



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



Estudio del efecto promotor de Zr y Ga sobre catalizadores de cobre en la hidrogenación de CO₂ para la síntesis de metanol

POR

Ignacio Alfonso Tauler Mardones

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

Profesor Guía
Dr. Alejandro Karelovic Burotto

Profesora Comisión
Dra. Tatiana Bustamante Betancur

Marzo 2025
Concepción (Chile)
©2025 Ignacio Alfonso Tauler Mardones

©2025 Ignacio Alfonso Tauler Mardones

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

Agradecimientos

Quiero empezar agradeciendo a cada una de las personas que aportó un grano de arena a formarme como persona y como estudiante, tanto a compañeros del colegio que mantengo como amigos hasta el día de hoy que son un pilar fundamental en mi vida, como también a los de universidad que nunca demostraron una competitividad o envidia, sino una hermandad siempre dispuestos a ayudar cuando era necesario. A los profesores que traspasaron sus conocimientos académicos y más aún sus experiencias y formas de ver y vivir la vida.

Gracias al equipo de CarboCat por cada uno de los buenos momentos compartidos y por demostrar que el lugar donde uno trabaja o estudia también puede ser un espacio fraterno. Por cada conversación y risa compartida tomando café y comiendo galletas. Gracias a Bastián, Ignacia y Verónica por ayudarme en diversas tareas y siempre hacerlo con una buena disposición. Y en especial al profesor Alejandro, quien cumplió a cabalidad su rol como profesor guía, estando siempre preocupado y haciéndose el tiempo para conversar y discutir sobre el trabajo realizado, además de demostrar su calidad humana y cercanía fuera del ámbito académico.

Quiero agradecer a Carolina, quien estos dos años juntos me ha enseñado a ver la vida de otra manera, me ha ayudado a madurar, ha estado ahí cada vez que la necesito y me entrega esa calma en los momentos donde me es difícil encontrarla. Tienes un corazón gigante que siempre debe estar abierto a quien te rodea y al mundo. Te amo y gracias por ser mi compañía y complemento perfecto.

Por último, a mi familia, por ser el pilar fundamental en mi vida, a mis tías, primos, abuelo, hermana y en especial a mi mamá, quien siempre ha sido el ejemplo de quien quiero ser, quien me ha demostrado que a pesar de todas las piedras que pueda tener el camino uno con valentía e inteligencia puede volver a levantarse y seguir aún más fuerte. Gracias por entregarme todo lo que he necesitado y por estar siempre junto a mí. Y también a mi Queen, por mostrarme ese amor tan diferente e incondicional.

Gracias a cada uno de ustedes por hacerme quien soy y siempre recordar que tarda en llegar y al final, al final hay recompensa.

Resumen

El calentamiento global impulsado por la emisión de gases de invernadero (GEI) representa un desafío crítico. En este contexto, la captura y utilización del CO₂, el principal GEI, se ha desarrollado como una estrategia atractiva para disminuir su contenido en la atmósfera. Uno de sus usos prometedores es la síntesis de metanol, un intermediario clave en la producción de compuestos valiosos. Actualmente, el metanol se obtiene principalmente mediante gas de síntesis proveniente de recursos fósiles, siendo una alternativa sustentable avanzar hacia la hidrogenación de CO₂ capturado, utilizando además H₂ verde. Sin embargo, un desafío clave es desarrollar un catalizador óptimo para esta reacción, ya que el actual catalizador comercial presenta una selectividad deficiente y bajo rendimiento a largo plazo.

En este estudio, se analizó el efecto de la adición de los promotores Ga y Zr a catalizadores Cu/TiO₂, los cuales han demostrado resultados prometedores en la síntesis de metanol. Los catalizadores fueron sintetizados mediante impregnación húmeda modificada con trietanolamina y contienen un 6% en peso de cobre y un contenido variable de promotor (P) según la relación molar $\alpha = P/(P+Cu)$, con valores de 0, 0.10, 0.22, 0.35 y 0.49 para los catalizadores con Zr y 0, 0.081, 0.18, 0.29 y 0.43 para los promovidos por Ga.

Las pruebas cinéticas se llevaron a cabo en un reactor tubular de laboratorio, operando a 8 bar y cuatro temperaturas diferentes (220, 240, 260 y 280 °C) con un flujo de H₂ y CO₂ en una razón molar de 3:1. Los catalizadores fueron caracterizados mediante las técnicas de XRD, TEM, H₂-TPR con quimisorción de N₂O y HR-TEM con STEM-EDS para ciertos catalizadores.

Los catalizadores promovidos con Zr exhibieron una mejora en la actividad catalítica, destacando especialmente la selectividad que alcanzó un máximo de 75%. Este resultado se correlaciona con la presencia de la fase amorfa del ZrO₂, caracterizada por su alta área superficial y con una elevada dispersión del cobre, siendo esenciales para una mayor área interfacial del catalizador.

Por otro lado, los catalizadores promovidos por Ga mostraron una mejora progresiva en la selectividad atribuida al incremento en la velocidad de formación de metanol y la disminución de la producción de CO. Este efecto se atribuye a la formación de islas de GaO_x en la superficie del cobre, lo que genera una mayor área interfacial Cu-GaO_x y bloquea los sitios activos para la formación de CO. Sin embargo, para la mayor concentración de Ga, se observó una caída en la actividad catalítica probablemente debido al encapsulamiento del cobre por parte del óxido de galio, bloqueando el acceso de los reactivos al metal e impidiendo la formación de la interfaz activa.

Abstract

Global warming, driven by greenhouse gas (GHG) emissions, represents a critical challenge. In this context, CO₂ capture and utilization, targeting the primary GHG, has emerged as an attractive strategy to reduce its atmospheric concentration. One promising application is methanol synthesis, a key intermediate in the production of valuable compounds. Currently, methanol is primarily produced from syngas derived from fossil resources. A sustainable alternative involves the hydrogenation of captured CO₂ using green H₂. However, a major challenge lies in developing an optimal catalyst for this reaction, as the current commercial catalyst exhibits low selectivity and poor long-term performance.

In this study, the effect of adding Ga and Zr promoters to Cu/TiO₂ catalysts was analyzed, given their promising performance in methanol synthesis. The catalysts were synthesized via modified wet impregnation with triethanolamine and contained 6 wt.% copper, with a variable promoter (P) content defined by the molar ratio $\alpha = P/(P+Cu)$. For Zr-promoted catalysts, α values were 0, 0.10, 0.22, 0.35, and 0.49, whereas for Ga-promoted catalysts were 0, 0.081, 0.18, 0.29, and 0.43.

Kinetic tests were conducted in a laboratory-scale tubular reactor operating at 8 bar and four different temperatures (220, 240, 260, and 280 °C) with a H₂/CO₂ feed ratio of 3:1. The catalysts were characterized using XRD, TEM, H₂-TPR with N₂O chemisorption, and HR-TEM with STEM-EDS for selected samples.

Zr-promoted catalysts exhibited an enhancement in catalytic activity, particularly in selectivity, reaching a maximum of 75%. This improvement was correlated with the presence of an amorphous ZrO₂ phase, characterized by its high surface area and significant copper dispersion, both essential for enhancing the catalyst's interfacial area.

Ga-promoted catalysts, a progressive increase in methanol selectivity was observed, driven by an enhanced methanol formation rate and a reduction in CO production. This effect was attributed to the presence of GaO_x islands on the copper surface, which increase the interfacial area and block sites responsible for CO formation. However, at higher Ga loadings, a decline in catalytic activity was observed, likely due to copper encapsulation by gallium oxide, which hindered reactant access to the metal and prevented the formation of an active interface.

Índice

1. Introducción	1
2. Objetivos	5
2.1 Objetivo general	5
2.2 Objetivos específicos	5
3. Metodología	6
3.1 Preparación catalizadores	6
3.2 Caracterizaciones	7
3.2.1 Difractograma de Rayos X (XRD)	7
3.2.2 Microscopía por Transmisión de Electrones (TEM)	7
3.2.3 Microscopía por Transmisión de Electrones de Alta Resolución (HR-TEM) con STEM-EDS	8
3.2.4 Reducción de Temperatura Programada (H ₂ -TPR) con Quimisorción de N ₂ O	8
3.3 Análisis cinético	9
3.4 Tratamiento de datos cinéticos	11
3.5 Cercanía al equilibrio	12
4. Resultados y discusión	14
4.1 CuZrO _x /TiO ₂	14
4.1.1 XRD	14
4.1.2 TPR con quimisorción de N ₂ O	15
4.1.3 TEM	17
4.1.4 Resultados cinéticos	18
4.2 CuGaO _x /TiO ₂	22
4.2.1 XRD	22
4.2.2 TPR con quimisorción de N ₂ O	22
4.2.3 TEM	24

4.2.4 HR-TEM con STEM-EDS.....	26
4.2.5 Resultados cinéticos.....	28
4.3 Comparación promotores	33
5. Conclusiones	34
6. Referencias	36
7. Anexos.....	44
7.0 Recomendaciones	44
7.1 Preparación y síntesis de los catalizadores	45
7.1.1 Grado de Hidratación.....	45
7.1.2 Balance de masa de los catalizadores	48
7.1.3 Composición másica catalizadores sintetizados.	50
7.2 Sistema y análisis de H ₂ -TPR con quimisorción de N ₂ O	51
7.2.1 Factor de calibración equipo ChemBET para H ₂ -TPR.....	51
7.2.2 Reacciones en H ₂ -TPR con quimisorción de N ₂ O	52
7.2.3 H ₂ -TPR con quimisorción de N ₂ O a catalizador Cu/SiO ₂	53
7.2.4 Perfiles de reducción en H ₂ -TPR con quimisorción de N ₂ O	54
7.2.5 Reproducibilidad sistema H ₂ -TPR.....	56
7.3 Resultados y análisis TEM	58
7.3.1 Imágenes TEM.....	58
7.3.2 Análisis imágenes TEM.....	59
7.3.3 Distribución de diámetro de partículas según imágenes TEM	60
7.3.4 Comparación de distribución de diámetro de partículas según TEM y HR-TEM para CuGaO _x /TiO ₂ - 0.18	62
7.4 Patrones de difractogramas de componentes puros	63
7.5 Datos y resultados de reacción	63
7.5.1 Factores de calibración compuestos cromatograma de gases GC.....	63

7.5.2 Gráficos de estabilidad de reacción	64
7.5.3 Parámetros cinéticos para cálculo de las constantes de equilibrio.....	66
7.5.4 Tablas resumen resultados cinéticos	67
7.5.5 TOF	69
7.5.6 Comparación velocidades de formación entre $\text{CuZrO}_x/\text{TiO}_2$ y Cu/ZrO_2	70
7.5.7 Comparación TOF entre soporte TiO_2 y SiO_2 para catalizador promovido por Ga	71
7.5.8 Comparación velocidades de Arrhenius según promotor	72
7.6 Limitaciones de transporte.....	73
7.6.1 Definición e importancia limitaciones de transporte	73
7.6.2 Cálculo limitaciones de transporte.....	76
8. Resumen FI	79

Índice de Tablas

4.1. Razón H_2/Cu y dispersión para catalizadores $CuZrO_x/TiO_2$ según H_2 -TPR con quimisorción de N_2O	16
4.2. Diámetros y dispersión de catalizadores $CuZrO_x/TiO_2$ según TEM y XRD.....	17
4.3. Razón H_2/Cu y dispersión para catalizadores $CuGaO_x/TiO_2$ según H_2 -TPR con quimisorción de N_2O	24
4.4. Diámetros y dispersión de catalizadores $CuGaO_x/TiO_2$ según TEM y XRD.....	25
7.1. Composición másica porcentual en catalizadores Cu/TiO_2 promovidos por ZrO_2	50
7.2. Composición másica porcentual en catalizadores Cu/TiO_2 promovidos por Ga_2O_3	50
7.3. Muestras de CuO reducidas mediante H_2 -TPR.....	51
7.4. Factores de calibración GC.....	63
7.5. Parámetros cinéticos para el cálculo de la constante de equilibrio para el $MeOH$ y CO	66
7.6. Resultados cinéticos según temperatura para catalizadores Cu/TiO_2 promovidos por ZrO_2 .	67
7.7. Energías de activación aparente para catalizadores Cu/TiO_2 promovidos por ZrO_2	67
7.8. Resultados cinéticos según temperatura para catalizadores Cu/TiO_2 promovidos por Ga_2O_3	68
7.9. Energías de activación aparente para catalizadores Cu/TiO_2 promovidos por Ga_2O_3	68

Índice de Figuras

3.1.	Diagrama del sistema de reacción de hidrogenación de CO ₂	10
4.1.	Patrones XRD ex situ para catalizadores CuZrO _x /TiO ₂	14
4.2.	Perfiles de consumo de H ₂ según temperatura en TPR para catalizadores Cu/TiO ₂ promovidos por ZrO ₂	15
4.3.	Conversión y selectividad en función de la temperatura para catalizadores CuZrO _x /TiO ₂ en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min ⁻¹ , 25% vol. CO ₂ / 75% vol. H ₂	18
4.4.	Gráfico de Arrhenius de la producción (a) MeOH y (b) CO para catalizadores CuZrO _x /TiO ₂ en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min ⁻¹ , 25% vol. CO ₂ / 75% vol. H ₂	19
4.5.	Velocidades de formación de la producción de (a) MeOH y (b) CO para catalizadores CuZrO _x /TiO ₂ en función del contenido de Zr.	19
4.6.	Energías aparentes de activación en función del contenido de Zr para catalizadores CuZrO _x /TiO ₂	20
4.7.	Representación gráfica del efecto del promotor de Zr en la superficie de catalizadores Cu/TiO ₂	21
4.8.	Patrones XRD ex situ para catalizadores CuGaO _x /TiO ₂	22
4.9.	Perfiles de consumo de H ₂ según temperatura en TPR para catalizadores Cu/TiO ₂ promovidos por Ga ₂ O ₃	23
4.10.	Imágenes HR-TEM para catalizadores (a) CuGaO _x /TiO ₂ -0.18 y (b) CuGaO _x /TiO ₂ -0.43..	26
4.11.	Imágenes STEM-EDS para catalizadores (a) CuGaO _x /TiO ₂ -0.18, (b) CuGaO _x /TiO ₂ -0.43.....	27
4.12.	Imágenes HR-TEM y STEM-EDS para catalizador CuGaO _x /TiO ₂ -0.43.....	28
4.13.	Conversión y selectividad en función de la temperatura para catalizadores CuGaO _x /TiO ₂ en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min ⁻¹ , 25% vol. CO ₂ / 75% vol. H ₂	29
4.14.	Gráfico de Arrhenius de la producción (a) MeOH y (b) CO para catalizadores CuGaO _x /TiO ₂ en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min ⁻¹ , 25% vol. CO ₂ / 75% vol. H ₂	30
4.15.	Velocidades de formación de la producción de (a) MeOH y (b) CO para catalizadores CuGaO _x /TiO ₂ en función del contenido de Ga.....	30

4.16.	Energías aparentes de activación en función del contenido de Ga para catalizadores CuGaO _x /TiO ₂	31
4.17.	Representación gráfica del efecto del promotor de Ga en la superficie de catalizadores Cu/TiO ₂	32
4.18.	Velocidades de formación de la producción de (a) MeOH y (b) CO para catalizadores Cu/TiO ₂ promovidos por Zr, Ga y Ce en función del contenido de promotor a 280 °C.....	33
7.1.	Termogravimetría de oxinitrato de zirconio.....	45
7.2.	Termogravimetría de nitrato de galio.....	46
7.3.	Termogravimetría de nitrato de cobre.....	47
7.4.	Moles de H ₂ consumidos en función del área entregada por el TCD en la reducción de tres muestras de CuO.....	51
7.5.	Perfil de reducción en H ₂ -TPR con quimisorción de N ₂ O a catalizador Cu/SiO ₂	53
7.6.	Perfiles de reducción en H ₂ -TPR con quimisorción de N ₂ O a catalizadores Cu/TiO ₂ promovidos por ZrO ₂	54
7.7.	Perfiles de reducción en H ₂ -TPR con quimisorción de N ₂ O a catalizadores Cu/TiO ₂ promovidos por Ga ₂ O ₃	55
7.8.	Comparación de perfiles de consumo de H ₂ según temperatura en TPR para catalizadores Cu/TiO ₂ promovidos por ZrO ₂ . Análisis realizados a las mismas condiciones.....	56
7.9.	Comparación perfiles de consumo de H ₂ según temperatura en TPR para catalizador CuZrO _x /TiO ₂ -0.22. Análisis realizados a las mismas condiciones.....	57
7.10.	Imágenes TEM para catalizadores Cu/TiO ₂ promovidos por ZrO ₂ . (a) Cu/TiO ₂ , (b) CuZrO _x /TiO ₂ -0.10, (c) CuZrO _x /TiO ₂ -0.22, (d) CuZrO _x /TiO ₂ -0.35, (e) CuZrO _x /TiO ₂ -0.49.....	58
7.11.	Imágenes TEM para catalizadores Cu/TiO ₂ promovidos por Ga ₂ O ₃ . (a) Cu/TiO ₂ , (b) CuGaO _x /TiO ₂ -0.081, (c) CuGaO _x /TiO ₂ -0.18, (d) CuGaO _x /TiO ₂ -0.29, (e) CuGaO _x /TiO ₂ -0.43.....	58
7.12.	Clusters de cobre y aglomerados observados desde imágenes TEM para (a) CuZrO _x /TiO ₂ -0.10 y (b) CuZrO _x /TiO ₂ -0.49.....	59
7.13.	Histogramas de diámetro de partículas según imágenes TEM a catalizadores Cu/TiO ₂ promovidos por ZrO ₂	60

