$\Delta Y_{\text{D}_2} \% = 10\% - \left( Y_{\text{D}_2} \% + \frac{1}{2} Y_{\text{HD}} \% \right) \quad (\text{D.2})$$

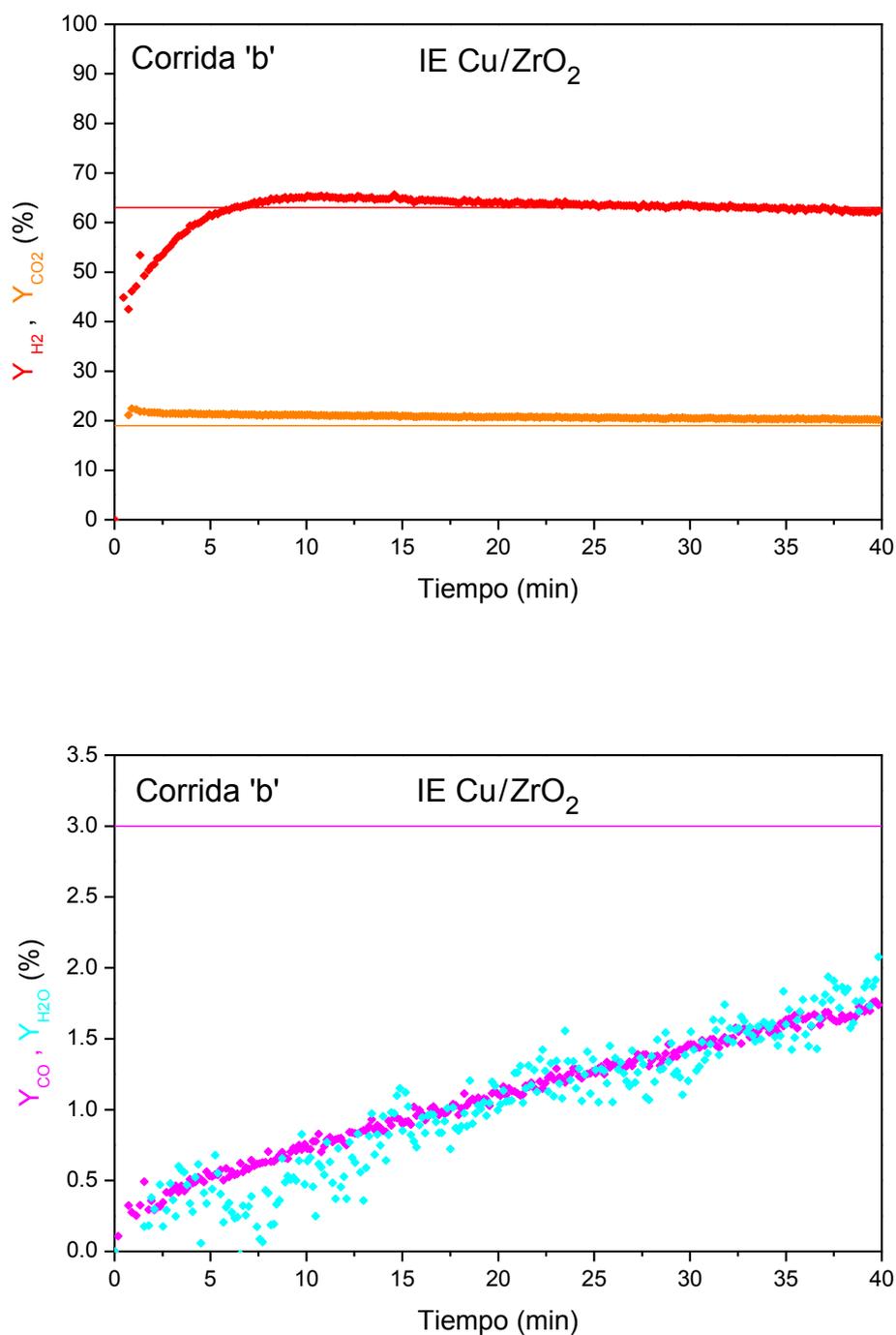
- Cálculo de los moles totales de gas dentro del reactor calculados en función de la P y T del experimento.
- Cálculo de los moles de deuterio intercambiados ( $\Delta D$ ):

$$\Delta D [\text{mol}_D] = \Delta Y_{\text{D}_2} \% \left[ \frac{\text{mol}_{\text{D}_2}}{\text{mol}_{\text{tot}}} \right] \cdot \text{Moles reactor} [\text{mol}_{\text{tot}}] \cdot 2 \left[ \frac{\text{mol}_D}{\text{mol}_{\text{D}_2}} \right] \quad (\text{D.3})$$

