



Caracterización de la cinética intrínseca de la hidrogenación de CO₂ a metanol mediante estudio transitorio con isótopos (SSITKA)

Gómez, Daviel.*, Candia, Claudio., Jiménez, Romel., Karelovic, Alejandro.

*Departamento de Ingeniería Química / Laboratorio de Carbono y Catálisis, Universidad de Concepción, Facultad de Ingeniería, Calle Edmundo Larenas, 219, Código Postal 4030000, Concepción, Bío Bío, Chile. *E-mail: dgomez@udec.cl*

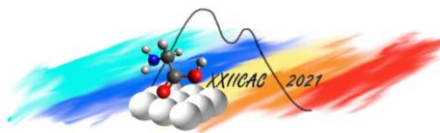
Palabras Claves: Síntesis de metanol, Cobre, Zinc, SSITKA, RWGS

Resumen

Las reacciones de hidrogenación de CO₂ a intermediarios químicos y portadores energéticos son de suma importancia en la actualidad para los objetivos energéticos y medioambientales. Los catalizadores de Cu promovidos con Zn son los más usados, sin embargo, poco se conoce sobre el efecto del Zn en los sitios activos para la formación de metanol y CO. Se utilizó una combinación de experimentos cinéticos y análisis de la transición isotópica en estado estacionario (SSITKA), a 220-280 °C, 3.3 bar y H₂/CO₂=6. En el catalizador promovido se observó un incremento de la producción de metanol y CO producto a la presencia un gran número de nuevos sitios activos. Además, se detectó una posible segunda vía de formación de CO en el catalizador de CuZn a partir de un intermedio en común con el metanol. Se comprobó que solo una pequeña fracción de los átomos de Cu en la superficie (<0.07%) son realmente sitios activos en la hidrogenación de CO₂. Finalmente, los resultados indican que las E_{app} para la síntesis de metanol y CO calculadas por el método convencional sobre Cu y CuZn, están significativamente sobreestimadas debido al aumento de los intermediarios superficiales con la temperatura en el rango de 220-280 °C.

Abstract

CO₂ hydrogenation reactions to chemical intermediates and energy carriers are of paramount importance today for energy and environmental objectives. The Zn promoted Cu catalysts are the most used, however, little is known about the effect of Zn on the active sites for methanol and CO formation. A combination of kinetic experiments and steady state isotopic transition analysis (SSITKA) was used at 220-280 °C, 3.3 bar and H₂/CO₂ = 6. In the promoted catalyst, an increase in the production of methanol and CO product was observed in the presence of a large number of new active sites. Furthermore, a possible second CO formation pathway was detected in the CuZn catalyst from an intermediate in common with methanol. It was found that only a small fraction of the Cu atoms on the surface (<0.07%) are actually active sites in the hydrogenation of CO₂. Finally, the results indicate that the E_{app} for the synthesis of methanol and CO, calculated using the conventional method on Cu and CuZn, is significantly overestimated due to the increase of the surface intermediates with temperature in the range of 220-280 °C.



Introducción

El metanol es uno de los productos químicos más valiosos que se puede obtener de la hidrogenación de CO_2 a través del concepto “Power to Fuel”. Además, es considerado un producto químico líquido eficaz para el almacenamiento de H_2 , siendo más fácil de manejar que los materiales sólidos o gaseosos. Las moléculas como el metano, etanol, amoníaco y metanol, además de ser utilizadas como combustibles, también son sustancias químicas básicas para la industria química (*commodities*), por lo que estaría disponible una interfaz con gran flexibilidad entre el sector energético y el industrial.