7.14.	Histogramas de diámetro de partículas según imágenes TEM a catalizadores Cu/TiO ₂ promovidos por Ga ₂ O ₃	61
7.15.	Histograma de diámetro de partículas según imágenes HR-TEM a catalizador CuGaO _x /TiO ₂ -0.18.....	61
7.16.	Histograma en paralelo de diámetro de partículas según imágenes TEM y HR-TEM a catalizador CuGaO _x /TiO ₂ -0.18.....	62
7.17.	Patrón XRD de Cu estándar (JCPDS 04-0836).....	63
7.18.	Patrones XRD de (a) TiO ₂ anatasa (JCPDS 21-1272), (b) TiO ₂ rutilo (JCPDS 21-1276)..	63
7.19.	Gráfico de producción de MeOH y CO en función del tiempo en catalizadores Cu/TiO ₂ promovidos por ZrO ₂ en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min ⁻¹ , 25% vol. CO ₂ / 75% vol. H ₂	64
7.20.	Gráfico de producción de MeOH y CO en función del tiempo en catalizadores Cu/TiO ₂ promovidos por Ga ₂ O ₃ en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min ⁻¹ , 25% vol. CO ₂ / 75% vol. H ₂	65
7.21.	TOF de la producción de (a) MeOH y (b) CO para catalizadores CuZrO _x /TiO ₂ en función del contenido de Zr.....	69
7.22.	TOF de la producción de (a) MeOH y (b) CO para catalizadores CuGaO _x /TiO ₂ en función del contenido de Ga.....	69
7.23.	Gráficos de Arrhenius de (a) MeOH y (b) CO para catalizadores Cu/TiO ₂ , CuZrO _x /TiO ₂ -0.49 y Cu/ZrO ₂	70
7.24.	TOF de la producción de (a) MeOH y (b) CO para catalizadores CuGaO _x /TiO ₂ y CuGaO _x /SiO ₂ en función del contenido de Ga.....	71
7.25.	Gráfico de Arrhenius de la producción (a) MeOH y (b) CO para catalizadores Cu/TiO ₂ , CuZrO _x /TiO ₂ -0.49, CuGaO _x /TiO ₂ -0.29 y CuCeO _x /TiO ₂ -0.3.....	72

1. Introducción

La crisis climática y el calentamiento global representan una problemática crítica en la actualidad. Los gases de efecto invernadero (GEI) son los principales responsables del aumento en la temperatura global, siendo el CO₂ el más relevante, ya que concentra el 78% del total de GEI en la atmósfera, siendo principalmente de origen antropogénico [1]. A pesar de los esfuerzos por reducir sus emisiones se estima que sigan aumentando [2]. Una de las estrategias para disminuir el contenido de este gas en la atmósfera es a través de su captura y utilización (CUU) convirtiéndose en una fuente de carbono renovable para la producción de compuestos de alto valor en la industria [3].

Entre las aplicaciones más atractivas del CO₂ destaca su conversión en metanol mediante su hidrogenación. El metanol se caracteriza por degradarse más rápidamente que los combustibles convencionales y por ser una materia prima clave en la producción de gasolina, biodiesel, MTBE, DME y ácido acético. La constante fluctuación del precio del petróleo y el aumento de las emisiones de GEI ha aumentado el interés en la producción de metanol a partir de fuentes de energías renovables [4]. Además, la hidrogenación de CO₂ suma aún más interés utilizando hidrógeno verde, producido mediante la electrólisis del agua utilizando energías renovables. En este contexto, el metanol se presenta como una alternativa atractiva para el almacenamiento y transporte de energía, debido a su mayor densidad volumétrica en comparación con el hidrógeno [5].

Actualmente, la síntesis comercial de metanol se realiza mediante la hidrogenación de gas de síntesis derivado de recursos fósiles, con un bajo consumo de CO₂ (menor al 6% en volumen). Este proceso emplea catalizadores comerciales de Cu/ZnO/Al₂O₃ a temperaturas de 230-240 °C y altas presiones (40-100 bar) [6]. Las reacciones involucradas son las siguientes:



Las reacciones (1.1) y (1.2), correspondientes a la hidrogenación de CO y CO₂, son exotérmicas ($\Delta H = -90.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta H = -49.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente). En contraste, la reacción (1.3), conocida como reverse Water Gas Shift (rWGS) es endotérmica ($\Delta H = 41.2 \text{ kJ mol}^{-1}$), la cual además es reversible y permite ajustar la relación entre CO, CO₂ y H₂ en el gas de síntesis [7]. La búsqueda de avanzar a la neutralización del carbono ha impulsado la investigación y desarrollo de procesos que prescindan de combustibles fósiles, promoviendo así la síntesis de metanol mediante la hidrogenación

de CO_2 [8]. La hidrogenación de CO_2 presentada en la reacción (1.2) es exotérmica, pero requiere de altas temperaturas para activar la molécula inerte de CO_2 [9]. Sin embargo, a temperaturas elevadas se favorece la formación no deseada de CO a través de la reacción rWGS, debido a su carácter endotérmico, reduciendo la selectividad del metanol. De esta manera es crucial diseñar un catalizador que active el CO_2 con una alta selectividad hacia la producción de metanol [10].

Los catalizadores ideales para la hidrogenación de CO_2 deben poseer tres propiedades: (i) adsorber y activar el CO_2 , estabilizando los intermediarios activos para la hidrogenación a metanol en lugar de rWGS, (ii) disociar el enlace H-H del H_2 y facilitar su reacción con los intermediarios para producir metanol, e (iii) inhibir el efecto de envenenamiento del agua en los sitios activos [11]. Los sistemas de catalizadores multicomponentes se consideran materiales prometedores para equilibrar las tres capacidades mencionadas anteriormente, tales como metales soportados en óxidos, que actúan a través del efecto interfacial óxido-metal. En general, los metales soportados que muestran un alto rendimiento para la hidrogenación de CO_2 a metanol incluyen Cu , Pd , Au , Pt , Re y Rh , donde el Cu se considera uno de los catalizadores más prometedores debido a su alto rendimiento y bajo costo [10]. Por otro lado, los soportes tienen un rol clave en la catálisis, ya que además de mejorar la dispersión de metales y generar los sitios interfaciales soporte-metal, también cambian el entorno de reacción en la superficie del catalizador (acidez o basicidad de la superficie, concentración de vacancias de oxígeno, etc.) [11]. Además, se han desarrollado catalizadores ternarios utilizando óxidos como promotores induciendo efectos sinérgicos entre los componentes, modificando los sitios activos y/o proporcionando vías de reacción adicionales [12].

La cinética de esta reacción es sensible a la estructura y está influenciada por tres factores principales: (i) la dispersión y el área superficial del metal, (ii) la dimensión, composición y propiedades electrónicas de la interfaz, y (iii) la capacidad de adsorción de reactivos y la eficiencia en la transferencia de masa. En general, estos factores se pueden ajustar mediante el efecto del promotor, el efecto del soporte y los métodos de preparación [13]. Se ha reportado que el tamaño de partícula de cobre afecta directamente los valores de TOF (Turnover Frequency), siendo de esta manera crucial el uso de óxidos que aseguren la dispersión del metal [14]. También se ha observado que cambios en la morfología de la superficie como la presencia de bordes y defectos, generan especies más reactivas en comparación con aquellas completamente coordinadas [15] [16].

El catalizador comercial utilizado para la hidrogenación de CO_2 es $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, el mismo empleado en la hidrogenación de gas de síntesis debido a la similitud entre ambas reacciones. En este sistema,

el ZnO actúa como un espaciador físico para mejorar la dispersión del Cu, estabiliza los sitios activos de Cu^+ y se han observado supercapas de ZnO metaestables sobre el Cu durante la reacción. El Al_2O_3 aumenta el área superficial disponible para los sitios activos de Cu y asegura la integridad estructural del catalizador [10]. Sin embargo, este catalizador ha exhibido una actividad deficiente y bajo rendimiento a largo plazo debido a mecanismos de desactivación catalítica, como la sinterización del metal, la coquización y la formación de subproductos que desactivan la superficie del catalizador, acortando su vida útil [17] [18] debido principalmente a la hidrofiliidad de la alumina [19]. Esto ha motivado la búsqueda de nuevos catalizadores que optimicen la eficiencia y estabilidad de la reacción.

La zirconia se destaca entre los modificadores estudiados debido a su alta estabilidad en atmósferas reductoras o reactivas, además de su carácter débilmente hidrófilo. El ZrO_2 , como soporte o promotor, puede interactuar tanto con metales como con otros óxidos para mejorar la actividad y la selectividad de catalizadores binarios [11]. De hecho, catalizadores de Cu/ZnO que contienen zirconia en lugar de alumina han demostrado un alto rendimiento en la síntesis de metanol a partir de CO_2 debido a la alta estabilidad térmica de la zirconia [20]. También, se ha reportado una mejora en la selectividad y conversión utilizando Zr como promotor debido a la formación de una mayor área superficial y mejora en la reducibilidad [21]. Una de las propiedades que promueve la formación de metanol es la configuración amorfa del ZrO_2 (a- ZrO_2) debido a su alta área superficial en comparación con sus fases cristalinas, aumentando así el área interfacial [22] [23]. Se ha observado además que ZrO_2 tetragonal (t- ZrO_2) mejora la síntesis de metanol debido a vacancias de oxígeno que provocan iones Cu^+ [24]. Sin embargo, el uso de a- ZrO_2 , gracias a su alta área superficial y su interacción con Cu que maximiza la dispersión, parece ser el sistema catalítico más prometedor para la hidrogenación de CO_2 [25].

Por otro lado, el Ga_2O_3 se ha empleado ampliamente como promotor para impulsar la síntesis de metanol, aunque el mecanismo de promoción aún no está claro. El catalizador ternario Cu/ZnO/ Ga_2O_3 ha mostrado una mejora en la formación de metanol debido a la inhibición de formación de CO relacionado a un enriquecimiento de ZnO_x en la superficie del cobre, que estabiliza los iones Cu^+ [26]. Por otro lado, se ha documentado la formación de islas bidimensionales de óxido de galio incrustadas en la superficie de las nanopartículas de cobre, las cuales difieren estructuralmente con cualquier fase de Ga_2O_3 convencional [27]. También, se ha reportado que la presencia de pequeñas partículas de Ga_2O_3 favorece la formación de Cu^+ aumentando la selectividad y estabilidad [28]. Además, en catalizadores Cu-Ga/ SiO_2 con aleaciones Cu-Ga, se observó la desaleación a Cu y Ga^{3+}O_x la cual provoca un aumento en los sitios interfaciales, mejorando la cinética de la reacción. En el sistema

CuGaO_x/SBA-15, se reportó que la adición de galio aumenta la producción de metanol al mejorar la dispersión de Cu y alterar su estado de oxidación, aumentando la interfaz Cu⁺-GaO_x [29]. Un efecto similar ha sido documentado en catalizadores CuGaO_x/SiO₂ [30].

El efecto SMSI (Strong Metal-Support Interaction) corresponde al fenómeno en el cual nanopartículas metálicas son modificadas por una fina capa de óxido que migra desde el soporte, lo que implica transferencia de electrones y transporte de masa [31]. Este efecto es de gran interés en la reacción de hidrogenación de CO₂ dado que aumenta la fracción de sitios interfaciales debido a la interacción sinérgica entre la capa superficial y las nanopartículas metálicas, lo que aumenta potencialmente la reactividad [32]. Además, también puede mejorar la dispersión de metales en ciertos óxidos, aumentando la cobertura de la superficie metálica o disminuyendo el tamaño de partícula [33]. Sin embargo, un SMSI excesivo puede formar una capa densa que bloquea los sitios activos, reduciendo así la capacidad catalítica [34]. El efecto SMSI ocurre con óxidos reducibles como el TiO₂ y predominantemente con metales nobles, con un bajo efecto en Cu [35]. Sin embargo, se han reportado catalizadores ternarios con cobre en los que se manifiesta el SMSI tales como Cu/ZnO/Al₂O₃ [36] o Cu/Ga₂O₃/ZnO, donde el galio promueve este fenómeno [37]. Por otro lado, si bien se ha documentado SMSI en catalizadores con zirconia, este se refiere a interacciones de tipo electrónicas [38], sin evidencia de migración entre el soporte y el metal [39].

En este contexto, catalizadores de cobre soportados en TiO₂ con promotores como ZrO₂ o Ga₂O₃ presentan gran interés, debido a las propiedades beneficiosas de cada uno de estos componentes. Sin embargo, el estudio en conjunto de estos materiales aún es limitado, lo que promueve su investigación con el fin de analizar su sinergia y sus efectos estructurales y cinéticos en la hidrogenación de CO₂. Existen estudios comparativos entre estos componentes, por ejemplo, entre el ZrO₂ y el TiO₂, que indican que la zirconia es más eficaz para promover la actividad y selectividad asociado con las interacciones ligeramente reforzadas con *CO₂, *CO, *HCO y *H₂CO al aprovechar la sinergia entre los sitios reducidos de Zr³⁺ y Cu [40]. Por otro lado, también se han estudiado y comparado catalizadores binarios de cobre con ZrO₂ y Ga₂O₃, como también ternarios que combinan ambos óxidos. Se reportó que la interacción Cu-Ga₂O₃ en los catalizadores ternarios Cu/Ga₂O₃/ZrO₂ previene tanto la sinterización de las partículas metálicas como la reducción completa del cobre, mientras que priorizar la interacción Cu-ZrO₂ conduce a una mejor reducibilidad de las partículas de cobre. Un balance entre ambas interacciones permite maximizar la cantidad de cobre metálico superficial disponible para formar metanol con un desempeño óptimo y estable [41].

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Estudiar el efecto promotor de la adición de zirconio y galio en catalizadores de cobre soportados en óxido de titanio en la hidrogenación de CO₂.

2.2 Objetivos específicos

- Evaluar el impacto de distintos contenidos de promotor en términos de actividad y selectividad en la síntesis de metanol.
- Analizar el efecto de la adición de los promotores en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados.
- Establecer relaciones entre la información obtenida desde las caracterizaciones y los resultados cinéticos.
- Comparar el efecto promotor entre la zirconia y el galio en los catalizadores estudiados.

3. Metodología

3.1 Preparación catalizadores

Con el objetivo de estudiar el efecto promotor de la zirconia y el galio en cobre, se prepararon, mediante el método de impregnación húmeda modificada, dos familias de catalizadores: $\text{CuZrO}_x/\text{TiO}_2$ y $\text{CuGaO}_x/\text{TiO}_2$. En ambos casos se utilizó como precursor nitrato de cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck 99.5%), junto con oxinitrato de zirconio, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) o nitrato de galio, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99.9%), según corresponda. La preparación se llevó a cabo utilizando 100 mL de agua destilada donde se añadieron los precursores con tal de obtener un 6% en peso de cobre en el catalizador final. Posteriormente, se añadió trietanolamina (Merck, 99%) (TEA) en una razón molar de $(\text{Cu} + (\text{Zr o Ga})):\text{TEA}$ de 2:1, con el objetivo de garantizar una alta dispersión del metal sobre el soporte y evitar sinterización [42]. A continuación, se añadió 3 g del soporte TiO_2 P-25 (Merck, 99.5%) a la mezcla. La solución resultante se agitó durante 30 minutos, tras lo cual el agua fue removida en un rotavapor a 75 °C y luego en un horno a 105 °C durante 3 días, eliminando también el exceso de TEA. Luego, las muestras fueron calcinadas en una mufla de aire estático a 270 °C durante 1 hora, utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Finalmente, fueron reducidas en un reactor de lecho fijo a 370 °C (5 °C/min), manteniendo esta temperatura 3.5 horas bajo un flujo de 50 mL/min de H_2 . Para cada familia de catalizadores se repitió este procedimiento 5 veces variando la cantidad de promotor según la relación molar $\alpha = n_X/n_{\text{Cu}} + n_X$ (donde X representa el promotor, zirconio o galio según corresponda) con valores igual a 0, 0.10, 0.22, 0.35, 0.49 para los catalizadores promovidos con Zr, y 0, 0.081, 0.18, 0.29 y 0.43 para los con Ga. De esta manera, se obtuvieron en total nueve catalizadores, uno no promovido (Cu/TiO_2) y cuatro muestras para cada promotor con distinta cantidad de zirconio o galio ($\text{CuZrO}_x/\text{TiO}_2-\alpha$ y $\text{CuGaO}_x/\text{TiO}_2-\alpha$). El grado de hidratación de los precursores y el balance de masa en la preparación se presentan en el Anexo 7.1.1 y 7.1.2, respectivamente. Es importante señalar que, en un principio, se pretendía sintetizar los mismos valores de α para ambas familias de catalizadores con el fin de realizar una comparación adecuada entre los promotores. No obstante, debido a un error en el balance de masa, fue necesario trabajar con los valores previamente mencionados. Los contenidos máxicos de cada catalizador se detallan en el Anexo 7.1.3.