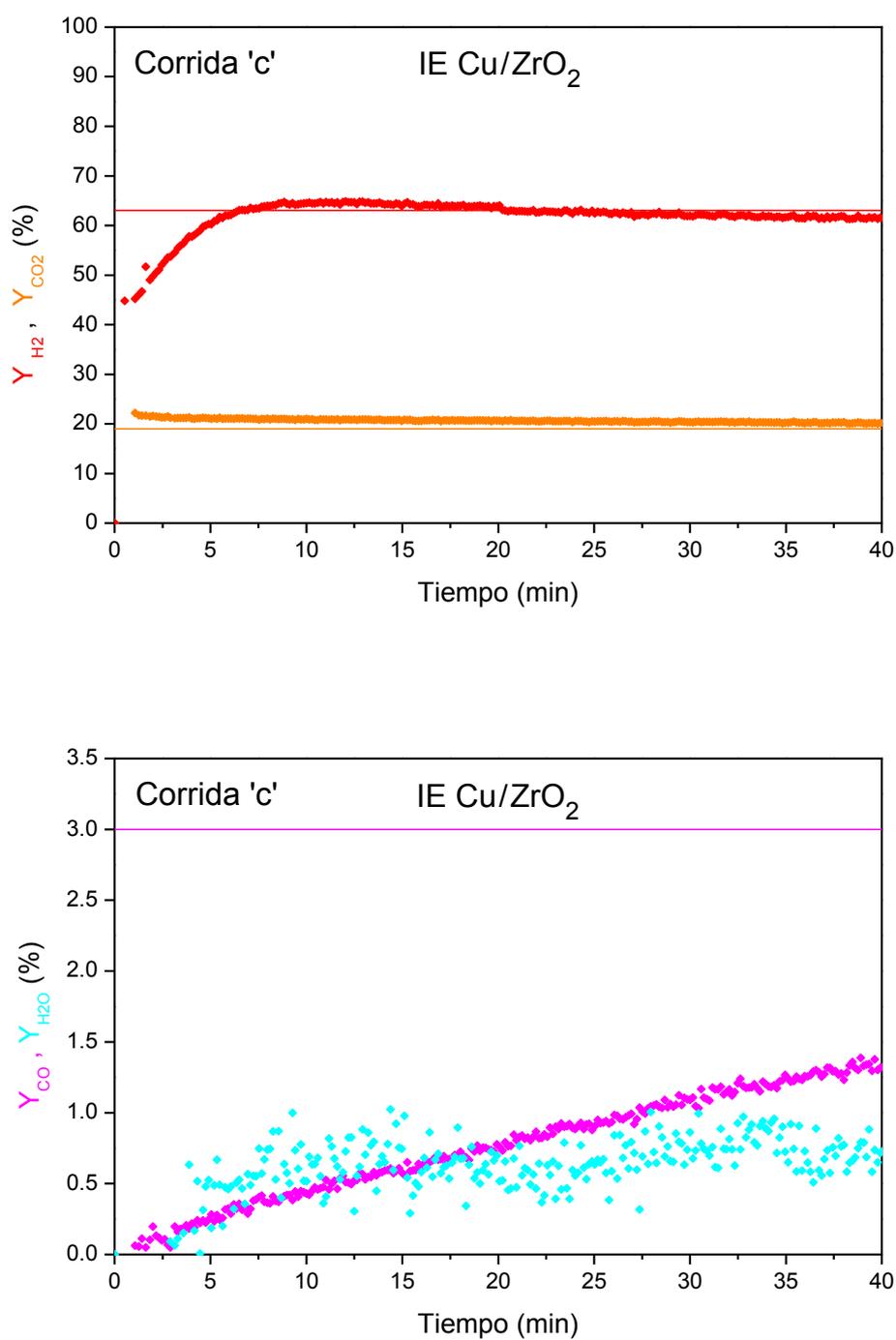
- Cálculo de la pendiente de los moles de deuterio intercambiados (Fig.  $\Delta D$  vs tiempo).
- Cálculo de velocidad:

$$Vel \left[ \frac{\text{mol}_D}{\text{s} \cdot \text{g}_{\text{cat}}} \right] = \text{Pend} \Delta D \left[ \frac{\text{mol}_D}{\text{s}} \right] \cdot \frac{1}{\text{Masa cat} [\text{g}_{\text{cat}}]} \quad (\text{D.4})$$