La producción de metanol renovable se basa en la extracción de CO_2 de los emisores industriales, lo que les permite reducir sus emisiones mientras avanzan hacia la neutralidad de carbono. En el 2021 el consumo global de metanol ascendió a cerca de 110 millones de toneladas al año, con un crecimiento de 5.2% en los últimos 5 años. Los desafíos actuales en la hidrogenación de CO_2 a metanol residen en la búsqueda de catalizadores que sean capaces de aumentar la velocidad de reacción a bajas temperaturas y presiones, y mejorar la selectividad hacia el metanol [1]. SSITKA es una técnica que entrega información valiosa sobre la superficie del catalizador y los mecanismos de reacción en condiciones realistas de estado estacionario para un diseño óptimo de catalizadores y reactores [2]. Por tanto, se plantea como objetivo de este trabajo, estudiar y cuantificar a un nivel cercano al molecular, los parámetros cinéticos de la hidrogenación de CO_2 sobre catalizadores de Cu y promovido con Zn, asistido por SSITKA, para una mejor comprensión del efecto de Zn sobre Cu en esta reacción.

Experimental

Preparación de catalizadores

Los catalizadores (Cu/SiO_2 y CuZn/SiO_2) se prepararon mediante el método de impregnación húmeda incipiente modificado con trietanolamina (TEA). El soporte utilizado fue SiO_2 con tamaño de partícula entre 180 y 350 μm . Se agregaron las cantidades requeridas de las sales para obtener una carga de Cu de 10% wt constante, y una relación molar $\text{Zn}/(\text{Cu}+\text{Zn})$ de 0.2, para estudiar el efecto del promotor. Se utilizó TEA como un aditivo previamente mostrado en una relación molar de 1:2 (Cu:TEA) [3]. Las muestras impregnadas se secaron a 120 $^\circ\text{C}$ por 48 h y luego fueron calcinadas a 275 $^\circ\text{C}$ (velocidad de calentamiento 5 $^\circ\text{C min}^{-1}$) bajo aire estático durante 1 h hasta eliminar los residuos de los nitratos. Estas muestras se trataron en H_2 que fluye (1.67 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}\text{s}^{-1}$) a 400 $^\circ\text{C}$ (5 $^\circ\text{C min}^{-1}$) durante 3 h y luego en N_2 que fluye (1.67 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}\text{s}^{-1}$) a temperatura ambiente durante 1 h para pasivarlos antes de la exposición al aire ambiente y utilizarlos en mediciones de cinética.

Caracterización y medición de actividad de los catalizadores

Los análisis TEM se realizaron utilizando un equipo JEOL/JEM-1200 EX II. La hidrogenación catalítica de CO_2 se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo en operación diferencial. Inicialmente, antes de suministrar los reactantes, ~0.2 g del catalizador se redujo in situ a 300 $^\circ\text{C}$ (5 $^\circ\text{C min}^{-1}$) durante 1 h bajo flujo de H_2 (30 ml min^{-1}). La reacción se desarrolló a 220-280 $^\circ\text{C}$, 3.3 bar y $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 6$ (20 ml min^{-1}). Los reactivos y productos de la reacción se analizaron en línea con un cromatógrafo de gases (GC-SRI8610C) equipado con TCD y FID provisto de un metanizador.

Análisis cinético transitorio isotópico en estado estacionario

Los experimentos SSITKA se desarrollaron a similares condiciones de reacción que las descritas en la sección anterior, donde solo se disminuyó la longitud del reactor para reducir el volumen muerto interno. La mezcla de gas reactivo estaba compuesta por Ar(trazador)/He(diluyente)/ $^{12}\text{CO}_2/\text{H}_2$ o He/ $^{13}\text{CO}_2/\text{H}_2$, a presión constante de 3.3 bar. Durante el cambio isotópico, el efluente gaseoso fue monitoreado por un espectrómetro de masa (Omnistar GSD 320). Para obtener los tiempos medios reales de residencia en la superficie (τ^0) de los intermedios que conducen a metanol y CO , se llevaron a cabo experimentos de velocidad espacial variando flujo de alimentación de 10 a 25 ml min^{-1} , manteniendo la razón $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 6$ para excluir los efectos de retención y readsorción de gas.