3.2 Caracterizaciones

3.2.1 Difractograma de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica que permite identificar las estructuras cristalinas del catalizador. Este análisis, se realizó en un difractómetro Bruker-AXS 104025-0, donde los patrones fueron obtenidos utilizando radiación Cu – K α para 2 θ entre 0 y 90° con un paso de 0.02° cada 0.4 s. Los resultados fueron analizados utilizando el Software *HighScore Plus*, el cual permite identificar las especies cristalinas con patrones ingresados desde el *Crystallography Open Database* [43]. Los patrones de los componentes puros identificados se presentan en la Figura 7.18 (Anexo 7.4).

El diámetro promedio de los cristales se determinó mediante la ecuación de Scherrer:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Donde L corresponde al diámetro promedio ponderado por volumen, K a la constante de Scherrer (0.89 asumiendo cristales esféricos [44]), λ la longitud de onda de los rayos X (0.154 nm para Cu – K α), β el ancho medio del peak y θ a la posición angular del peak en el difractograma.

3.2.2 Microscopía por Transmisión de Electrones (TEM)

La microscopía electrónica de electrones consiste en un haz de electrones de alta energía que incide sobre una muestra de catalizador, obteniendo una proyección bidimensional donde la atenuación depende de la densidad y el espesor del material [45]. De esta manera, se capturaron imágenes que permiten analizar visualmente y estudiar los catalizadores sintetizados, permitiendo determinar el tamaño y la forma de las partículas soportadas. Mediante el equipo JEOL/JEM-1200EX II utilizado a 100 kV, se capturaron alrededor de 10 imágenes por muestra. A través del software *ImageJ* se cuantificaron las nanopartículas de cobre observadas, donde, asumiendo que las partículas metálicas de cobre son hemisféricas [46], se determinó el diámetro promedio aritmético, ponderado por superficie y ponderado por volumen, según las ecuaciones (3.2), (3.3) y (3.4), respectivamente.

$$\bar{d}_n = \frac{\sum_i d_i}{n} \quad (3.2)$$

$$\bar{d}_s = \frac{\sum_i d_i^3}{\sum_i d_i^2} \quad (3.3)$$

$$\bar{d}_v = \frac{\sum_i d_i^4}{\sum_i d_i^3} \quad (3.4)$$

Siendo d_i el diámetro de cada partícula medida y n el número total de ellas. Vale mencionar que el diámetro promedio ponderado por superficie y por volumen permiten comparar con valores obtenidos en quimisorción y XRD, respectivamente [47].

Además, con el diámetro aritmético, se estimó la dispersión de la fase cobre mediante la siguiente ecuación:

$$D = \frac{6(V_m/a_m)}{\overline{d_n}} \quad (3.5)$$

donde V_m y a_m corresponden al volumen y al área superficial, respectivamente, de un átomo de cobre.

3.2.3 Microscopía por Transmisión de Electrones de Alta Resolución (HR-TEM) con STEM-EDS

Para analizar de forma más exhaustiva la morfología y estructura, se realizó el análisis HR-TEM, el cual posee el mismo fundamento de funcionamiento que TEM, pero con una mayor resolución. Este se desarrolló en la Facultad de Geología de la Universidad de Chile en el equipo FEI Tecnai ST F20 el cual posee 200 kV de potencia. Además, este equipo se encuentra equipado con espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS) el cual permite analizar la composición elemental a escala nanométrica, análisis se desarrolla bajo el modo STEM, por lo cual la imagen de la zona sobre la que se realiza el mapeo de los elementos no es en alta resolución. Vale mencionar que la rejilla sobre la cual se ubicaron las muestras era de carbono con bordes de cobre, lo cual interfirió durante el mapeo de Cu provocando un ruido general en las imágenes.

3.2.4 Reducción de Temperatura Programada (H_2 -TPR) con Quimisorción de N_2O

Para estudiar la reducibilidad y la dispersión del cobre en la superficie, se realizó H_2 -TPR en un equipo ChemBET TPR/TPD (Quantachrome) el cual mediante un detector de conductividad térmica (TCD) entrega el consumo de hidrógeno según tiempo y temperatura. La muestra utilizada corresponde a ~50mg de catalizador recalcinado (370 °C por 1 h con rampa 5 °C/min), la cual se introdujo en un reactor de cuarzo en U entre dos capas de lana de cuarzo. Al sistema se le inyectó un flujo de 30 mL/min de Argón (Ar, Air Liquide 99.999%) previo al análisis, con una rampa de 10 °C/min hasta 120 °C, con el fin de eliminar posibles gases adsorbidos en la superficie. Enseguida se enfrió hasta temperatura ambiente con el mismo gas. Luego, las muestras fueron sometidas al primer H_2 -TPR (TPR), donde son reducidas con un flujo de 30 mL/min de una mezcla de H_2 /Ar (9.94 vol % H_2 , Linde) hasta una temperatura de 400 °C con una rampa de 5 °C/min. Una vez alcanzada dicha

temperatura, comienza una etapa de enfriamiento con Ar hasta temperatura ambiente. Inmediatamente, se inyecta un flujo de 30 mL/min de una mezcla de N₂O/Ar (1.00 vol % N₂O, Linde) durante 15 minutos, el cual reacciona con el cobre superficial oxidándolo. Luego, se inyecta un flujo de Argón de 30 mL/min durante 30 minutos para estabilizar la muestra. Finalmente se aplica un segundo H₂-TPR (TPR-2) con las mismas condiciones descritas anteriormente. De esta manera, se obtienen dos perfiles con el consumo de hidrógeno, donde en el primer TPR se reduce la totalidad del cobre y en el segundo sólo el que se encuentra en la superficie. De esta manera, según la estequiometría de las reacciones, se calculó la dispersión del cobre según la ecuación (3.6):

$$D_{\text{TPR}} = \frac{Cu_{\text{superficial}}}{Cu_{\text{total}}} = 2 \frac{\text{Consumo de H}_2 \text{ 2}^{\text{do}} \text{ TPR}}{\text{Consumo de H}_2 \text{ 1}^{\text{er}} \text{ TPR}} = 2 \frac{A_2}{A_1} \quad (3.6)$$

Donde A₂ y A₁ corresponden al área bajo la curva de consumo de H₂ en el segundo y primer TPR, respectivamente. Las reacciones supuestas en cada etapa se encuentran detalladas en el Anexo 7.2.2.

Con el valor de la dispersión, se puede determinar el diámetro promedio de partícula de cobre según:

$$d_{p\text{TPR}} = \frac{6(V_m/a_m)}{D_{\text{TPR}}} \quad (3.7)$$

Siendo V_m el volumen y a_m el área superficial, de un átomo de cobre. Estos valores corresponden a 6,85 Å² y 11,83 Å³, respectivamente [48].

Además, mediante el perfil del primer TPR, es posible determinar la reducibilidad de la muestra y la relación H₂/Cu entre el hidrógeno consumido y el cobre teórico. Esto se realiza mediante el factor de calibración del equipo TCD que permite cuantificar los moles de hidrógeno consumidos, valor presentado en el Anexo 7.2.1.

3.3 Análisis cinético

Para realizar las mediciones cinéticas de la reacción de hidrogenación de CO₂, se utilizó un reactor tubular de lecho empacado de 7 mm (acero inoxidable), donde, entre dos secciones de lana de cuarzo, se cargó 0.2 g de catalizador con un diámetro de partícula tamizado entre 109 y 380 micrómetros. Se inyectó un flujo de alimentación de 20 mL·min⁻¹ compuesto de CO₂ (99.9995%, Airgas) e H₂ (99.999%, Linde) con una razón molar CO₂:H₂ = 1:3 controlada por controladores de flujo másico (KOFLOC 8500). La reacción se llevó a cabo a 8 bar, la cual es ajustada con un backpressure regulator (Equilibar), con un barrido de temperatura a 280, 260, 240 y 220 °C. Luego se regresa a la condición

inicial de 280 °C para estudiar una posible desactivación del catalizador. Cada temperatura se mantiene durante 4 horas para asegurar un estado estacionario. Estas temperaturas son fijadas en el controlador de temperatura del horno eléctrico donde se encuentra inserto el reactor, fijando una termocupla en el exterior del reactor en la zona donde se encuentra el lecho. Vale mencionar que previo a cada reacción se presurizó el sistema para asegurar que no existen fugas y luego se redujo el catalizador con un flujo de 50 mL·min⁻¹ de H₂ a 370 °C y presión atmosférica durante 1 hora debido a una posible oxidación del catalizador con el ambiente.

Las mediciones de los gases de salida se llevaron a cabo mediante un cromatógrafo de gases (SRI 8610C) que cuenta con tres tipos de detectores: un detector de ionización de llama (FID), un detector de ionización de llama con metanador (FIDm) y un detector de conductividad térmica (TCD), que analiza muestras del gas de salida cada 30 minutos. Los cromatogramas son obtenidos en el programa *PeakSimple*, el cual presenta los peaks y el valor del área correspondiente de los componentes en el gas de salida. Con dicha área, se obtiene el porcentaje volumétrico de dicho componente en el gas de salida mediante los factores de calibración, presentados en el Anexo 7.5.1.

La Figura 3.1 presenta el sistema de reacción descrito anteriormente. Se puede observar que la línea de salida de los gases cuenta con una cinta calefactora con tal de evitar la condensación del metanol, lo que podría provocar daños en el equipo y/o errores de medición.

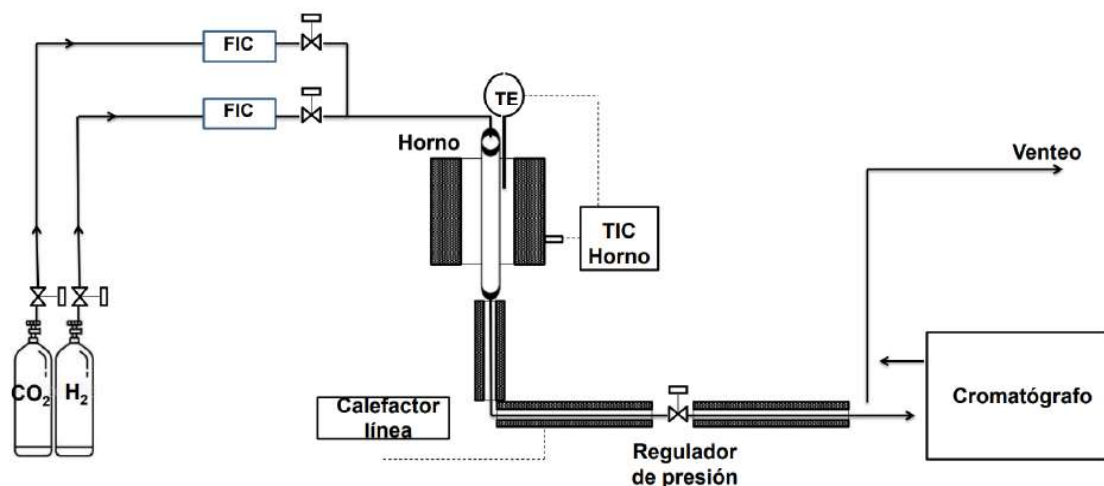


Figura 3.1. Diagrama del sistema de reacción de hidrogenación de CO₂.

3.4 Tratamiento de datos cinéticos

Con el fin de estudiar la cinética de los catalizadores, se calcularon parámetros como las velocidades de formación de los productos, conversión y selectividad. Debido a que las conversiones son bajas ($X < 10\%$), se consideró un reactor diferencial, donde la velocidad de formación de un producto i se define como:

$$r_i = \frac{\dot{n}_i}{W_{\text{cat}}} \quad (3.8)$$

Donde $\dot{n}_i$ es el flujo molar del producto y W_{cat} es la masa de catalizador utilizada en la reacción.

La conversión de CO_2 , considerando la contracción de volumen en las reacciones debido a la estequiometría de la reacción, se calculó según:

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{y_{\text{CO}_{\text{out}}} + y_{\text{MeOH}_{\text{out}}}}{(1 + 2y_{\text{MeOH}_{\text{out}}}) \cdot y_{\text{CO}_{2\text{in}}}} \quad (3.9)$$

donde y representa la fracción molar, y los subíndices in y out indican las condiciones de entrada y salida, respectivamente.

La selectividad para un producto i se calculó como:

$$S_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j} \quad (3.10)$$

Dado que simultáneo a la hidrogenación de CO_2 ocurre la rWGS, la selectividad para el producto deseado, el metanol, se determina según las velocidades de formación del MeOH y CO.

La energía de activación (E_a) corresponde a la energía mínima requerida para que ocurra una reacción de un paso elemental. En reacciones más complejas, se utiliza de forma análoga la energía aparente de activación, la cual ayuda a comprender e interpretar la cinética y los mecanismos de reacción [49]. Este valor, se calcula mediante la ecuación de Arrhenius, donde para cada producto se grafican las velocidades de formación en función del inverso de las temperaturas en escala logarítmica con el objetivo de linealizar la ecuación. De esta manera, la recta obtenida corresponde a la siguiente ecuación:

$$\ln r = \ln A - \frac{E_{\text{ap}}}{RT} \quad (3.11)$$

Donde E_{ap} corresponde a la energía de activación aparente, R la constante de los gases y T la temperatura en K. Una vez graficado $\ln r$ en función de $1/T$, se obtiene la recta cuya pendiente permite determinar E_{ap} .

Finalmente, la TOF se define como la velocidad de formación de un producto por sitio activo del catalizador. Suponiendo que todo el cobre metálico en la superficie actúa como sitio activo, la TOF se calcula como:

$$TOF_i = \frac{r_i \cdot wt_{Cu} \cdot MM_{Cu}}{D} \quad (3.12)$$

Donde wt_{Cu} es la fracción másica de cobre en el catalizador, MM_{Cu} la masa molar del cobre y D es la dispersión del cobre metálico en el catalizador.

3.5 Cercanía al equilibrio

La cercanía al equilibrio de una reacción indica si ésta es reversible o irreversible, es decir, si avanza en una o en cualquiera de las dos direcciones (hacia productos o reactivos) en función de las concentraciones. En estricto rigor, ninguna reacción es totalmente irreversible, pero si el punto de equilibrio está significativamente desplazado hacia los productos se puede tratar como una reacción irreversible [50].

El acercamiento al equilibrio se determinó como:

$$\eta_j = \frac{Q_j}{K_{eq,j}} \quad (3.13)$$

Donde $K_{eq,j}$ corresponde a la constante de equilibrio la cual es específica para cada reacción y fue calculada mediante parámetros de equilibrio desde información termodinámica [51], los cuales se presentan en el Anexo 7.5.3. Por otro lado, Q_j corresponde al cociente de reacción, dependiente para una reacción en fase gas de las presiones parciales y los coeficientes estequiométricos de los reactivos y productos, donde para las reacciones de hidrogenación de CO_2 y rWGS dicho valor se calcula según las ecuaciones (3.14) y (3.15), respectivamente.

$$Q_{MeOH} = \frac{1}{p^2} \left(\frac{y_{MeOH} \cdot y_{H_2O}}{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}^3} \right) \quad (3.14)$$

$$Q_{CO} = \left(\frac{y_{CO} \cdot y_{H_2O}}{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}} \right) \quad (3.15)$$

Siendo y la concentración de las especies a la salida del reactor y P la presión del sistema.

Una vez obtenido el acercamiento al equilibrio, es posible calcular la velocidad neta según la siguiente ecuación:

$$r_{d,j} = \frac{r_j}{(1 - \eta_j)} \quad (3.16)$$

De esta manera las velocidades netas medidas para los productos se corrigieron calculando la velocidad directa.

4. Resultados y discusión

Para una discusión más clara y estructurada, los resultados y discusión de cada familia de catalizadores promovidos se presentan de manera independiente. Vale señalar que, a pesar de encontrarse lejos del equilibrio cinético, las velocidades de formación presentadas corresponden a los valores corregidos. Además, no existen limitaciones de transporte que afecten los resultados (Anexo 7.6).

4.1 CuZrO_x/TiO₂

4.1.1 XRD

La Figura 4.1 presenta los resultados de XRD. Para cada uno de los catalizadores se pueden identificar claramente los peaks de TiO₂ en sus fases cristalinas anatasa y rutilo (ICSD 98–020–2243 y ICSD 98–003–3837, respectivamente). Además, se observan los peaks característicos de cobre metálico (ICSD 98–005–3247) en 43.3° y 50°, correspondientes a los planos (111) y (200), respectivamente. Vale mencionar que para ningún contenido de promotor se observan peaks relacionados a ZrO₂ u otros compuestos de zirconio, lo cual indica que los cristales son demasiado pequeños estando debajo del límite de detección o que se encuentra en estado amorfo, como se ha evidenciado en otros estudios para contenidos máxicos similares [21]. Además, todos los catalizadores mostraron picos en rangos similares, indicando que el ZrO₂ no tuvo un efecto significativo en la estructura cristalina del soporte.