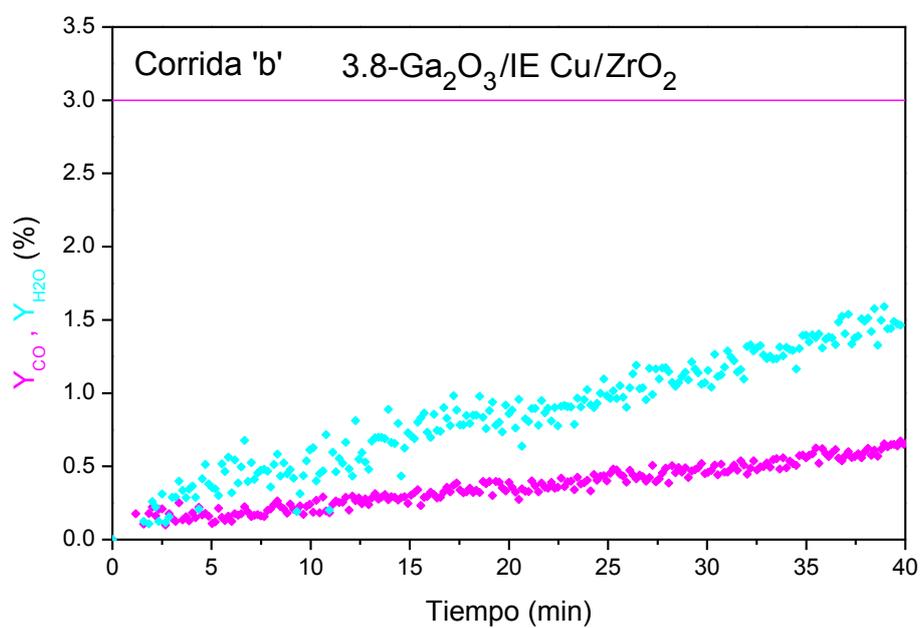
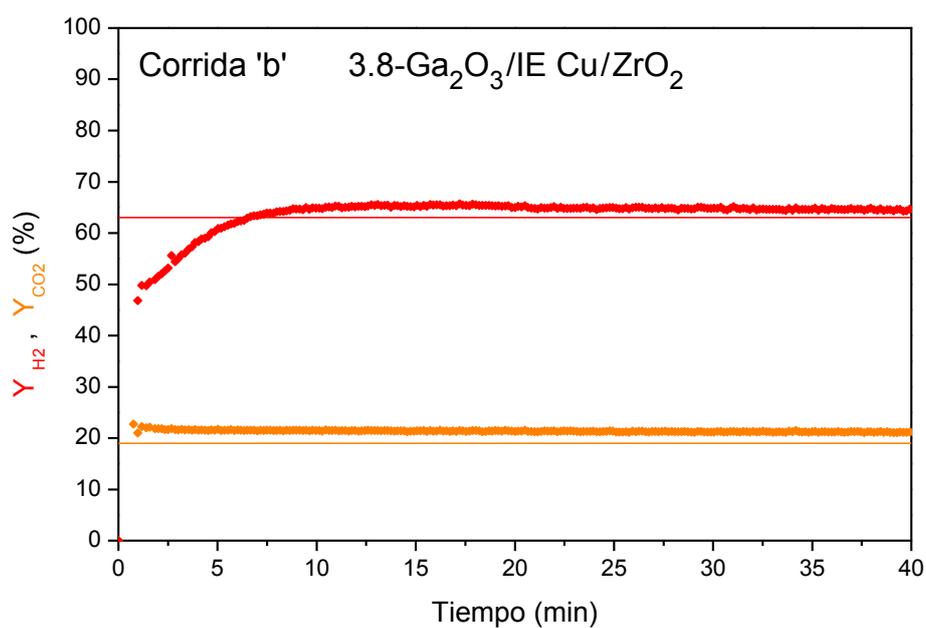
## D.5 Medidas adicionales de RWGS con el microreactor Carberry



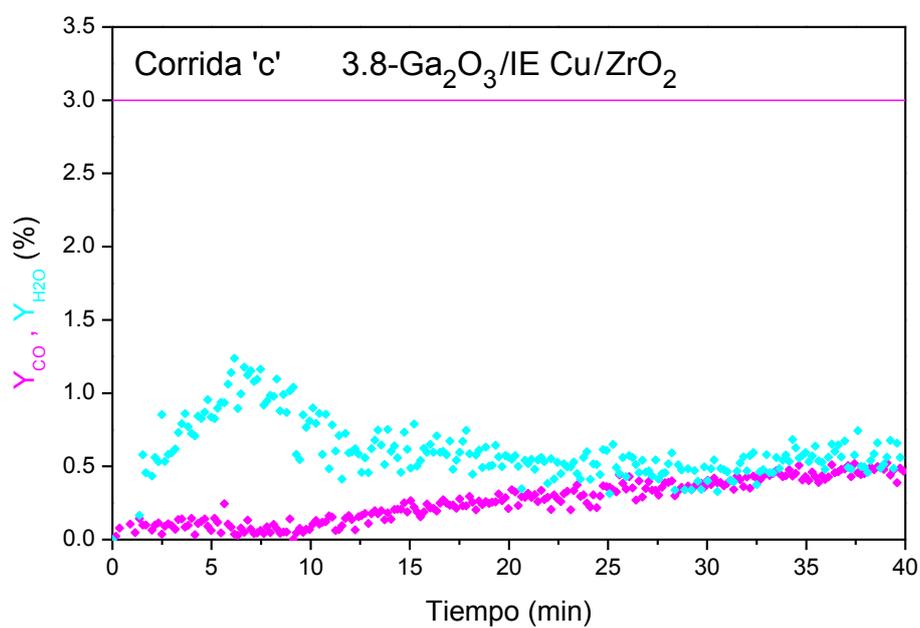
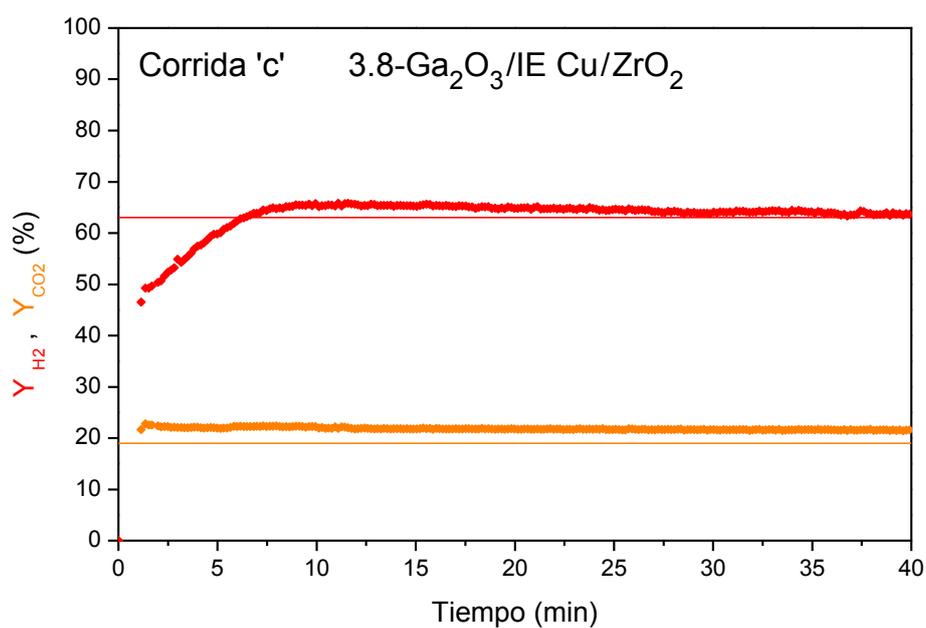
**Figura D.17:** Actividad catalítica en la RWGS para IE Cu/ZrO<sub>2</sub> (mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar = 66/22/12 v/v; corrida 'b') a 0.1 MPa, 498 K: Y<sub>H<sub>2</sub></sub> %, rojo. Y<sub>CO<sub>2</sub></sub> %, naranja. Y<sub>CO</sub> %, magenta. Y<sub>H<sub>2</sub>O</sub> %, celeste. Líneas rectas: Y<sub>xx</sub><sup>eq</sup> % (Ver texto).