Resultados y discusión

La **Figura 1** muestra micrografías de catalizadores de Cu y CuZn soportados en SiO₂ y sus respectivas distribuciones de tamaño de nanopartículas de Cu. El uso de TEA, efectivamente, contribuyó a la formación de pequeñas nanopartículas de Cu, aunque con diferencias en la distribución y el tamaño medio de nanopartículas entre ambos catalizadores. Se conoce que el Zn, además de promover la reacción de hidrogenación de CO₂, tiene función de estabilizador, estimulando el aumento de la dispersión de Cu en superficie (34% para CuZn y 17% para Cu), explicándose así la diferencia en el tamaño de nanopartículas entre catalizadores. Se utilizó SiO₂ como soporte inerte, para facilitar el estudio cinético sobre Cu y su promotor Zn, evitando el efecto de soportes activos como Al₂O₃, Ga₂O₃ y TiO₂.

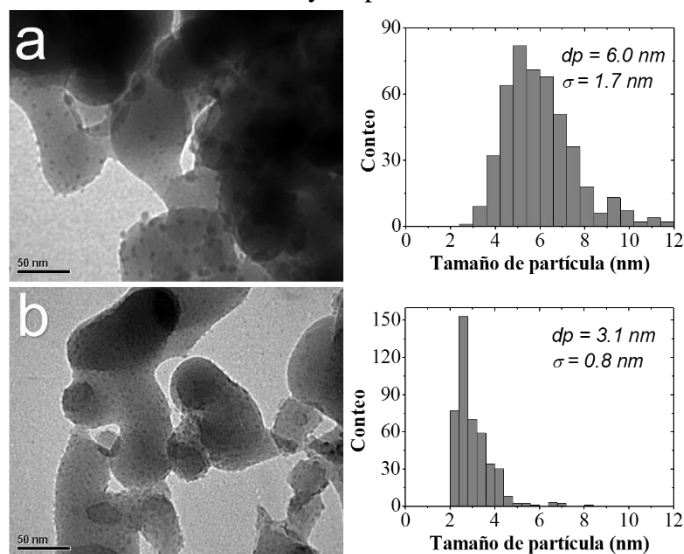


Figura 1: Imágenes TEM y su correspondiente distribución de tamaño de partículas de (a) Cu/SiO₂ y (b) CuZn/SiO₂.

Se observa que la energía de activación aparente (E_{app}) para el CO aumenta ligeramente en presencia del promotor Zn. Para la formación de metanol sobre CuZn, la E_{app} resultó 53 kJ mol⁻¹ aproximadamente, mientras que para la reacción RWGS es casi el doble (103 kJ mol⁻¹). La E_{app} calculada para la RWGS en el catalizador de Cu fue de 84 kJ mol⁻¹. Estas barreras energéticas concuerdan con lo reportado en literatura.

En la **Figura 2b** se muestra las respuestas de espectrometría de masas normalizadas de los gases en el efluente luego del cambio a tiempo cero desde Ar/He/¹²CO₂/H₂ a He/¹³CO₂/H₂ a 260 °C sobre un catalizador de CuZn. La desaparición del gas trazador (Ar) indicó un tiempo de retención gaseosa de

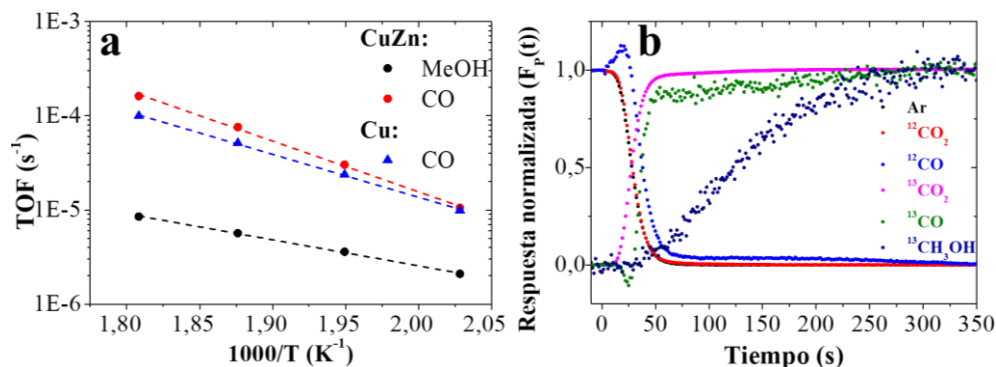
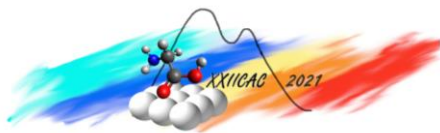