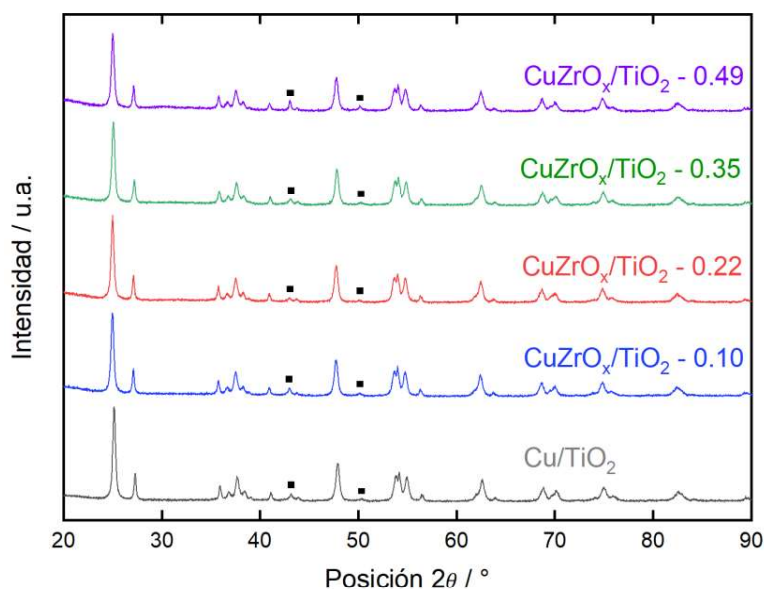


Figura 4.1. Patrones XRD ex situ para catalizadores CuZrO_x/TiO₂. Las muestras fueron analizadas post-reducción.

■: Cristales de cobre metálico. Otros peaks corresponden a las fases anatasa y rutilo del TiO₂.

El tamaño de los cristales de cobre se determinó mediante la ecuación de Scherrer con la señal de ambos peaks mencionados (Tabla 4.2), donde se puede observar que el tamaño de los cristales tiende

a aumentar conforme aumenta el contenido de zirconia, indicando una formación de cristales de mayor tamaño. Vale mencionar que este cálculo tiende a sobreestimar el tamaño de las nanopartículas, dado que es un cálculo ponderado por volumen y no suele detectar partículas de un menor tamaño.

4.1.2 TPR con quimisorción de N₂O

Para estudiar la reducibilidad de los catalizadores se analizaron los perfiles del TPR presentados en la Figura 4.2. Se observa que el consumo de hidrógeno ocurre en el rango de 125 a 225 °C, característico de la reducción de CuO [52]. El primer peak se mantiene alrededor de 160 °C para todos los catalizadores y se asocia a la reducción de cobre disperso en interacción con el promotor y/o el soporte [53]. La presencia de un hombro ubicado en el primer peak puede indicar la reducción por pasos del CuO vía Cu₂O a cobre metálico [54]. Por otro lado, el segundo peak, correspondiente a partículas grandes de cobre, se encuentra aproximadamente en 175 °C hasta CuZrO_x/TiO₂-0.22, desde donde se ensancha y se comienza a desfasar hacia temperaturas más altas al aumentar el contenido de promotor. Al tener un tamaño de partícula de Cu similar según TEM, este desplazamiento puede indicar que el óxido de zirconio está estabilizando el cobre, dificultando su reducción. Esto se ha observado para óxido de zirconio en fase tetragonal (t-ZrO₂) [55], aunque esta fase no fue observada en XRD.

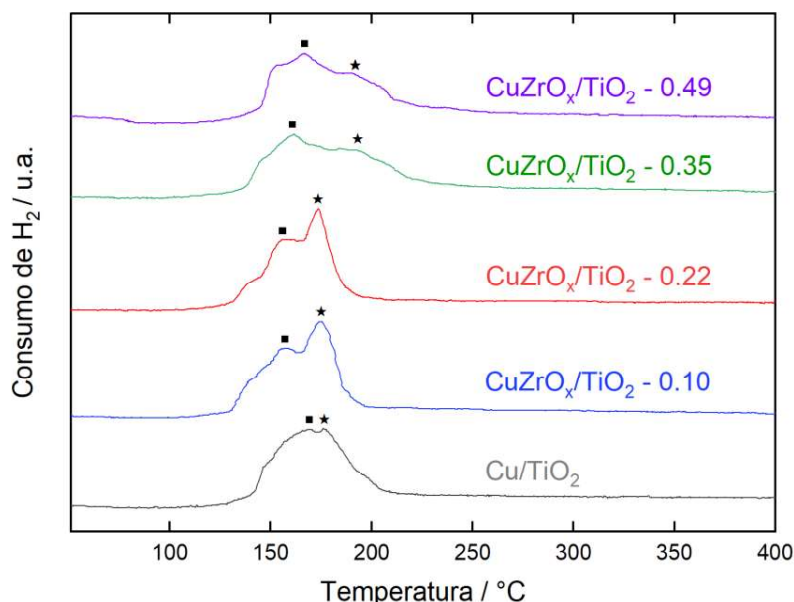


Figura 4.2. Perfiles de consumo de H₂ según temperatura en TPR para catalizadores Cu/TiO₂ promovidos por ZrO₂.

■: Partículas de cobre altamente dispersas. ★: Bulk de clusters de cobre y TiO₂.

Analizando la relación entre el hidrógeno consumido y el cobre teórico de cada muestra, presentada en la Tabla 4.1, se observa que la razón es mayor que 1 y aumenta junto con el contenido de promotor. Esto señala que, además de la reducción completa del cobre, otra especie se está reduciendo, ya sea el

soporte y/o el promotor. Dado que la razón es superior a 1 incluso en el catalizador no promovido, se infiere la reducción parcial del soporte tal como se ha reportado en literatura para catalizadores de cobre soportados en TiO₂ [56]. Además, se observa que la razón comienza a aumentar a medida que también lo hace el contenido de promotor, lo cual indica también una probable reducción parcial del promotor, pero en menor cantidad. Esto podría estar relacionado con el hombro observado en los peaks de mayor temperatura para los catalizadores con razón $\propto$ de 0.35 y 0.49, sugiriendo la reducción de esta especie. Se ha observado en otros estudios la reducción parcial de ZrO₂ en catalizadores de cobre soportados en este compuesto [57].

Del análisis de H₂-TPR con quimisorción de N₂O, según el consumo de hidrógeno en ambos TPR (perfiles detallados en el Anexo 7.2.4), se calculó la dispersión del cobre cuyos resultados se presentan en la Tabla 4.1. En primer lugar, se observa que la dispersión posee valores mayores a 1, lo cual no tiene sentido lógico directo. Esto se puede deber a la reducción parcial del soporte y/o el promotor tal como se mencionó anteriormente, lo cual interfiere con la suposición realizada de sólo la reducción del cobre. La presencia de una reducción adicional provoca que la relación estequiométrica supuesta para el cálculo de la dispersión no sea válida, resultando así en valores mayores a 1. Por otro lado, también está la hipótesis de que el N₂O no esté oxidando sólo el cobre superficial, sino que también el bulk [58]. Para investigar dicha idea, se realizó H₂-TPR con quimisorción de N₂O a una muestra de Cu/SiO₂, correspondiente a un catalizador no promovido con un soporte no reducible y relativamente inerte [59], cuyo resultado se presenta en el Anexo 7.2.3. El valor de la razón H₂/Cu obtenido fue 1, lo que indica la oxidación total del cobre y, por lo tanto, confirma que en los catalizadores CuZrO_x/TiO₂ existe la reducción parcial del promotor y/o soporte. Además, la dispersión calculada fue igual a 1, lo cual que sugiere que el óxido nitroso está oxidando el bulk de cobre y/o que las reacciones de reducción y oxidación del cobre supuestas no son correctas.

Tabla 4.1. Razón H₂/Cu y dispersión para catalizadores CuZrO_x/TiO₂ según H₂-TPR con quimisorción de N₂O.

$\frac{nZr}{nZr + nCu}$	Razón H ₂ /Cu ^a	Dispersión ^b
0	1.24	1.24
0.10	1.32	0.72
0.22	1.32	0.85
0.35	1.58	1.13
0.49	1.52	1.08

^a Calculada mediante resultados de H₂-TPR.

^b Calculada mediante resultados de H₂-TPR y quimisorción con N₂O según la ecuación (3.6).

4.1.3 TEM

Las imágenes obtenidas mediante TEM se presentan en la Figura 7.10 (Anexo 7.3.1), donde se pueden identificar claramente las nanopartículas de cobre independiente del contenido de promotor, las cuales corresponden a las circunferencias de menor tamaño. Por otro lado, a medida que se aumenta el contenido de promotor, se pueden observar aglomerados menos densos, lo que podría indicar la presencia de Zr, aunque no de manera tan definida. Este comportamiento podría estar relacionado con una forma amorfa, tal como se indicó en los resultados de XRD dado que no se observa un ordenamiento cristalino. Este fenómeno se visualiza con mayor detalle en el Anexo 7.3.2.

Mediante el conteo y medición de las nanopartículas de cobre, se calcularon los diámetros promedio y la dispersión de este metal, valores presentados en la Tabla 4.2. Se observa que los catalizadores con contenido de zirconia poseen una dispersión mayor en comparación al catalizador no promovido, aumentando del 14% a un rango entre 21 y 30%, alcanzando su máximo en CuZrO_x/TiO₂-0.35, demostrando el efecto positivo que tiene la zirconia en la dispersión del cobre [60]. Al ser los diámetros de partícula relativamente similares entre los catalizadores promovidos, variando entre 3.5 y 5 nm, es posible estudiar el efecto del contenido de promotor en la cinética, aunque de todas maneras sí existirá cierta influencia en la reacción dada la sensibilidad a la estructura.

Analizando los tamaños obtenidos presentados en la Tabla 4.2, se observa una alta diferencia en los diámetros desde XRD y TEM, incluso comparándolo con el diámetro promedio ponderado por volumen. Esta diferencia está relacionada con la no detección de cristales pequeños en XRD y la morfología de las partículas de cobre que provoca un sobredimensionamiento en el cálculo desde la ecuación de Scherrer [61].

Tabla 4.2. Diámetros y dispersión de catalizadores CuZrO_x/TiO₂ según TEM y XRD.

$\frac{nZr}{nZr + nCu}$	$\overline{d}_n / \text{nm}^a$	$\overline{d}_s / \text{nm}^b$	$\overline{d}_v / \text{nm}^c$	L / nm^d	Dispersión $D_{Cu} / \%^e$
0	7.32	10.36	12.12	18.5	14.2
0.10	4.28	7.82	11.58	20.3	24.2
0.22	4.06	5.14	5.59	19.7	25.5
0.35	3.45	4.92	6.36	20.4	30.0
0.49	4.96	7.19	7.95	28.7	20.9

^a Calculado desde TEM según la ecuación (3.2).

^b Calculado desde TEM según la ecuación (3.3).

^c Calculado desde TEM según la ecuación (3.4).

^d Calculado desde XRD con la ecuación de Scherrer según la ecuación (3.1).

^e Dispersión de la fase cobre según diámetro promedio aritmético dado por TEM según la ecuación (3.5).

4.1.4 Resultados cinéticos

La Figura 4.3 presenta los resultados de reacción en términos de conversión de CO₂ y selectividad de MeOH en condiciones de 8 bar y flujo de 20 mL·min⁻¹ con razón CO₂:H₂=1: 3. Se puede observar que la conversión no posee una tendencia monótona, ya que luego de disminuir en CuZrO_x/TiO₂-0.10 aumenta notoriamente hasta CuZrO_x/TiO₂-0.22, para luego caer en menor proporción y mantenerse constante en CuZrO_x/TiO₂-0.35 y 0.49, donde el catalizador con mayor carga de Zr posee un aumento de un 27% en la conversión con respecto al catalizador base. Por otro lado, la selectividad aumenta progresivamente con el contenido de Zr alcanzando un 75%, demostrando un efecto promotor de la zirconia. Es evidente que en cada catalizador la selectividad disminuye a mayor temperatura favoreciendo la reacción de rWGS.

En el Anexo 7.5.2 se presentan los gráficos de estabilidad de la reacción, donde se visualiza que la producción de metanol tarda en estabilizarse hasta 8 horas. Además, se presenta un resumen con los resultados cinéticos en el Anexo 7.5.4.

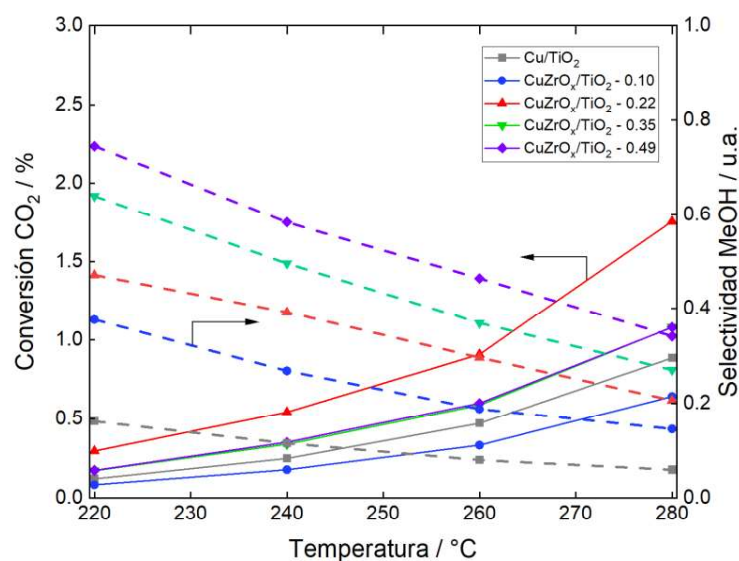


Figura 4.3. Conversión y selectividad en función de la temperatura para catalizadores CuZrO_x/TiO₂ en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min⁻¹, 25% vol. CO₂ / 75% vol. H₂. —: conversión, - -: selectividad.

La Figura 4.4 corresponde a los gráficos de Arrhenius para ambos productos, donde se observa que la velocidad de producción de metanol aumenta a medida que se agrega promotor hasta mantenerse relativamente constante desde CuZrO_x/TiO₂-0.22, alcanzando una diferencia de casi un orden de magnitud con relación al catalizador no promovido. Por otro lado, la velocidad de formación de CO presenta un comportamiento más errático, pero en general se observa que la velocidad tiende a ser menor para los catalizadores promovidos, a excepción de CuZrO_x/TiO₂-0.22, que presenta la máxima velocidad, explicando así por qué existe una máxima conversión en esta concentración.

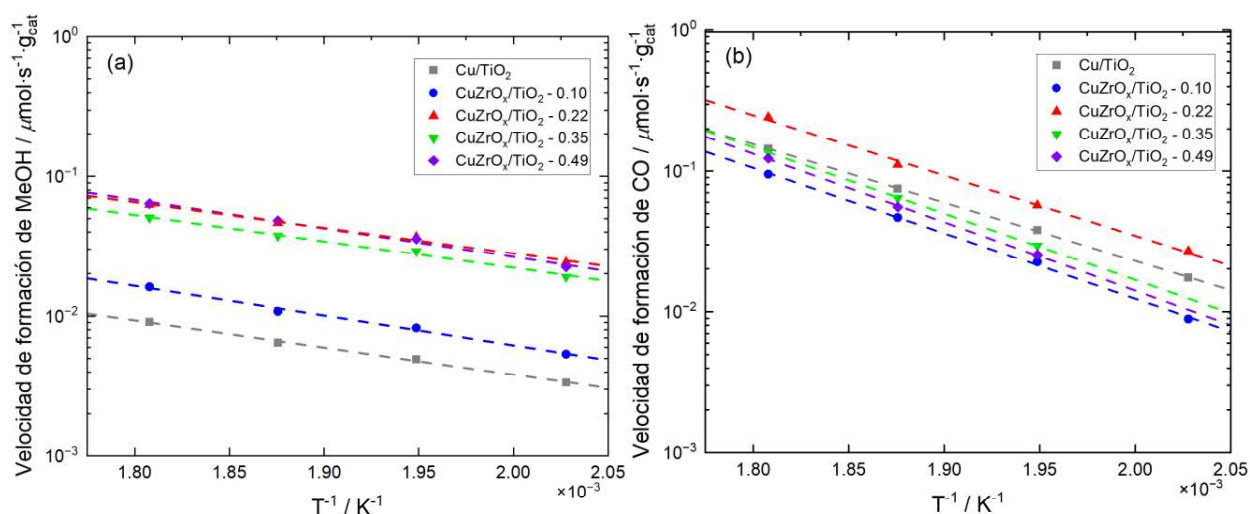


Figura 4.4. Gráfico de Arrhenius de la producción (a) MeOH y (b) CO para catalizadores CuZrO_x/TiO₂ en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min⁻¹, 25% vol. CO₂ / 75% vol. H₂.