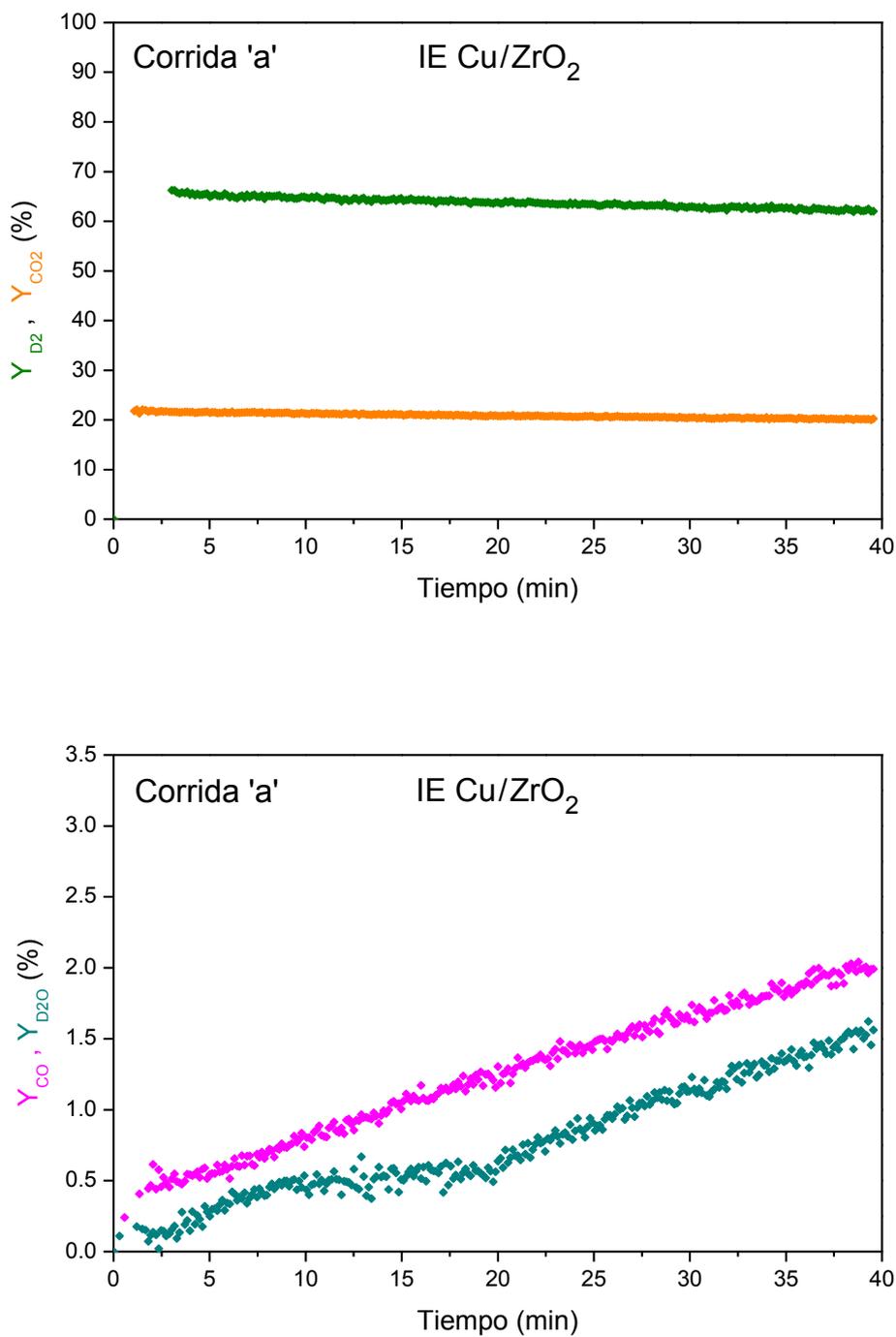
**Figura D.18:** Actividad catalítica en la RWGS para IE Cu/ZrO<sub>2</sub> (mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar = 66/22/12 v/v; corrida 'c') a 0.1 MPa, 498 K: Y<sub>H<sub>2</sub></sub> %, rojo. Y<sub>CO<sub>2</sub></sub> %, naranja. Y<sub>CO</sub> %, magenta. Y<sub>H<sub>2</sub>O</sub> %, celeste. Líneas rectas: Y<sub>xx</sub><sup>eq</sup> % (Ver texto).