Figura 2: (a) Gráfico de Arrhenius para la formación de metanol y CO sobre catalizadores Cu y CuZn (3.3 bar, H₂/CO₂=6 y 20 ml min⁻¹). (b) Respuesta normalizada de reactantes y productos después del cambio isotópico (catalizador CuZn a 260 °C).



aproximadamente 30 s. El efecto cromatográfico debido a la readsorción del $^{12}\text{CO}_2$ en el lecho catalítico y en las paredes del reactor fue menor a 1 s, lo que indica una interacción débil entre el reactante y el medio. Las señales se normalizaron según la ecuación,

$$F_P(t) = r_P(t)/r_P \quad (2)$$

donde $r_P(t)$ es la velocidad de formación del producto P en el estado transitorio y r_P es la velocidad de formación del producto P en estado estacionario.

El intercepto de las señales normalizadas ($^{12}\text{CO}_2$ con $^{13}\text{CO}_2$; ^{12}CO con ^{13}CO) en 0.5, demuestra que el sistema continuó operando en estado estacionario luego del cambio isotópico, lo que indica que no se alteró el estado estacionario de los intermediarios de reacción en superficie. La concentración de $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ aumentó más lentamente que la de ^{13}CO , indicando una ruta de reacción más lenta para la formación del metanol que para el CO.

Los dos productos etiquetados (^{13}CO y $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$) aparecieron más lentamente que el $^{13}\text{CO}_2$, lo que sugiere que los intermediarios que se equilibran con el CO_2 no están involucrados en el paso cinéticamente relevante del mecanismo de formación de metanol o CO. El tiempo medio de residencia en superficie (τ) de intermediarios que conducen a un producto se determinó experimentalmente como,

$$\tau_P = \int_0^\infty F_P(t) dt \quad (3)$$

Tabla 1: Parámetros cinéticos extraídos de SSITKA.

T (°C)	Cat.	τ^0 (s)		TOF ^{ITK} (s ⁻¹)	
		MeOH	CO	MeOH	CO
280	Cu	-	0.15	-	6.67
	CuZn	38.2	2.65	0.012	0.21
260	Cu	-	0.18	-	5.56
	CuZn	41.3	3.30	0.012	0.16
240	Cu	-	0.18	-	5.56
	CuZn	56.0	4.38	0.011	0.09
220	Cu	-	0.23	-	4.35
	CuZn	66.3	8.24	0.010	0.04

Este τ incluye el tiempo de residencia real de los intermediarios que conducen a productos, la retención gaseosa y la readsorción de productos. El efecto de la retención gaseosa fue corregido alimentando Ar. La readsorción interpartícula de producto se corrigió variando el tiempo de contacto entre los reactivos y el catalizador, y extrapolando a valor de tiempo de contacto 0 se obtuvo τ^0 . Por tanto, los valores de τ deben considerarse límites superiores para la reacción.

En los estudios SSITKA normalmente se supone que los catalizadores tienen una superficie homogénea, adsorción irreversible de reactantes y una reacción de pseudo-primer orden e irreversible, para la formación de metanol y la RWGS. Considerando lo anterior, los moles de intermediarios en superficie que conducen a un producto (N_P), la cobertura de sitios activos (θ_{P_i}) y la TOF^{ITK}_{P_i} se calcularon para cada producto según,

$$N_P = \tau_P r_P \quad (4)$$

$$\theta_{P_i} = N_{P_i} / (N_{P_1} + N_{P_2}) = N_{P_i} / N_{\text{Total}} \quad (5)$$

$$\text{TOF}_{P_i}^{\text{ITK}} = k_i = 1/\tau_i^0 \quad (6)$$

donde k_i es una medida de la actividad específica de los sitios activos.