Además, en la Figura 4.5 se grafican las velocidades de formación en función de la fracción de promotor para visualizar de manera más clara su efecto. Es posible observar que el aumento progresivo en la selectividad se debe principalmente al aumento en la velocidad de formación de MeOH, junto con la disminución de producción de CO a mayores cargas de promotor.

Las velocidades TOF se presentan en el Anexo 7.5.5, donde es posible observar cómo en CuZrO_x/TiO₂-0.22 se alcanza una velocidad mucho mayor tanto para la formación de MeOH como para CO. Este podría considerarse incluso como un punto atípico, ya que al excluirlo, el TOF tanto para el metanol como el monóxido de carbono sigue una tendencia definida.

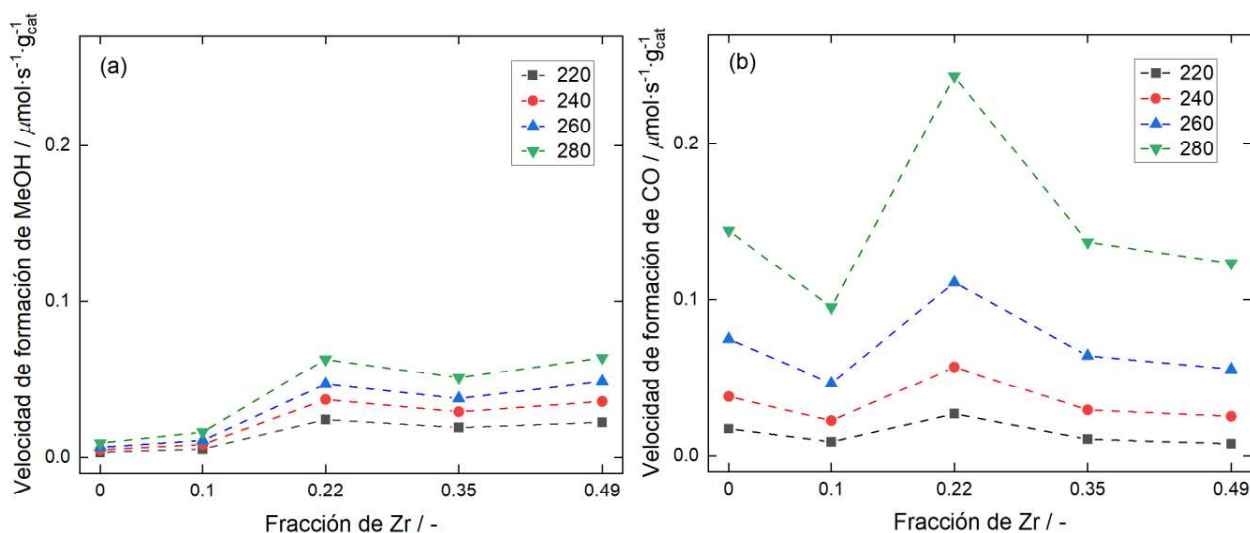


Figura 4.5. Velocidades de formación de la producción de (a) MeOH y (b) CO para catalizadores CuZrO_x/TiO₂ en función del contenido de Zr.

Las energías aparentes de activación se presentan en la Figura 4.6. En el caso del MeOH, se observa que la E_{ap} no presenta un cambio significativo para el catalizador sin y con promotor, lo cual, junto al aumento de velocidad para la formación de metanol a medida que aumenta el contenido de promotor según la Figura 4.5, sugiere la formación de nuevos sitios activos de reacción. Para el catalizador no promovido, se sostiene que el sitio activo de la formación del metanol es la interfase Cu-TiO₂ [39], mientras que para los promovidos se añadirían los sitios de la interfaz Cu-ZrO_x, los cuales serían mayoritarios a mayores cargas de promotor. Siendo dos sitios distintos y al mantenerse la energía de activación, puede indicar que dicha energía es similar para ambos sitios. La energía de activación similar indicaría la misma naturaleza entre los sitios, aunque se sugiere realizar un análisis cinético más profundo para estudiar el efecto de la presión de H₂ y CO₂ y la posible variación de los órdenes de reacción. Posteriormente, al aumentar el contenido de Zr y mantenerse la E_{ap} , indica que los sitios son de la misma naturaleza y, por lo tanto, el aumento progresivo en la velocidad de formación del metanol hasta CuZrO_x/TiO₂-0.22 sugiere un aumento en el número de sitios debido al aumento del contenido de promotor y por lo tanto de la interfaz Cu-Zr. A partir de CuZrO_x/TiO₂-0.22 se observa que la velocidad de MeOH se mantiene prácticamente constante al aumentar el contenido del promotor según la Figura 4.5, lo cual sugiere que se no se forman más sitios activos. En el caso del CO, no se observa un cambio significativo en la E_{ap} y las velocidades de formación prácticamente no varían (a excepción de CuZrO_x/TiO₂-0.22), lo que sugiere que los nuevos sitios formados en la interfaz Cu-Zr son exclusivos para la formación de MeOH [62], lo que provoca el aumento en la selectividad.

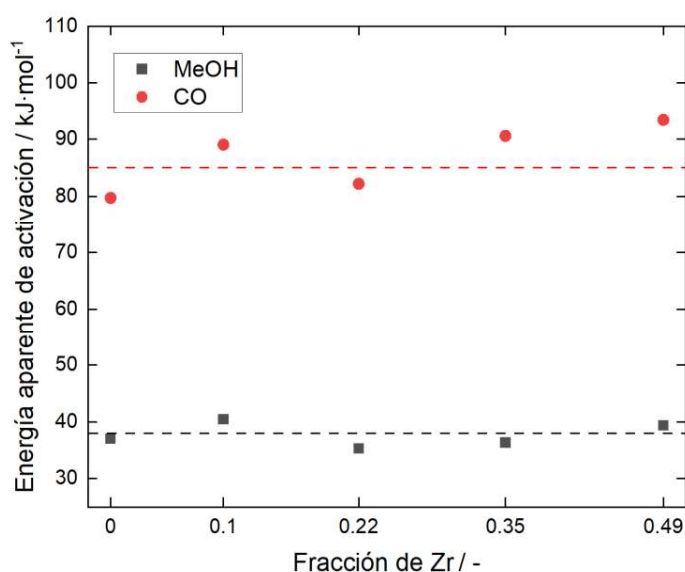


Figura 4.6. Energías aparentes de activación en función del contenido de Zr para catalizadores CuZrO_x/TiO₂. Las rectas segmentadas son sólo para facilitar la visualización de tendencias al lector.

El efecto promotor de la Zr en la formación de metanol se puede deber a la configuración amorfa de la zirconia (a-ZrO₂), tal como se observó en XRD y TEM. Esta fase provoca la estabilización de partículas de menor tamaño [63], donde debido a su alta área superficial es esencial en la formación de interfaz Cu-Zr y por lo tanto de una mayor cantidad de sitios activos para formar metanol. Una alta área interfacial se ha considerado el factor principal para la síntesis de metanol por sobre la dispersión del cobre o de los óxidos [64]. Se ha propuesto además que la zirconia amorfa presenta una mayor selectividad que la m-ZrO₂ debido a la débil adsorción del metanol, evitando la formación de CO desde la descomposición de este compuesto [65]. Además, se ha señalado que la zirconia continúa en su estado de oxidación Zr⁴⁺ con una concentración de vacancias de oxígeno despreciables, siendo este sitio ácido de Lewis donde ocurre la adsorción de CO₂ para su posterior hidrogenación y la formación de metanol a través del mecanismo formato a metoxilos [66].

Por otro lado, se observa que, a partir de CuZrO_x/TiO₂-0.22, la velocidad de formación de metanol se mantiene prácticamente constante a pesar del aumento en el contenido de promotor. Esto podría deberse a un efecto estructural, en el que se alcanza una saturación de la interfaz entre el cobre y la zirconia, tal como se presenta en la Figura 4.7.



Figura 4.7. Representación gráfica del efecto del promotor de Zr en la superficie de catalizadores Cu/TiO₂. Gris: soporte TiO₂, naranja: nanopartículas de Cu, morado: nanopartículas de ZrO₂.

En el Anexo 7.5.6 se presenta la comparación entre los catalizadores estudiados con Cu/ZrO₂ reportado por Vergara et al. (2024) [57], el cual tiene un mejor rendimiento cinético. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la selectividad aumentó progresivamente con la cantidad de promotor sin llegar a un punto asintótico, lo cual puede indicar que un mayor contenido de zirconia podría tener aún mejores resultados cinéticos. Se ha propuesto que un óxido mixto con igual proporción de ZrO₂ y TiO₂ genera una mayor actividad catalítica debido a una mayor concentración y fuerza de sitios básicos Brønsted [64] [67]. Por otro lado, en catalizadores Pd-Cu soportados en TiO₂-ZrO₂ se observó que la mejor relación entre ambos óxidos fue de 1:9, atribuida a la mejora en el área superficial y en la adsorción de CO₂, aunque en este caso los óxidos se encontraban en distintas fases cristalinas [68]. En ambos casos, la sinergia entre ambos componentes genera una mejora en la cinética en relación con los catalizadores binarios de estos mismos compuestos.

4.2 CuGaO_x/TiO₂

4.2.1 XRD

Los resultados de XRD se presentan en la Figura 4.8. Al igual que para los catalizadores promovidos por Zr, se pueden observar las fases cristalinas anatasa y rutilo del TiO₂ (ICSD 98–020-2243 y ICSD 98–003-3837, respectivamente) como también los peaks característicos de cobre metálico en 43.3 y 50° (ICSD 98–005-3247). En el catalizador CuGaO_x/TiO₂-0.43 se produce un aumento significativo en la intensidad de estos picos, observando además la aparición de un peak a los 74°, correspondiente al plano (220) del cobre metálico. Vale mencionar que este peak se presenta en los demás catalizadores, pero es prácticamente indetectable. El aumento en la intensidad de los peaks indica cristales de mayor tamaño y una menor dispersión [69], provocado por el aumento en el contenido de galio. Por otro lado, no se detectan peaks asociados a Ga₂O₃ ni a otros compuestos de Ga, suponiendo así que este se encuentra en fase amorfa o en cristales muy pequeños. Los diámetros de los cristales de cobre fueron calculados mediante la ecuación de Scherrer y se presentan en la Tabla 4.4.

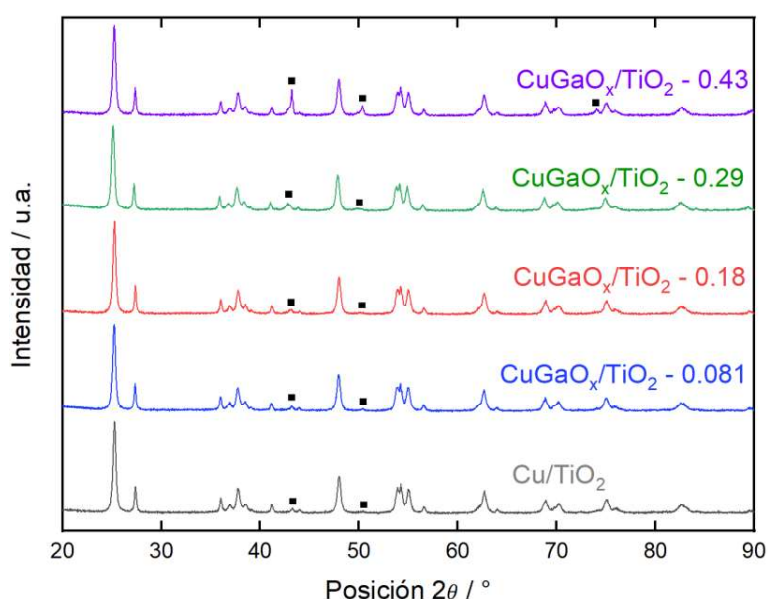


Figura 4.8. Patrones XRD ex situ para catalizadores CuGaO_x/TiO₂. ■: Cristales de cobre metálico. Otros peaks corresponden a las fases anatasa y rutilo del TiO₂. Las muestras fueron analizadas post-reducción.

4.2.2 TPR con quimisorción de N₂O

Desde los perfiles de reducibilidad de los catalizadores mediante TPR, entregados en la Figura 4.9, se observa que el catalizador no promovido y el con menor cantidad de galio poseen dos peaks bajo los 200 °C, correspondientes a la reducción de cobre disperso y al seno de nanopartículas de cobre más grandes. Luego, en los catalizadores con razón molar de Ga de 0.18 y 0.29, se detecta un único peak en este rango de temperatura pero de mayor intensidad a aproximadamente 180 °C, el cual indica que

el cobre reducido se encuentra menos disperso. Además, se observa un segundo peak a alrededor de los 230 °C posiblemente asociado a la reducción parcial del óxido de galio. Por otro lado, para CuGaO_x/TiO₂-0.43 se observan picos a mayores temperaturas y con una intensidad considerablemente menor. Esto se puede deber a una fuerte interacción entre el cobre y el galio como la formación de una espinela CuGa₂O₄ [70], los cuales dificultan la reducción haciéndola de forma escalonada a través de pasos desde CuO a Cu⁰ vía Cu⁺ [71]. Por otro lado, también existe la hipótesis que el primer peak dada su baja intensidad podría indicar la reducción de sólo una fracción del cobre disponible, mientras que los peaks a mayor temperatura corresponderían a la reducción parcial del promotor, donde se ha indicado reducción parcial de Ga₂O₃ en este rango de temperatura [72]. Finalmente, también se plantea la posibilidad de un efecto SMSI, donde la reducción adicional a mayor temperatura en la razón Ga-0.18 y 0.29 podría deberse a la reducción del soporte. En CuGaO_x/TiO₂-0.43 un exceso de este efecto podría formar una capa densa sobre el cobre bloqueando el acceso al H₂ y por lo tanto dificultando la reducción [73].

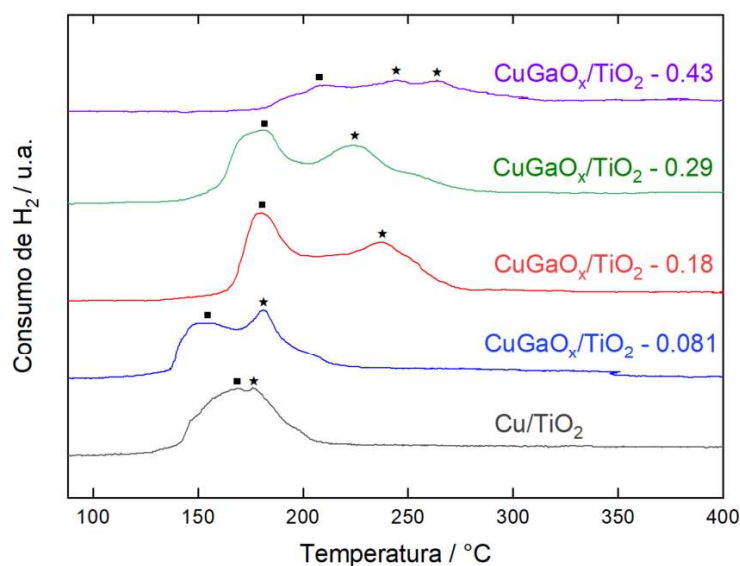


Figura 4.9. Perfiles de consumo de H₂ según temperatura en TPR para catalizadores Cu/TiO₂ promovidos por Ga₂O₃.

■: Partículas de cobre altamente dispersas. ★: Bulk de clusters de cobre y TiO₂/Ga₂O₃.

Al analizar la razón entre el H₂ y el contenido de cobre en cada catalizador, presentada en la Tabla 4.3, se observa un aumento progresivo hasta CuGaO_x/TiO₂-0.18 alcanzando un valor de 2.33, indicando la reducción parcial de otros componentes además del cobre, tal como se discutió anteriormente. Sin embargo, en CuGaO_x/TiO₂-0.43 la razón disminuye considerablemente siendo incluso menor que el catalizador no promovido. Esto se podría deber a la presencia de algún compuesto que está cubriendo parcialmente las partículas de cobre, dificultando el acceso al H₂ al

cobre y, por ende, su reducción. Tal como se mencionó anteriormente, existen dos hipótesis para explicar este fenómeno. La primera es la posible presencia de un efecto SMSI, donde si bien no es común en catalizadores de cobre soportados en titanía [74], se ha reportado en otros sistemas que el galio es capaz de inducir la migración del soporte hacia la superficie del cobre [37]. En este caso, la magnitud del efecto podría ser tal que la capa formada sobre el cobre es de un espesor suficiente para impedir el acceso de H₂ [74]. La segunda hipótesis es que el galio está estabilizando al cobre, provocando una disminución en el cobre reducible [75].