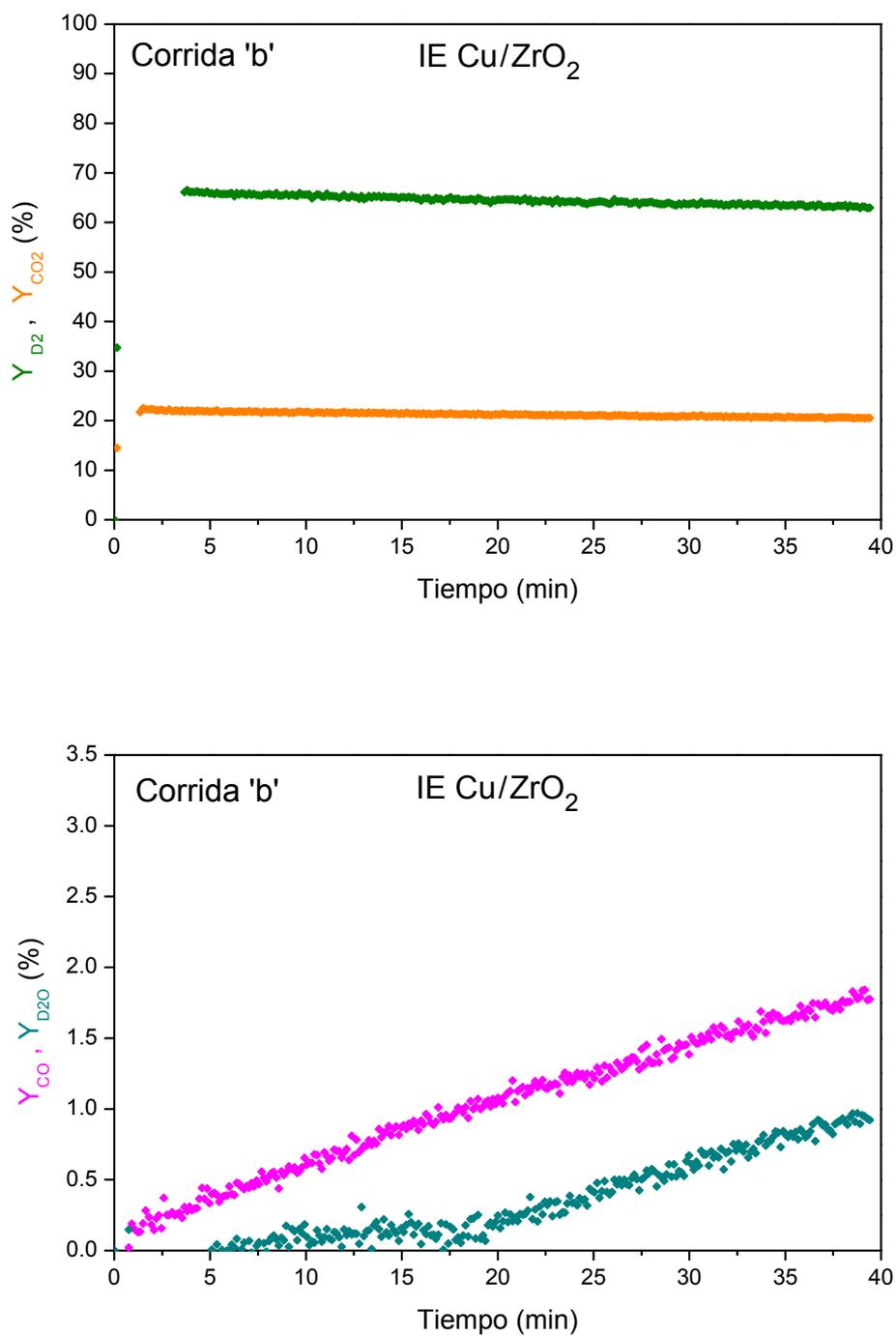
**Figura D.19:** Actividad catalítica de síntesis de metanol para 3,8-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IE Cu/ZrO<sub>2</sub> (mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar = 66/22/12 v/v; corrida 'b') a 0.1 MPa, 498 K: Y<sub>H<sub>2</sub></sub> %, rojo. Y<sub>CO<sub>2</sub></sub> %, naranja. Y<sub>CO</sub> %, magenta. Y<sub>H<sub>2</sub>O</sub> %, celeste. Líneas rectas: Y<sub>xx</sub><sup>eq</sup> % (Ver texto).