En los resultados mostrados en la **Tabla 1**, está claro que el τ^0 de CO fue siempre menor para Cu que para CuZn, por tanto, se traduce en k o $1/\tau^0$ mayor, que implica una disminución en la velocidad intrínseca del sitio de formación de CO de catalizadores de CuZn. Mientras que en CuZn el tiempo de residencia de los intermediarios ya corregido fue significativamente menor para CO que para metanol a todas las temperaturas, lo que concuerda con una ruta de formación de metanol lenta.

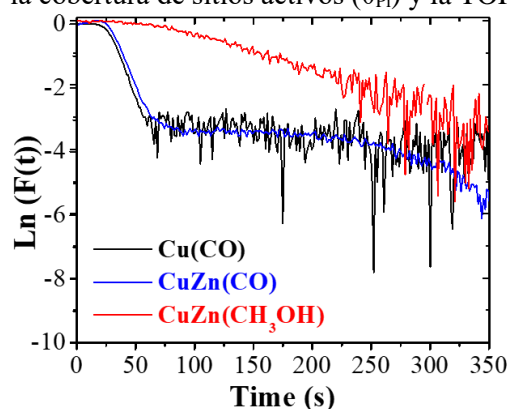


Figura 3: Respuestas transitorias semilogarítmicas de $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ y ^{13}CO sobre Cu y CuZn.

La **Figura 3** contiene la respuesta transitoria semilogarítmica de los productos para la formación de metanol y CO. En CuZn, la formación de metanol mostró una única ruta reactiva con una velocidad de formación lenta, mientras que la formación de CO reveló la presencia de dos vías diferentes, caracterizadas por diferentes velocidades de reacción. Esto sugiere la presencia de dos grupos de intermediarios de CO con diferente reactividad, posiblemente asociado con dos reacciones que se desarrollan en el mismo tipo de sitio, por tanto, una vía de formación

de CO lateral más lenta derivada de la vía de formación de metanol, además de la vía de formación de CO principal. Podría deberse a que el intermediario formiato se acumula en la superficie producto a la barrera de alta energía de la hidrogenación de formiato, generando una alta disponibilidad de formiato para participar simultáneamente en las dos vías paralelas. La integración de la curva transitoria mostró que aproximadamente el 60% de los intermedios que forman CO reaccionan en la vía rápida, mientras que el resto lo hace a través de la vía más lenta. Por otro lado, la respuesta transitoria en el catalizador de Cu revela una velocidad única de formación de CO, similar a la observada en CuZn (vía rápida).

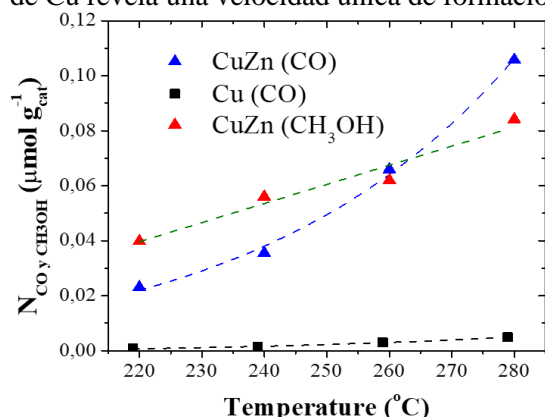


Figura 5: Concentración de intermediarios superficiales de (a) metanol y (b) CO en función de la temperatura.

intermediarios de CO a 280 °C); dado que TOF asume que todos los átomos de Cu en la superficie son sitios activos, se subestima la velocidad intrínseca de los sitios activos. Este resultado es consistente con los órdenes de magnitud previamente reportados para otras reacciones estudiadas en SSITKA [4]. Resultados anteriores sugieren que las configuraciones del sitio activo (Cu decorados con átomos de Zn) representan solo una pequeña fracción de la superficie del catalizador [5]. Esto no significa que el resto de la superficie metálica esté completamente inactiva, porque puede estar jugando el papel de