Finalmente, se calculó la dispersión del cobre (Tabla 4.3), donde nuevamente se obtuvieron valores sobre 1, pero que comienzan a disminuir a medida que aumenta la razón del promotor. Este comportamiento se observa en la Figura 7.7 (Anexo 7.2.4), donde la cantidad de H₂ consumido en el TPR-2 es mucho menor a la del primer TPR a medida que aumenta el contenido de promotor. Esta tendencia podría explicarse por fenómenos discutidos anteriormente, tal como una migración del soporte hacia la superficie del cobre o un recubrimiento del galio que produce la estabilización del cobre en subóxidos o la formación de una aleación. Estos fenómenos aumentan con el contenido del promotor y provocan la reducción del soporte y/o el promotor e incluso la dificultad de reducción del cobre, invalidando así que la ecuación (3.6). Se supone que la oxidación de N₂O es selectiva hacia el Cu y, en algunos casos oxida TiO_{2-x} reducido parcialmente [76]. Sin embargo, tras una posible reducción parcial del galio en el primer TPR este no se reoxida con el óxido nitroso, lo que resulta en una disminución en la relación de hidrógeno consumido entre ambos TPRs y por lo tanto en el valor de dispersión calculado, siendo esta hipótesis la más relacionada a este resultado.

Tabla 4.3. Razón H₂/Cu y dispersión para catalizadores CuGaO_x/TiO₂ según H₂-TPR con quimisorción de N₂O.

$\frac{nGa}{nGa + nCu}$	Razón H ₂ /Cu ^a	Dispersión ^b
0	1.24	1.24
0.081	1.48	1.21
0.18	2.33	0.86
0.29	2.15	0.55
0.43	1.06	0.33

^a Calculada mediante resultados de H₂-TPR.

^b Calculada mediante resultados de H₂-TPR y quimisorción con N₂O según la ecuación (3.6).

4.2.3 TEM

Las imágenes obtenidas por TEM se presentan la Figura 7.11 (Anexo 7.3.1) donde se pueden observar de manera clara las nanopartículas de cobre hasta el catalizador CuGaO_x/TiO₂-0.18, siendo para los

catalizadores con mayor contenido de promotor indistinguibles. La no detección de las partículas podría deberse a un aumento significativo en el tamaño de las partículas de cobre, lo que impide diferenciarlas de las del soporte debido a un tamaño similar, haciendo imposible su conteo y medición. Por otro lado, también es posible una disminución del tamaño por debajo de los 2 nm, lo que dada la baja resolución en TEM hace imposible su visualización. Según los tamaños resultados obtenidos por XRD (Tabla 4.4), se observa que los catalizadores CuGaO_x/TiO₂-0.29 y CuGaO_x/TiO₂-0.43 poseen el menor y mayor tamaño de partículas, respectivamente. Esto puede proporcionar ciertas pistas aunque hay que considerar que este cálculo no es preciso. El aumento de tamaño en el catalizador con mayor contenido de galio ayuda a sostener la hipótesis del efecto SMSI, ya que dicho efecto se magnifica a medida que aumenta el tamaño de las nanopartículas metálicas [77]. Además, se ha reportado que, sobre cierta carga, el galio como promotor reduce la dispersión del cobre [29]. También, se ha observado en catalizadores CuGaO_x/SiO₂, la formación de una aleación Cu-Ga a medida que aumenta el contenido de este galio, lo que provoca un aumento también en el tamaño de las partículas de cobre debido al aumento de galio en la aleación [78].

Desde las imágenes obtenidas se realizó el conteo y medición de las nanopartículas de cobre, donde los diámetros y valores de dispersión calculados se presentan en la Tabla 4.4. Cabe mencionar que no se pudo realizar para los catalizadores donde no se observaron nanopartículas de cobre. Se puede observar que la adición del promotor disminuye el diámetro de las nanopartículas, disminuyendo desde 7.3 nm en el catalizador no promovido a 4 nm aproximadamente, mostrando una mejora en la dispersión hasta un 25%. Además, se observa que el diámetro calculado por XRD nuevamente sobredimensiona este valor incluso en comparación con el diámetro ponderado por volumen.

Tabla 4.4. Diámetros y dispersión de catalizadores CuGaO_x/TiO₂ según TEM y XRD.

$\frac{n\text{Ga}}{n\text{Ga} + n\text{Cu}}$	$\overline{d}_n / \text{nm}^a$	$\overline{d}_s / \text{nm}^b$	$\overline{d}_v / \text{nm}^c$	L / nm^d	Dispersión $D / \%^e$
0	7.32	10.36	12.12	18.5	14.16
0.081	4.28	11.43	17.83	19.5	23.10
0.18	4.06	5.14	5.59	13.9	25.53
0.29	-	-	-	12.2	-
0.43	-	-	-	27.0	-

^a Calculado desde TEM según la ecuación (3.2).

^b Calculado desde TEM según la ecuación (3.3).

^c Calculado desde TEM según la ecuación (3.4).

^d Calculado desde XRD con la ecuación de Scherrer según la ecuación (3.1).

^e Dispersión de la fase cobre según diámetro promedio aritmético dado por TEM según la ecuación (3.5).

4.2.4 HR-TEM con STEM-EDS

Tras los resultados de TEM y la no detección de nanopartículas de cobre, se decidió realizar un análisis HR-TEM con EDS, seleccionando un catalizador donde se identificaran nanopartículas y otro en el que no se observaran. De esta manera, se analizaron los catalizadores CuGaO_x/TiO₂-0.18 y CuGaO_x/TiO₂-0.43, cuyas imágenes obtenidas se presentan en la Figura 4.10. En el catalizador CuGaO_x/TiO₂-0.18 es posible observar las nanopartículas de cobre de forma hemisféricas soportadas sobre TiO₂. Por otro lado, en el catalizador con mayor contenido de Ga no es posible identificar las nanopartículas, ocurriendo el mismo fenómeno que en TEM. Además, se visualizan franjas reticulares en el soporte, lo que demuestra el estado cristalino de la titania.

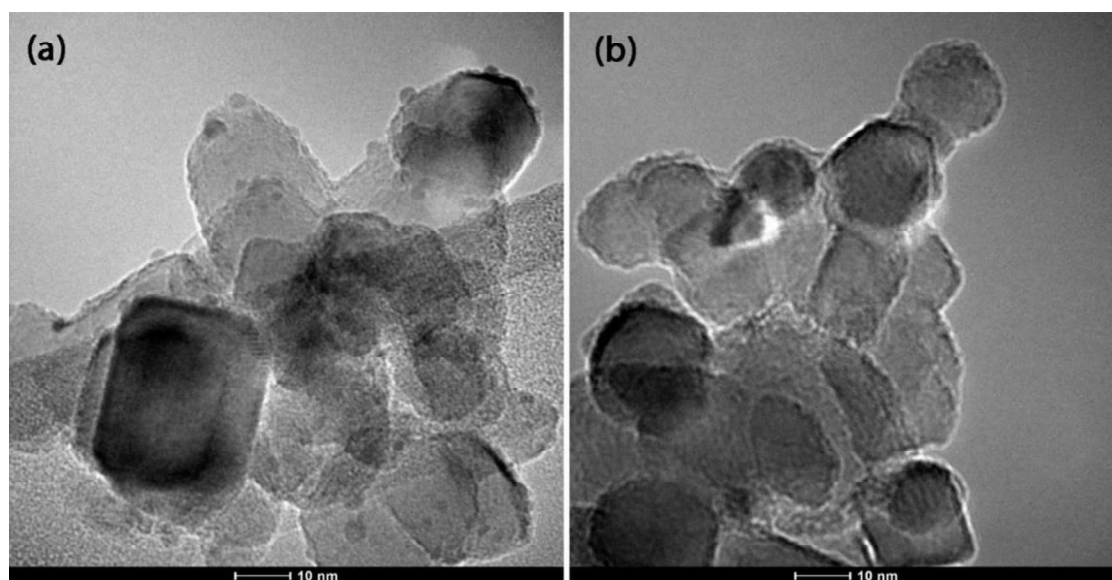


Figura 4.10. Imágenes HR-TEM para catalizadores (a) CuGaO_x/TiO₂-0.18 y (b) CuGaO_x/TiO₂-0.43.

Para el catalizador CuGaO_x/TiO₂-0.18, se realizó el conteo y medición de las nanopartículas observadas en las imágenes de HR-TEM, donde la distribución obtenida se presenta en la Figura 7.14 (Anexo 7.3.3). El diámetro aritmético promedio obtenido es de 2.38 nm, menor al conseguido según TEM, con una dispersión del 44%. Esta diferencia se puede deber a la resolución de las imágenes de cada análisis, lo que permite observar partículas de un menor tamaño en HR-TEM que son indistinguibles en TEM, así como una mejor diferenciación y clasificación de partículas de mayor tamaño. En consecuencia, se puede concluir que los conteos realizados por TEM puede sobredimensionar el diámetro promedio de las partículas y, por lo tanto, subestimar la dispersión real. La comparación entre ambas distribuciones se presenta en el Anexo 7.3.4.

Por otro lado, la no observación de las partículas de cobre para el catalizador CuGaO_x/TiO₂-0.43 se puede deber a partículas de bajo tamaño imperceptibles a través de esta técnica o, por el contrario, de un tamaño mayor y similar al de las partículas del soporte, impidiendo diferenciarlas visualmente. A través del mapeo elemental realizado con STEM-EDS, presentado en la Figura 4.13, se observa como para el catalizador CuGaO_x/TiO₂-0.18 el cobre se encuentra altamente disperso sobre el soporte, con una acumulación localizada de cobre debido probablemente a la superposición de partículas, lo cual se evidencia en la imagen STEM como en la alta concentración de los elementos en esa zona específica. Además, también es posible observar que el galio está ampliamente disperso. Por otro lado, para el catalizador con mayor contenido de galio, se pueden observar que el cobre se concentra en dos zonas definidas, lo que sugiere la formación de partículas de mayor tamaño, siendo de aproximadamente 15 nm. Esto permite explicar la imposibilidad de visualizar estas partículas mediante TEM y HR-TEM, dado que poseen un tamaño similar al soporte dificultando su diferenciación.

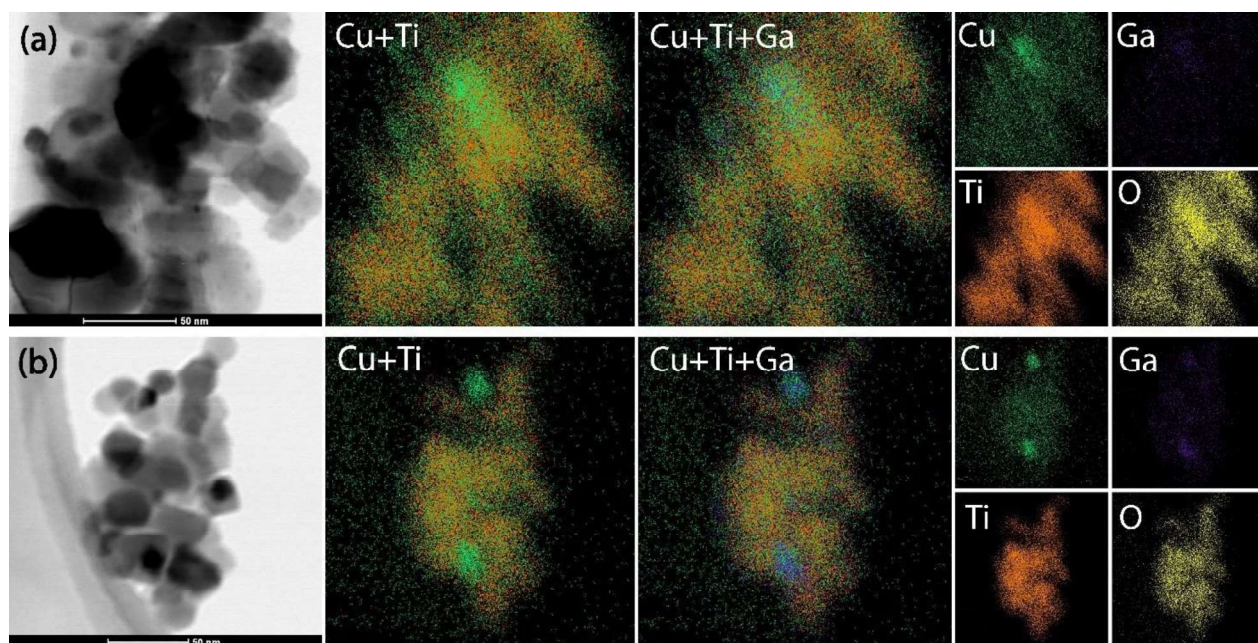


Figura 4.11. Imágenes STEM-EDS para catalizadores (a) CuGaO_x/TiO₂-0.18, (b) CuGaO_x/TiO₂-0.43. Escala: 50 nm.

Al realizar un zoom en la zona superior del catalizador CuGaO_x/TiO₂-0.43 en la Figura 4.11 y superponiendo una imagen de HR-TEM tomada en la misma zona, es posible analizar detalladamente la distribución espacial e interacción de las nanopartículas de cobre, el promotor y el soporte, como se muestra en la Figura 4.12. Se observa como la nanopartícula del metal se encuentra sobre el soporte, sin partículas de titanio sobre esta, descartando en primera instancia un posible efecto SMSI. Además,

se observa que el galio se localiza principalmente en el mismo sector que el cobre. Esto puede indicar una posible estabilización entre ambos componentes, donde el Ga prefiere ubicarse en contacto con el metal facilitando la formación de subóxidos entre ambos componentes, lo cual también se evidencia por la baja cantidad de oxígeno en dicha zona. Este fenómeno podría provocar un posible recubrimiento o migración del promotor sobre el Cu e incluso la formación de una aleación Cu-Ga en la superficie, lo que explicaría los resultados observados en TPR.

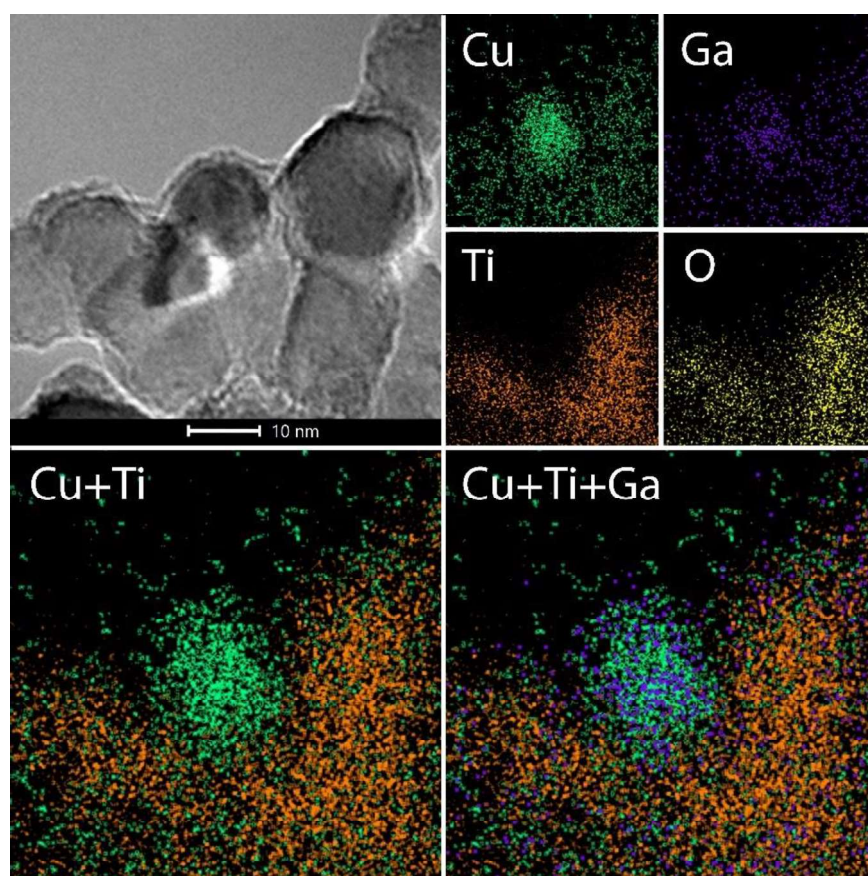


Figura 4.12. Imágenes HR-TEM y STEM-EDS para catalizador CuGaO_x/TiO₂-0.43. Escala: 10 nm.

4.2.5 Resultados cinéticos

Los resultados de la reacción, en términos de conversión de CO₂ y selectividad de MeOH, se presentan en la Figura 4.13. En cuanto a la conversión, se observa que esta se mantiene relativamente constante al agregar bajas cantidades de Ga, llegando a un máximo de 1% en CuGaO_x/TiO₂-0.081 a 280° C, para luego disminuir progresivamente a medida que se aumenta el contenido de promotor, alcanzando una conversión casi nula para CuGaO_x/TiO₂-0.43. Por otro lado, la selectividad aumenta en función del contenido de promotor hasta alcanzar un 50% para CuGaO_x/TiO₂-0.29 a 220 °C, para luego

disminuir drásticamente en CuGaO_x/TiO₂-0.43 alcanzando valores similares al catalizador no promovido. En el Anexo 7.5.2 se presentan los gráficos de estabilidad, donde al igual que en los catalizadores promovidos por Zr se observa una demora en la estabilización de la producción de metanol. Además, se presenta un resumen de los resultados cinéticos en el Anexo 7.5.4.