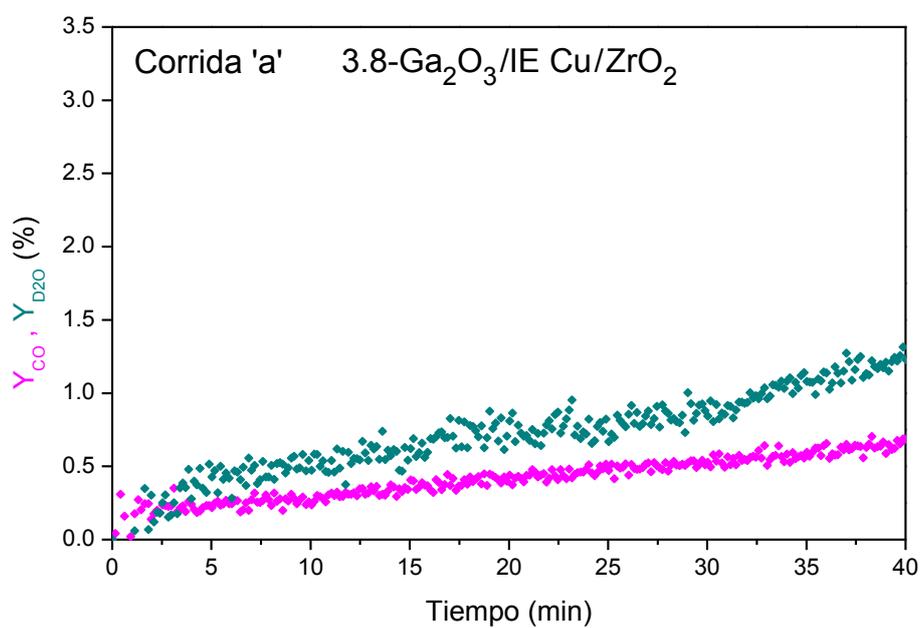
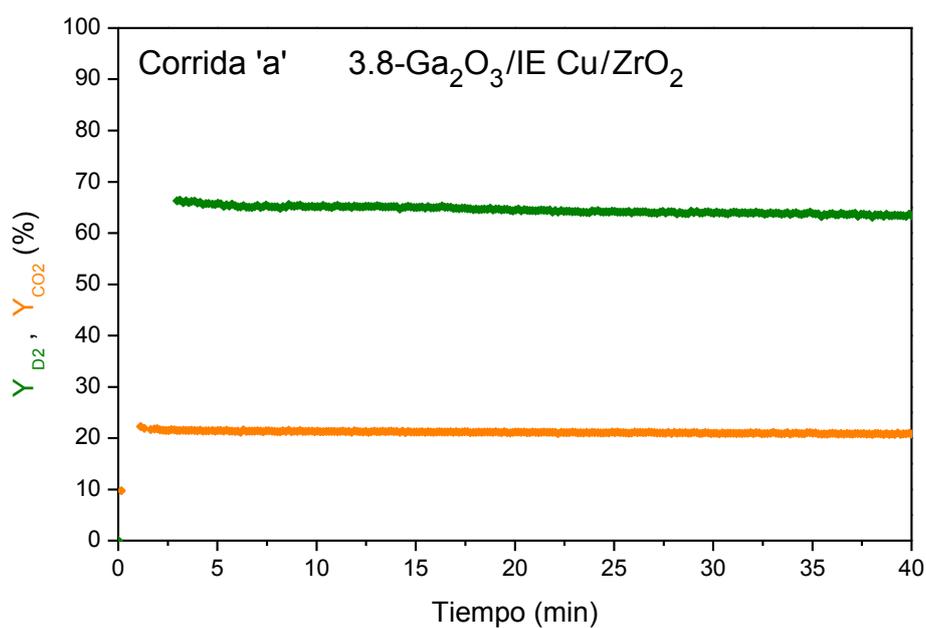
**Figura D.20:** Actividad catalítica de síntesis de metanol para 3,8-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IE Cu/ZrO<sub>2</sub> (mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar = 66/22/12 v/v; corrida 'c') a 0.1 MPa, 498 K: Y<sub>H<sub>2</sub></sub> %, rojo. Y<sub>CO<sub>2</sub></sub> %, naranja. Y<sub>CO</sub> %, magenta. Y<sub>H<sub>2</sub>O</sub> %, celeste. Líneas rectas: Y<sub>xx</sub><sup>eq</sup> % (Ver texto).

**D.6 Medidas de RWGS (efecto isotópico) con el microreactor Carberry**

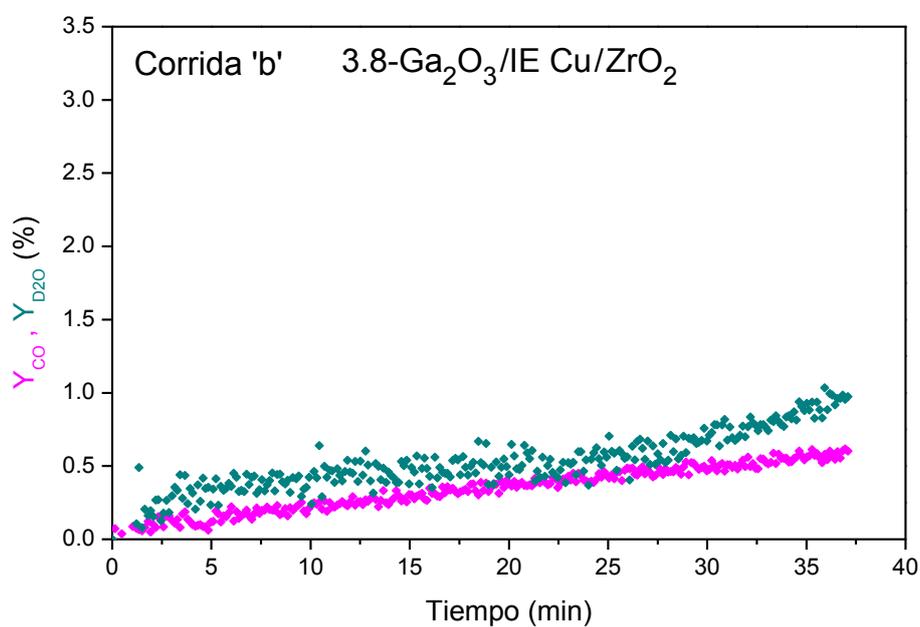
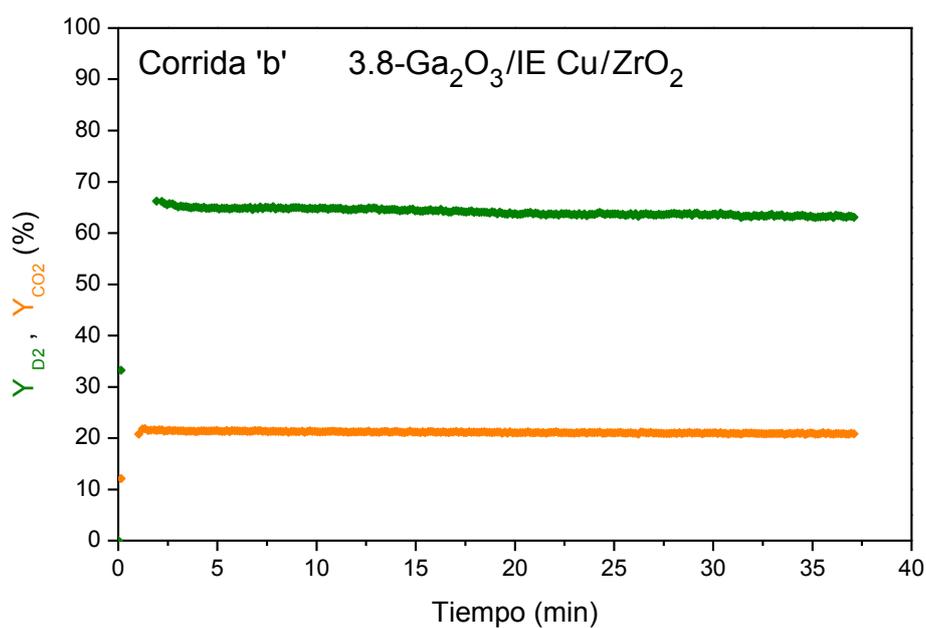
**Figura D.21:** Actividad catalítica en la RWGS para IE Cu/ZrO<sub>2</sub> (mezcla D<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar = 66/22/12 v/v; corrida 'a') a 0.1 MPa, 498 K: Y<sub>D2</sub> %, verde. Y<sub>CO2</sub> %, naranja. Y<sub>CO</sub> %, magenta. Y<sub>D2O</sub> %, celeste oscuro.