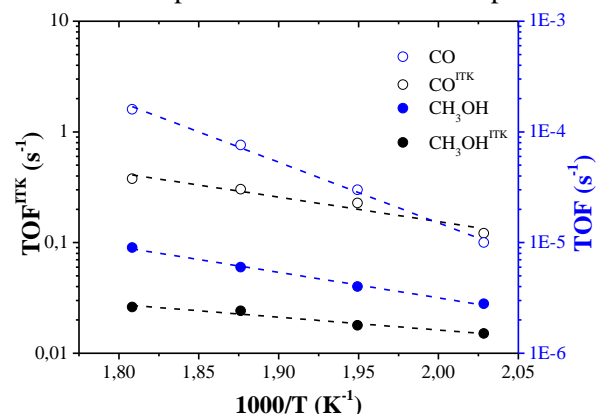


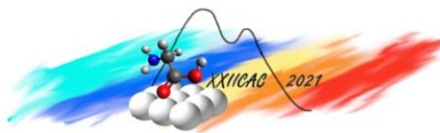
Figura 4: Gráficos de Arrhenius para metanol y CO determinados por SSITKA y por medición de actividad catalítica convencional sobre CuZn.

para Cu promovido por Zn. Se puede ver que en el catalizador de CuZn, al comparar las pendientes de las curvas, las E_{app} calculadas a partir de SSITKA fueron mucho más bajas que las E_{app} calculadas a partir de la velocidad global de formación de metanol y CO (disminuyó de 53 a 22 kJ mol⁻¹ y de 108 a 42 kJ mol⁻¹, respectivamente). Lo mismo sucedió con la E_{app} para la formación de CO en el catalizador de Cu; de 87 a 15 kJ mol⁻¹. La razón principal es que cuando E_{app} se calcula a partir de la velocidad general, se asume que la cantidad de intermediarios superficiales no cambia con la temperatura. Pero como se encontró aquí que este no era el caso, la E_{app} calculada a partir de la velocidad general está sobreestimada, ya que N_p también aumentó con la temperatura tanto para el metanol como para el CO (**Figura 4**). Resultados anteriores mostraron que la velocidad de síntesis de RWGS y metanol, así como

La concentración de intermediarios activos para cada producto (calculada por SSITKA) en función de la temperatura se muestra en la **Figura 4**. El catalizador de Cu promovido por Zn mostró la concentración más alta de intermediarios activos para la formación de CO a todas las temperaturas de operación. Esto prueba que la presencia del promotor modifica la naturaleza de los sitios activos y genera nuevos sitios donde los intermedios activos se adsorben para la formación de CO y metanol.

Los valores de cobertura calculados por la técnica SSITKA (ec. 5) demuestran que solo una pequeña fracción de los átomos de Cu de la superficie son realmente sitios activos para la hidrogenación de CO₂ (0.03% de intermediarios de metanol y 0.04% de intermediarios de CO a 280 °C); dado que TOF asume que todos los átomos de Cu en la superficie son sitios activos, se subestima la velocidad intrínseca de los sitios activos. Este resultado es consistente con los órdenes de magnitud previamente reportados para otras reacciones estudiadas en SSITKA [4]. Resultados anteriores sugieren que las configuraciones del sitio activo (Cu decorados con átomos de Zn) representan solo una pequeña fracción de la superficie del catalizador [5]. Esto no significa que el resto de la superficie metálica esté completamente inactiva, porque puede estar jugando el papel de almacenar especies intermediarias, solo que no tiene las condiciones energéticas y/o estructurales para seguir avanzando la reacción [5]. Por lo tanto, el valor de cobertura calculado aquí cuantifica solo los sitios que están directamente involucrados en la reacción. El TOF^{ITK} es uno de los parámetros más importantes que se puede calcular, ya que permite cuantificar la velocidad intrínseca de los sitios activos durante la reacción, y no una aproximación al TOF de toda la superficie (activa y no activa), tomando valores directos de la transformación de intermedios en superficie en tiempo real sin perturbar el estado estacionario.