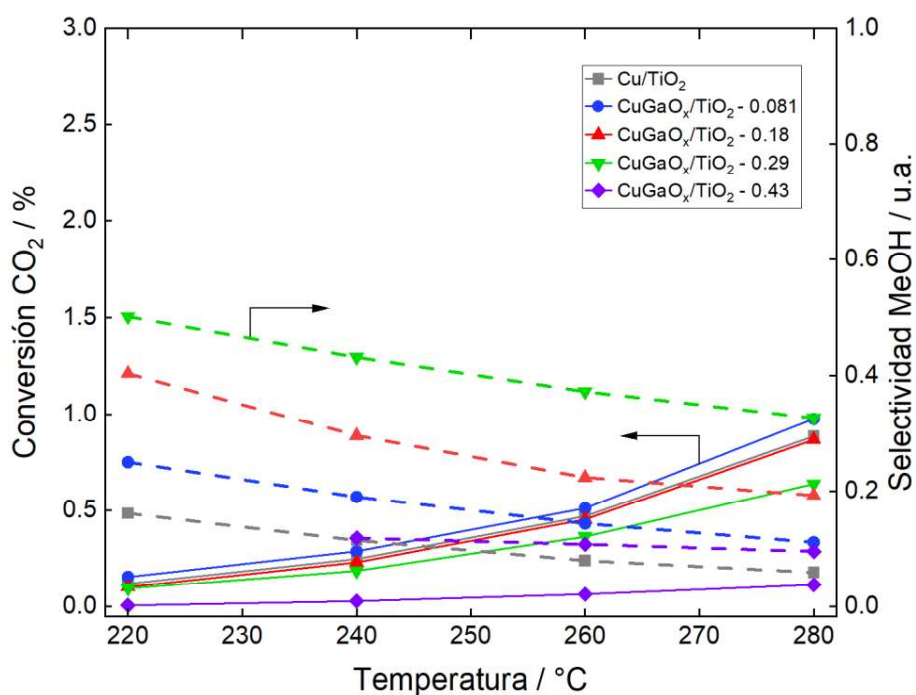


Figura 4.13. Conversión y selectividad en función de la temperatura para catalizadores CuGaO_x/TiO₂ en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min⁻¹, 25% vol. CO₂ / 75% vol. H₂. —: conversión, - -: selectividad.

Las velocidades de formación a través de los gráficos de Arrhenius son presentadas en la Figura 4.14 y las velocidades según la fracción de Ga se presentan en la Figura 4.15. Se observa que la velocidad de formación de metanol aumenta con el contenido de galio hasta el catalizador CuGaO_x/TiO₂-0.29, con un incremento menor a un orden de magnitud. Sin embargo, para carga mayor a este punto disminuye drásticamente, cayendo más de un orden de magnitud, llegando a ser incluso inferior al catalizador no promovido. Además, es posible observar distintas pendientes entre las rectas de Arrhenius para cada catalizador. En cuanto a la formación de monóxido de carbono, se observa una tendencia a la disminución de la velocidad a medida que aumenta el contenido del promotor, disminuyendo un orden de magnitud para el catalizador CuGaO_x/TiO₂-0.43 en relación con el catalizador sin promover.

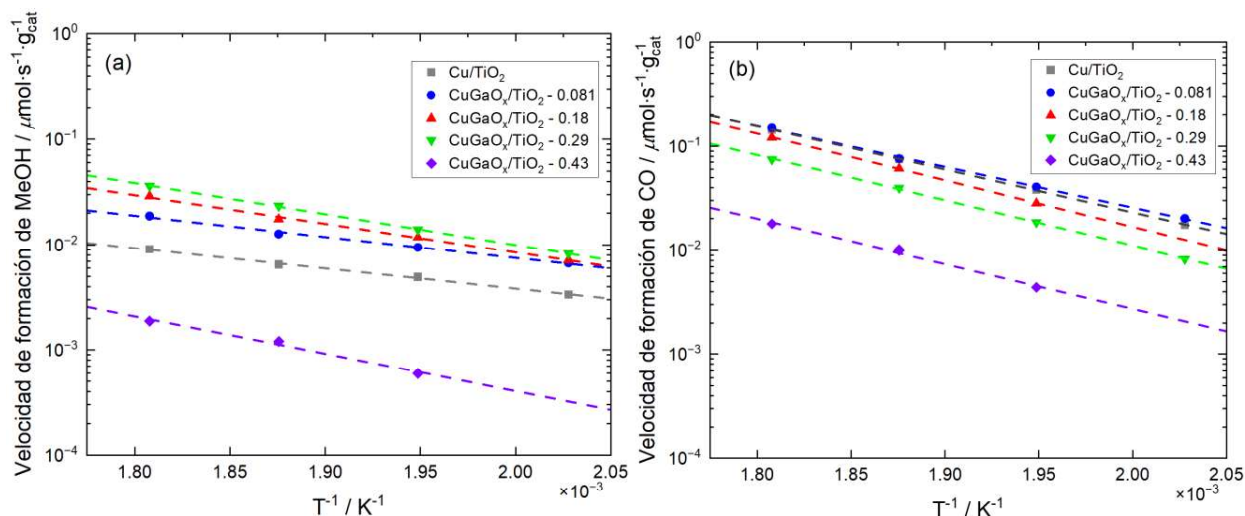


Figura 4.14. Gráfico de Arrhenius de la producción (a) MeOH y (b) CO para catalizadores CuGaO_x/TiO₂ en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min⁻¹, 25% vol. CO₂ / 75% vol. H₂.

La Figura 4.15 ayuda a dilucidar los resultados en términos de conversión y selectividad. La conversión se mantiene relativamente constante hasta CuGaO_x/TiO₂-0.18 debido al aumento progresivo en la formación de MeOH y la disminución en la de CO. Sin embargo, en Ga-0.29 a pesar del aumento en la velocidad en la formación de MeOH, la reducción para la de CO es aún mayor, provocando la disminución en la conversión y un aumento en la selectividad. Finalmente, en CuGaO_x/TiO₂-0.43 la velocidad de CO continua disminuyendo, pero también lo hace la de metanol llegando a ser prácticamente nula, resultando así en una conversión y selectividad cercanas a cero. En el Anexo 7.5.5 se presentan los gráficos TOF y en el Anexo 7.5.7 se comparan estos valores con el catalizador CuGaO_x/SiO₂ con bajas cargas de Ga reportado por Gómez (2024) [30], donde se observa una mejor cinética y por lo tanto mayor sinergia para los catalizadores soportados por TiO₂.

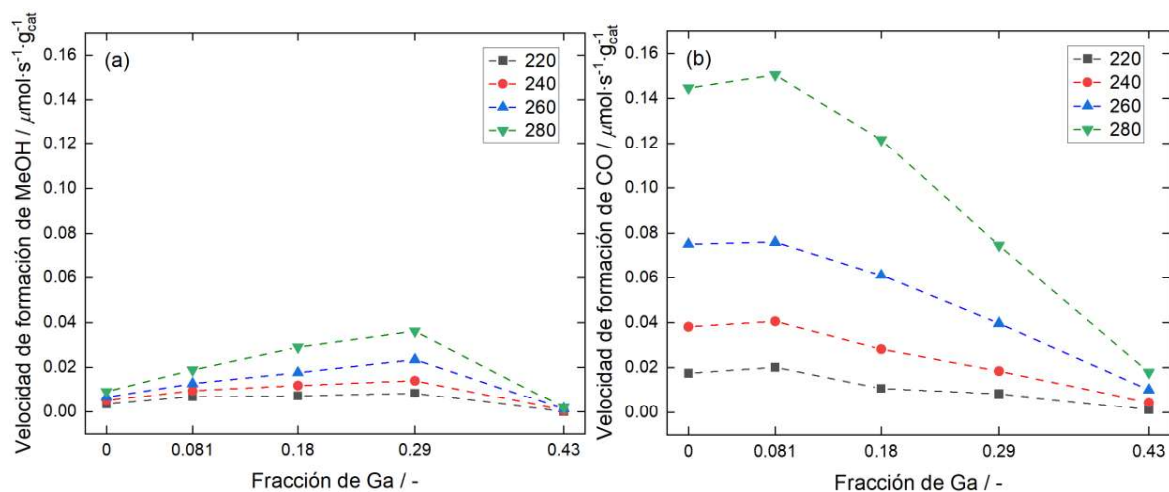


Figura 4.15. Velocidades de formación de la producción de (a) MeOH y (b) CO para catalizadores CuGaO_x/TiO₂ en función del contenido de Ga.

Las energías aparentes de activación se presentan en la Figura 4.16. Se observa que en el caso del CO la E_{ap} se mantiene relativamente constante al aumentar la cantidad de promotor, lo que sugiere que los sitios mantienen su naturaleza. Sin embargo, al disminuir progresivamente la velocidad de formación del monóxido de carbono indica que el número de sitios está disminuyendo debido a la presencia de Ga. Por otro lado, para el MeOH, la energía aparente comienza a aumentar en función del contenido de galio, lo que sugiere la formación de un nuevo sitio, posiblemente en la interfaz entre el cobre y el galio. Sin embargo, se observa que la E_{ap} no alcanza un estado estacionario, aumentando significativamente en CuGaO_x/TiO₂-0.43, lo que indica un cambio en la naturaleza de los sitios formados, reflejado en el drástico descenso en la velocidad de formación del MeOH. A pesar del aumento en la E_{ap} de metanol, la velocidad de formación aumenta continuamente (con excepción en CuGaO_x/TiO₂-0.43), lo que sugiere que mientras se incrementa la cantidad del promotor existe también una mayor cantidad de estos nuevos sitios activos, los cuales parecen ser exclusivos para la formación de MeOH.

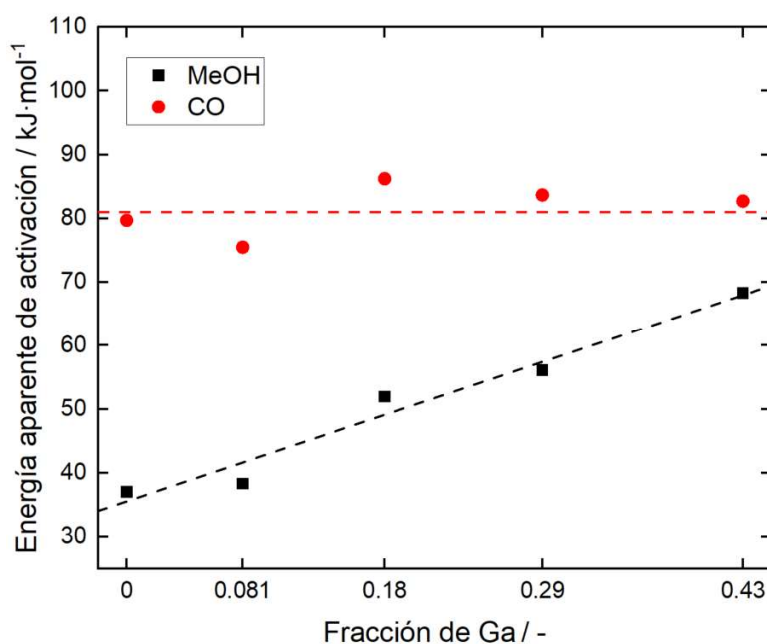


Figura 4.16. Energías aparentes de activación en función del contenido de Ga para catalizadores CuGaO_x/TiO₂. Las rectas segmentadas son sólo para facilitar la visualización de tendencias al lector.

De esta manera, hasta el catalizador CuGaO_x/TiO₂-0.29 se observa un efecto promotor del galio, evidenciado por un aumento en la velocidad de formación de metanol y la disminución en la de CO, lo cual genera un aumento progresivo en la selectividad. Este comportamiento se puede asociar a la formación de islas de óxido de galio bidimensionales incrustadas en la superficie del cobre, de un espesor de bajas capas atómicas dependiendo del contenido de galio [79]. De esta manera, a medida

que aumenta el contenido de galio, además de la formación de interfaz entre Cu y Ga sobre el soporte e incluso de una posible aleación Cu-Ga, se forman estas islas sobre las nanopartículas de cobre las cuales aumentan con el contenido de promotor, provocando así la formación de nuevos sitios activos para la formación de metanol dada la nueva interfaz creada con el cobre, donde el galio promueve la oxidación del cobre a Cu⁺ tal como se ha reportado en literatura, el cual se ha relacionado proporcional a la tasa de formación de metanol a través de la vía del formato, siendo el sitio activo Cu⁺ y GaO_x [77]. El estado de Cu⁺ permite la disociación directa del CO₂ promoviendo la síntesis del metanol [30]. Además, la formación de estas islas provoca además el bloqueo de sitios para la formación de CO, provocando el descenso en su formación.

Para el catalizador CuGaO_x/TiO₂-0.43, la nula conversión y selectividad se puede deber a un envenenamiento inducido por el promotor. Si bien el galio inicialmente promueve la formación de metanol, desde cierto contenido esta decae, provocando un comportamiento “volcánico” en la velocidad de formación de MeOH en función de la fracción de Ga. Este fenómeno se ha reportado en catalizadores de cobre promovidos por galio soportados en sílice, donde desde cierto contenido de promotor, especies Ga³⁺ encapsulan por completo la superficie de las nanopartículas mediante una capa de GaO_x de espesor monocapa la cual además presenta una tendencia irreversible a la oxidación a diferencia de los catalizadores con menor contenido de promotor [78]. Este efecto de envenenamiento provocado por el galio también se ha observado en catalizadores de paladio soportados en sílice [80].

De este modo, el galio actúa como promotor al formar islas de GaO_x sobre las nanopartículas de cobre, que provocan el aumento de la interfaz entre estos elementos y también bloquea sitios activos del cobre responsables de la formación de CO. Sin embargo, desde cierta concentración de galio comienza a envenenar el catalizador debido a que las islas de GaO_x provocan un encapsulamiento del cobre, haciendo que los sitios catalíticos sean inaccesibles para los reactivos, evitando la formación de intermediarios y productos cruciales de la hidrogenación de CO₂. Este fenómeno se presenta gráficamente en la Figura 4.17.

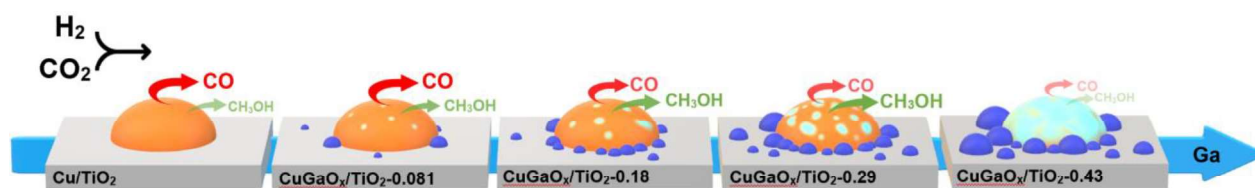


Figura 4.17. Representación gráfica del efecto promotor de Ga en la superficie de catalizadores Cu/TiO₂.

4.3 Comparación promotores

Finalmente, en la Figura 4.18 se compara el efecto de la adición de Zr y Ga, además de Ce reportado por Vergara et al. (2023) [81], en las velocidades de formación de MeOH y CO a 280 °C. En cuanto a la formación de metanol, se observa que la Zr presenta una mayor velocidad a medida que aumenta el contenido de promotor, en comparación con el Ga. Por otro lado, el Ce muestra una velocidad reportada significativamente mayor a las demás. En la formación de CO, se evidencia que el Ga es el único promotor que posee una disminución en función del contenido de promotor, lo cual se debe al bloqueo de los sitios activos para su formación, resultando menor que en la zirconia, la cual exhibe un comportamiento errático. Además, el Ce posee una clara tendencia al aumento de la velocidad de CO conforme aumenta su contenido, siendo esta significativamente superior a las demás. Esto indica una conversión mucho mayor para el Ce debido a velocidades mayores para ambos productos, pero con una selectividad levemente mayor en relación con la Zr, seguida por Ga que, si bien disminuye la formación de CO, el aumento de MeOH es mínimo.