**Figura D.22:** Actividad catalítica en la RWGS para IE Cu/ZrO<sub>2</sub> (mezcla D<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar = 66/22/12 v/v; corrida 'b') a 0.1 MPa, 498 K: Y<sub>D2</sub> %, verde. Y<sub>CO2</sub> %, naranja. Y<sub>CO</sub> %, magenta. Y<sub>D2O</sub> %, celeste oscuro.



**Figura D.23:** Actividad catalítica en la RWGS para 3.8-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IE Cu/ZrO<sub>2</sub> (mezcla D<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar = 66/22/12 v/v; corrida 'a') a 0.1 MPa, 498 K: Y<sub>D2</sub> %, verde. Y<sub>CO2</sub> %, naranja. Y<sub>CO</sub> %, magenta. Y<sub>D2O</sub> %, celeste oscuro.



**Figura D.24:** Actividad catalítica en la RWGS para 3.8-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IE Cu/ZrO<sub>2</sub> (mezcla D<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar = 66/22/12 v/v; corrida 'b') a 0.1 MPa, 498 K: Y<sub>D2</sub> %, verde. Y<sub>CO2</sub> %, naranja. Y<sub>CO</sub> %, magenta. Y<sub>D2O</sub> %, celeste oscuro.

## D.7 Cálculos auxiliares del Capítulo VI

### D.7.1 Cálculo del efecto isotópico termodinámico en la RWGS [1]

Dada la reacción:



se pueden expresar las constantes de equilibrio para  $\text{H}_2$  y  $\text{D}_2$  como reactivos en términos de las funciones de partición respectivas:

$$K_H = \frac{Q_{\text{CO}} \cdot Q_{\text{H}_2\text{O}}}{Q_{\text{H}_2} \cdot Q_{\text{CO}_2}} \quad (\text{D.5})$$

$$K_D = \frac{Q_{\text{CO}} \cdot Q_{\text{D}_2\text{O}}}{Q_{\text{D}_2} \cdot Q_{\text{CO}_2}} \quad (\text{D.6})$$

La relación de constantes de equilibrio es:

$$\frac{K_D}{K_H} = \frac{Q_{\text{D}_2\text{O}}}{Q_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{Q_{\text{H}_2}}{Q_{\text{D}_2}} \quad (\text{D.7})$$

Con el cociente de funciones de partición cada cociente puede expresarse como:

$$\frac{Q_D}{Q_H} = \left[ \frac{M_D}{M_H} \right] \cdot \left[ \frac{(I_A I_B I_C)_D}{(I_A I_B I_C)_H} \right] \cdot \left[ \prod_i^6 \frac{[1 - \exp(-h\nu_{i(H)})/kT]}{[1 - \exp(-h\nu_{i(D)})/kT]} \right] \cdot \left[ \exp\left(\frac{E_{0(H)} - E_{0(D)}}{RT}\right) \right] \quad (\text{D.8})$$

siendo  $M$  los pesos moleculares,  $I$  los momentos de inercia,  $\nu$  las frecuencias fundamentales,  $E_0$  las energías de punto cero,  $h$  la constante de Planck y  $k$  la constante de Boltzmann.