La **Figura 5** muestra las gráficas de Arrhenius para $1/\tau_i^0$ ($TOF^{ITK}_i = k_i = 1/\tau_i^0$) de metanol y CO



sus energías de activación aparentes, no dependen del tamaño de las partículas de Cu, por tanto, la diferencia en el tamaño medio de las partículas de Cu no puede explicar la discrepancia observada en la E_{app} entre los catalizadores y podría atribuirse a la presencia del promotor Zn en el catalizador de Cu. El parámetro k_i o $1/\tau_i^0$ está estrechamente relacionado con el TOF intrínseco de un sitio, aunque probablemente contiene cierta dependencia de la concentración de hidrógeno en la superficie [4]. Sin embargo, cuando TOF^{TK} está disponible en estado estacionario, generalmente es una mejor aproximación de la actividad real del sitio que el TOF convencional calculado en base al metal expuesto a la superficie.

En resumen, con SSITKA fue posible cuantificar la concentración, la cobertura y el tiempo de residencia de los intermediarios reactivos para la formación de metanol y CO en la superficie de los catalizadores. Además, hasta ahora, no existe información en literatura sobre estudios con isótopos (^{12}C - ^{13}C) en estado estacionario para la hidrogenación de CO_2 a metanol en catalizadores a base de cobre.

Conclusiones

El efecto de la promoción de Zn sobre el Cu para la hidrogenación de CO_2 se estudió mediante la técnica SSITKA. Se tuvo en cuenta el efecto de la readsorción del producto para obtener los parámetros fundamentales relacionados con la actividad intrínseca de los sitios activos y la cantidad de intermediarios superficiales que conducen a cada producto. El estudio de isótopos permitió dilucidar que el Zn promovió la reacción al generar nuevos sitios activos tanto para la formación de CO como de metanol, pero al mismo tiempo redujo la reactividad intrínseca de los sitios productores de CO, por lo tanto, el alto rendimiento a CO, que fue similar a Cu/SiO₂, se logró mediante la aparición de una gran cantidad de nuevos sitios. Además, se detectó una posible segunda vía de formación de CO en el catalizador de CuZn, que podría surgir de un intermediario en común con la formación de metanol. Con los valores de cobertura calculados por SSITKA se encontró que solo una pequeña fracción de los átomos de Cu en la superficie (<0.07%) son realmente sitios activos en la hidrogenación de CO_2 , por tanto, cualquier estimación de TOF que considere todos los átomos de Cu en la superficie como sitios activos no será más que una subestimación de la verdadera reactividad de los sitios activos. Los resultados indican que las E_{app} para la síntesis de metanol y CO calculadas a partir de la velocidad general de formación de Cu y CuZn, están significativamente sobrestimadas debido al aumento de los intermediarios superficiales con la temperatura en el rango de 220-280 ° C.

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento de ANID-Chile, proyecto FONDECYT 1190178. D.G. agradece a ANID-Chile, Beca de Doc.Nac./2019-21190800.

Referencias

- [1] W. Wang, S. Wang, X. Ma, and J. Gong, "Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 7, pp. 3703–3727, Jun. 2011, doi: 10.1039/c1cs15008a.
- [2] C. Ledesma, J. Yang, D. Chen, and A. Holmen, "Recent Approaches in Mechanistic and Kinetic Studies of Catalytic Reactions Using SSITKA Technique," *ACS Catal.*, vol. 4, no. 12, pp. 4527–4547, Dec. 2014, doi: 10.1021/cs501264f.
- [3] S. L. Soled *et al.*, "Supported Metal Catalysts: Some Interesting New Leads In An Old Field," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 162, pp. 103–110, Jan. 2006, doi: 10.1016/S0167-2991(06)80896-7.
- [4] S. Vada, B. Chen, and J. G. Goodwin, "Isotopic Transient Study of La Promotion of Co/Al₂O₃ or CO Hydrogenation," *J. Catal.*, vol. 153, no. 2, pp. 224–231, May 1995, doi: 10.1006/JCAT.1995.1125.
- [5] M. Behrens *et al.*, "The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ industrial catalysts," *Science (80-.)*, vol. 336, no. 6083, pp. 893–897, May 2012, doi: 10.1126/science.1219831.