Dado que en la ecuación D.8 el cuarto corchete es el más importante se puede calcular directamente la relación entre las constantes de equilibrio como:

$$\frac{K_D}{K_H} = \exp\left(\frac{(E_{0(\text{H}_2\text{O})} - E_{0(\text{D}_2\text{O})}) + (E_{0(\text{D}_2)} - E_{0(\text{H}_2)})}{RT}\right) \quad (\text{D.9})$$

Con las diferencias de energía de punto cero, iguales a 1.8 kcal/mol y 3.56 kcal/mol para  $\text{H}_2/\text{D}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  respectivamente, se obtiene a 498 K un efecto isotópico termodinámico  $K_D/K_H = 5.92$ .

### D.7.2 Cálculo del efecto isotópico cinético en la RWGS [1]

Dada la reacción:



Por la teoría de la velocidad de reacción absoluta, la velocidad de una reacción es proporcional la constante de equilibrio de activación ( $K^\#$ ):

$$K^\# = \frac{Q^\#}{Q_R} \quad (\text{D.10})$$

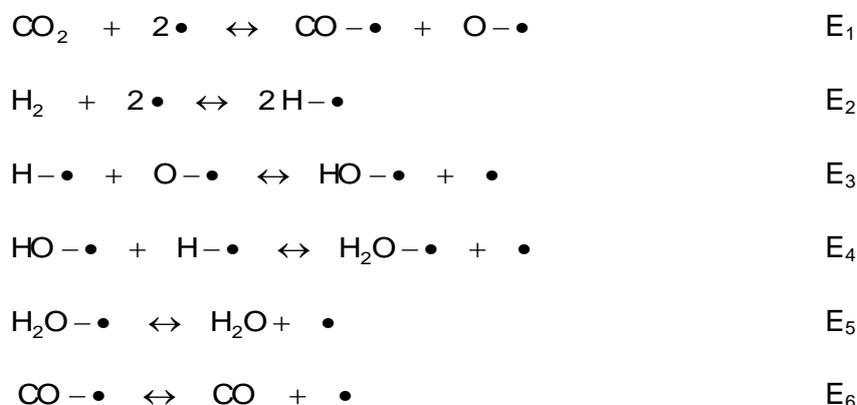
con  $Q_R$  y  $Q^\#$  representando las funciones de partición de los reactivos adsorbidos y del estado activado respectivamente. Considerando como reactivo común al dióxido de carbono, entonces:

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{Q_H^\#}{Q_{R-H_2}} \frac{Q_{R-D_2}}{Q_D^\#} = \exp\left(\frac{(E_{0(D)}^\# - E_{0(H)}^\#) + (E_{0(H_2)} - E_{0(D_2)})}{RT}\right) \quad (\text{D.11})$$

Con las diferencias de energía de punto cero, iguales a 1.4 kcal/mol y 1.8 kcal/mol para el estado activado y cada uno de los reactivos considerados, respectivamente, se obtiene  $k_H/k_D = 1.5$  a 498 K.

### D.7.3 Cálculo de velocidad de reacción de la RWGS con el formalismo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)

*Mecanismo disociativo propuesto para la RWGS en cobre (•):*



Modelo 1: La adsorción disociativa de CO<sub>2</sub> (E<sub>1</sub>) es la etapa limitante (*rds*) de la velocidad de reacción (mecanismo disociativo).

Planteando las demás etapas en equilibrio termodinámico resulta:

$$K_2 = \frac{[H-\bullet]^2}{p_{H_2} [\bullet]^2} \quad (D.12)$$

$$K_3 = \frac{[HO-\bullet][\bullet]}{[H-\bullet][O-\bullet]} \quad (D.13)$$

$$K_4 = \frac{[H_2O-\bullet][\bullet]}{[HO-\bullet][H-\bullet]} \quad (D.14)$$

$$K_5 = \frac{p_{H_2O} [\bullet]}{[H_2O-\bullet]} \quad (D.15)$$

$$K_6 = \frac{p_{CO} [\bullet]}{[CO-\bullet]} \quad (D.16)$$

con K<sub>i</sub>: constante de equilibrio, p<sub>i</sub>: presión parcial y [x]: concentración superficial.

Realizando un balance de sitios totales en cobre:

$$[\bullet]_{Tot} = [\bullet] + [O-\bullet] + [CO-\bullet] + [H-\bullet] + [HO-\bullet] + [H_2O-\bullet] \quad (D.17)$$

$$[\bullet]_{Tot} = [\bullet] + \frac{1}{K_2 K_3 K_4 K_5} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} [\bullet] + \frac{p_{CO}}{K_6} [\bullet] + K_2^{0.5} p_{H_2}^{0.5} [\bullet] + \frac{1}{K_2^{0.5} K_4 K_5} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}^{0.5}} [\bullet] + \frac{p_{H_2O}}{K_5} [\bullet] \quad (D.18)$$

Para la reacción elemental E1 (etapa 1) como *rds*:

$$r_1 = k_1 p_{CO_2} [\bullet]^2 - k_{-1} [CO-\bullet][O-\bullet] \quad (D.19)$$

$$r_1 = \frac{k_1 p_{CO_2} [\bullet]_{Tot}^2 \left( 1 - \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{p_{CO_2} p_{H_2} K_{RWGS}} \right)}{\left( 1 + \frac{1}{K_2 K_3 K_4 K_5} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} + \frac{p_{CO}}{K_6} + K_2^{0.5} p_{H_2}^{0.5} + \frac{1}{K_2^{0.5} K_4 K_5} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}^{0.5}} + \frac{p_{H_2O}}{K_5} \right)^2} \quad (D.20)$$

- [1] A. Ozaki, "Isotopic Studies of Heterogeneous Catalysis", Academic Press, New York, 1977.