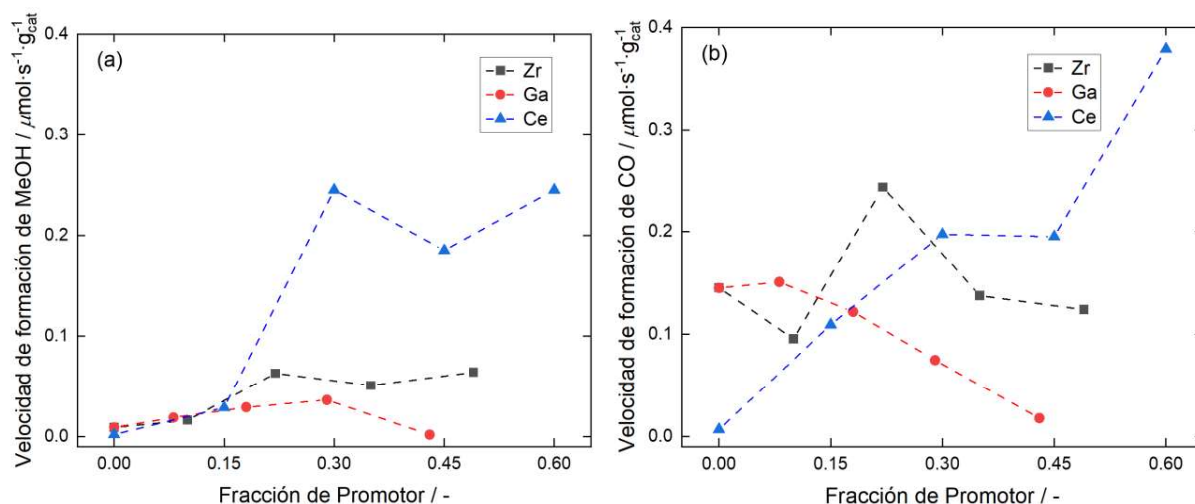


Figura 4.18. Velocidades de formación de la producción de (a) MeOH y (b) CO para catalizadores Cu/TiO₂ promovidos por Zr, Ga y Ce en función del contenido de promotor a 280 °C.

En el Anexo 7.5.8 se presentan además los gráficos de Arrhenius para los catalizadores promovidos con Zr, Ga y Ce que exhiben el mayor rendimiento, junto con el catalizador sin promover. Se observa en primer lugar que la adición de los promotores incrementa la formación de metanol en relación con el catalizador no promovido, siendo esta mayor para CuCeO_x/TiO₂-0.3, seguida por CuZrO_x/TiO₂-0.49 y CuGaO_x/TiO₂-0.29. Por otro lado, en cuanto a las velocidades de formación de CO, se evidencia que el catalizador no promovido y CuCeO_x/TiO₂-0.3 poseen las mayores velocidades dependiendo de la temperatura, seguidos por los catalizadores promovidos con Zr y Ga, no obstante, estas diferencias son bajas en comparación con las variaciones en las velocidades de formación de metanol.

5. Conclusiones

Los resultados experimentales indican que la adición de Zr en catalizadores Cu/TiO₂ mejora la selectividad hacia metanol, aumentando progresivamente con el contenido de zirconia hasta un 75%. Esto se atribuye al aumento en la velocidad de formación de metanol, la cual se estabiliza a partir de CuZrO_x/TiO₂-0.22. Por otro lado, aunque la formación de CO tiende a disminuir en comparación al catalizador no promovido, presenta un comportamiento errático, provocando que la conversión no tenga un patrón monótono.

La zirconia, identificada en fase amorfa, produjo cambios en las propiedades fisicoquímicas, reduciendo el tamaño de las nanopartículas de cobre y así aumentando su dispersión. Además, se observó la reducción parcial del promotor y/o del soporte.

Los efectos positivos en la formación de metanol se relacionan con la formación de partículas más pequeñas de cobre y la alta área superficial de la α -ZrO₂, esenciales para una mayor formación de interfaz Cu-ZrO₂, identificada como sitio exclusivo para la formación de MeOH. Desde CuZrO_x/TiO₂-0.22 se observa una posible saturación de esta interfaz a pesar de un mayor contenido de Zr, reflejado en la estabilización de la velocidad de metanol. Sin embargo, la selectividad aumenta progresivamente con el promotor, lo que sugiere que concentraciones mayores de Zr podrían optimizar aún más la producción de metanol.

Por otro lado, la adición de galio también mostró efectos positivos en la selectividad, la cual aumenta en función de su contenido debido al aumento en la velocidad de formación de MeOH y la disminución en la de CO. Este efecto se mantiene hasta CuGaO_x/TiO₂-0.43, donde la conversión permanece relativamente constante. Sin embargo, para una mayor cantidad de Ga ambas velocidades caen bruscamente, provocando una conversión cercana a cero y una selectividad nula.

La adición de galio modificó la morfología de los catalizadores, aumentando la dispersión del cobre hasta CuGaO_x/TiO₂-0.29. Para mayores contenidos de galio no se detectaron partículas, pero en el catalizador con mayor carga de Ga, se identificó la formación de cristales más grandes de cobre con un tamaño similar a las nanopartículas del promotor. El galio tiende a ubicarse en contacto directo con el cobre, lo que sugiere la formación de islas de GaO_x sobre su superficie tal como se ha reportado en literatura, lo cual se conduce con el aumento en la reducibilidad en función del contenido de promotor, que indica la reducción parcial del Ga. Sin embargo, para mayores cargas de Ga se observó

una disminución drástica en la reducción del cobre, provocada probablemente por una encapsulación del cobre por el promotor.

Estos resultados sugieren que el aumento en la velocidad de formación de metanol y la disminución en la de CO se deben probablemente a la formación de islas de GaO_x sobre la superficie del cobre, las cuales generan una mayor interfaz activa y bloquean los sitios responsables de formar CO, mejorando la selectividad. Sin embargo, para altas cargas de Ga, la capa de GaO_x cubre la totalidad de la superficie del cobre, impidiendo el acceso de los reactivos, envenenando el catalizador y causando una caída en la cinética.

En conclusión, la zirconia y el galio muestran efectos diferentes en la promoción de los catalizadores. La Zr obtuvo una mejor actividad y selectividad a través de la interfaz Cu-ZrO₂ gracias a su estado amorfo y su alta dispersión. En contraste, el Ga forma islas parcialmente oxidadas en la superficie del cobre, que provocan una mayor interfaz Cu-GaO_x y el bloqueo de sitios de CO. Sin embargo, a altas concentraciones el GaO_x encapsula la superficie del cobre desactivando el catalizador. Debido a la falta de estudios para estas configuraciones específicas de catalizadores junto a los resultados prometedores obtenidos se sugiere continuar y profundizar su análisis para poder dilucidar los fenómenos propuestos, por lo cual se sugieren una serie de recomendaciones entregadas en el Anexo 7.0.

6. Referencias

- [1] González Svatetz, C. A. (2023). Emergencia climática y alimentación. *FMC - Formación Médica Continuada en Atención Primaria*, 30(6), 306-311. <https://doi.org/10.1016/j.fmc.2023.02.006>
- [2] Rothenberg, G. (2023). A realistic look at CO₂ emissions, climate change and the role of sustainable chemistry. *Sustainable Chemistry for Climate Action*, 2, 100012. <https://doi.org/10.1016/j.scca.2023.100012>
- [3] Styring, P., Jansen, D., De Coninck, H., Reith, H., & Armstrong, K. (2011). *Carbon Capture and Utilisation in the green economy* (p. 60). New York, NY, USA: Centre for Low Carbon Futures.
- [4] Al Hashar, D. (2022). Renewable methanol production using captured carbon dioxide and hydrogen generated through water-splitting. *Engineering*, 14(8), 633-645. <https://doi.org/10.4236/eng.2022.148027>
- [5] Ong, C. W., Lin, J.-X., Tsai, M.-L., Thoe, K. S., & Chen, C.-L. (2024). Techno-economic and carbon emission analyses of a methanol-based international renewable energy supply chain. *International Journal of Hydrogen Energy*, 49 (Part B), 1572-1585. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.191>
- [6] Bartholomew, C. H.; Farrauto, R. J. In *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, 2006; pp 83–391.
- [7] Babusi Balopi, B., Agachi, P., & Danha, G. (2019). Methanol synthesis chemistry and process engineering aspects—A review with consequence to Botswana chemical industries. *Procedia Manufacturing*, 35, 367-376. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.05.054>
- [8] Bowker, M. (2019). Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *ChemCatChem*, 11(17), 4238-4246. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900401>
- [9] Aresta, M., Dibenedetto, A., & Quaranta, E. (2016). State of the art and perspectives in catalytic processes for CO₂ conversion into chemicals and fuels: The distinctive contribution of chemical catalysis and biotechnology. *Journal of Catalysis*, 343, 2-45. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.04.003>
- [10] Kattel, S., Liu, P., & Chen, J. G. (2017). Tuning selectivity of CO₂ hydrogenation reactions at the metal/oxide interface. *Journal of the American Chemical Society*, 139(29), 9739-9754. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05362>
- [11] Li, K., & Chen, J. G. (2019). CO₂ Hydrogenation to Methanol over ZrO₂-Containing Catalysts: Insights into ZrO₂ Induced Synergy. *ACS Catalysis*, 9(9), 7840-7861. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01943>
- [12] Araújo, T. P., Mitchell, S., & Pérez-Ramírez, J. (2024). Design principles of catalytic materials for CO₂ hydrogenation to methanol. *Advanced Materials*, 36(48), 2409322. <https://doi.org/10.1002/adma.202409322>

- [13] Jiang, X., Nie, X., Guo, X., Song, C., & Chen, J.G. (2020). Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol via heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, 120(15), 7984-8034. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00723>
- [14] Van den Berg, R., Prieto, G., Korpershoek, G. et al. Structure sensitivity of Cu and CuZn catalysts relevant to industrial methanol synthesis. *Nat Commun* 7, 13057 (2016). <https://doi.org/10.1038/ncomms13057>
- [15] Nakamura, J., Nakamura, I., Uchijima, T., Watanabe, T., & Fujitani, T. (1996). Model studies of methanol synthesis on copper catalysts. En J. W. Hightower, W. N. Delgass, E. Iglesia, & A. T. Bell (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 101, pp. 1389-1399). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(96\)80351-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(96)80351-X)
- [16] Behrens, M., Studt, F., Kasatkin, I., Köhl, S., Hävecker, M., Abild-Pedersen, F., et al. (2012). The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ industrial catalysts. *Science*, 336(6083), 893-897. <https://doi.org/10.1126/science.1219831>
- [17] Vu, T. T. N., Desgagnés, A., & Iliuta, M. C. (2021). Efficient approaches to overcome challenges in material development for conventional and intensified CO₂ catalytic hydrogenation to CO, methanol, and DME. *Applied Catalysis A: General*, 617, 118119. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118119>
- [18] Liang, B., Ma, J., Su, X., Yang, C., Duan, H., Zhou, H., Deng, S., Li, L., & Huang, Y. (2019). Investigation on deactivation of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(21), 9030-9037. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01546>
- [19] Liang, Y., Mao, D., Guo, X., Yu, J., Wu, G., & Ma, Z. (2021). Solvothermal preparation of CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts for methanol synthesis via CO₂ hydrogenation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 121, 81-91. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.03.049>
- [20] Raudaskoski, R., Niemelä, M.V. & Keiski, R.L. (2007). The effect of ageing time on co-precipitated Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts used in methanol synthesis from CO₂ and H₂. *Top Catal* 45, 57–60. <https://doi.org/10.1007/s11244-007-0240-9>
- [21] Mbhele, A. S., Cele, M. N., Shoji, M. L., & Friedrich, H. B. (2024). The effect of zirconia as a promoter on Cu/MOF-5 catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol. *South African Journal of Chemical Engineering*, 50, 152-161. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2024.08.003>
- [22] Baiker, A., Kilo, M., Maciejewski, M., Menzi, S., & Wokaun, A. (1993). Hydrogenation of CO₂ over copper, silver, and gold/zirconia catalysts: Comparative study of catalyst properties and reaction pathways. In L. Guzzi, F. Solymosi, & P. Tétényi (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 75, pp. 1257-1272). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64449-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64449-3)
- [23] Chang, X., Han, X., Pan, Y., Hao, Z., Chen, J., Li, M., Lv, J., & Ma, X. (2022). Insight into the role of Cu-ZrO₂ interaction in methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(20), 6872-6883. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00858>

- [24] Samson, K., Śliwa, M., Socha, R. P., Góra-Marek, K., Mucha, D., Rutkowska-Zbik, D., Paul, J.-F., Ruggiero-Mikołajczyk, M., Grabowski, R., & Słoczyński, J. (2014). Influence of ZrO₂ structure and copper electronic state on activity of Cu/ZrO₂ catalysts in methanol synthesis from CO₂. *ACS Catalysis*, 4(10), 3730-3741. <https://doi.org/10.1021/cs500979c>
- [25] Scotti, N., Bossola, F., Zaccheria, F., & Ravasio, N. (2020). Copper–Zirconia catalysts: Powerful multifunctional catalytic tools to approach sustainable processes. *Catalysts*, 10(2), 168. <https://doi.org/10.3390/catal10020168>
- [26] Cored, J., Wittee Lopes, C., Liu, L., Soriano, J., Agostini, G., Solsona, B., Sánchez-Tovar, R., & Concepción, P. (2022). Cu-Ga³⁺-doped wurtzite ZnO interface as driving force for enhanced methanol production in co-precipitated Cu/ZnO/Ga₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, 407, 149-161.
- [27] Lee, S. W., Luna, M. L., Berdunov, N., et al. (2023). Unraveling surface structures of gallium-promoted transition metal catalysts in CO₂ hydrogenation. *Nature Communications*, 14(1), 4649. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-40361-3>
- [28] Toyir, J., Ramírez de la Piscina, P., Fierro, J. L. G., & Homs, N. (2001). Highly effective conversion of CO₂ to methanol over supported and promoted copper-based catalysts: Influence of support and promoter. *Applied Catalysis B: Environmental*, 29(3), 207-215. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00205-8](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00205-8)
- [29] Hong, S., Reddy, K. P., Song, Y., Park, D., & Park, J. Y. (2024). Enhanced methanol formation in CO₂ hydrogenation through synergistic copper and gallium interaction. *Journal of Catalysis*, 437, 115643. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2024.115643>
- [30] Gómez, D., Vergara, T., Ortega, M., Diaconescu, V. M., Simonelli, L., Concepción, P., Jiménez, R., & Karelavic, A. (2024). Interdependence between the extent of Ga promotion, the nature of active sites, and the reaction mechanism over Cu catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol. *ACS Catalysis*, 14(20), 15265-15278. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c04577>
- [31] Du, X., Huang, Y., Pan, X., et al. (2020). Size-dependent strong metal-support interaction in TiO₂ supported Au nanocatalysts. *Nature Communications*, 11, 5811. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19484-4>
- [32] Li, D., Xu, F., Tang, X., et al. (2022). Induced activation of the commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for the steam reforming of methanol. *Nature Catalysis*, 5, 99–108. <https://doi.org/10.1038/s41929-021-00729-4>
- [33] Liu, J. (2011). Advanced electron microscopy of metal–support interactions in supported metal catalysts. *ChemCatChem*, 3(6), 934-948. <https://doi.org/10.1002/cctc.201100090>
- [34] Lunkenbein, T., Girgsdies, F., Kandemir, T., Thomas, N., Behrens, M., Schlögl, R., & Frei, E. (2016). Bridging the Time Gap: A Copper/Zinc Oxide/Aluminum Oxide Catalyst for Methanol Synthesis Studied under Industrially Relevant Conditions and Time Scales. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55(44), 12708-12712. <https://doi.org/10.1002/anie.201603368>

- [35] Zhang, C., Wang, L., Etim, U. J., Song, Y., Gazit, O. M., & Zhong, Z. (2022). Oxygen vacancies in Cu/TiO₂ boost strong metal-support interaction and CO₂ hydrogenation to methanol. *Journal of Catalysis*, 413, 284-296. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.06.026>
- [36] Lunkenbein, T., Schumann, J., Behrens, M., Schlögl, R., & Willinger, M. G. (2015). Formation of a ZnO overlayer in industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts induced by strong metal-support interactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(15), 4544-4548. <https://doi.org/10.1002/anie.201411581>
- [37] Li, D., Yan, H., Jiang, Z., Qiu, R., Liu, Q., & Zhu, M. (2024). Gallium-promoted strong metal-support interaction over a supported Cu/ZnO catalyst for methanol steam reforming. *ACS Catalysis*, 14(12), 9511-9520. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c02612>
- [38] Polierer, S., Jelic, J., Pitter, S., & Studt, F. (2019). On the reactivity of the Cu/ZrO₂ system for the hydrogenation of CO₂ to methanol: A density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(44), 26904-26911. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06500>
- [39] Ftouni, J., Muñoz-Murillo, A., Goryachev, A., Hofmann, J. P., Hensen, E. J. M., Lu, L., Kiely, C. J., Bruijninx, P. C. A., & Weckhuysen, B. M. (2016). ZrO₂ is preferred over TiO₂ as support for the Ru-catalyzed hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. *ACS Catalysis*, 6(8), 5462-5472. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00730>
- [40] Kattel, S., Yan, B., Yang, Y., Chen, J.G., & Liu, P. (2016). Optimizing binding energies of key intermediates for CO₂ hydrogenation to methanol over oxide-supported copper. *Journal of the American Chemical Society*, 138(38), 12440-12450. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05791>
- [41] Sanguineti, P. B., Baltanás, M. A., & Bonivardi, A. L. (2015). Copper-gallia interaction in Cu Ga₂O₃-ZrO₂ catalysts for methanol production from carbon oxide(s) hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 504, 476-481. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.021>
- [42] Jong, K. P. de. (2009). *Synthesis of solid catalysts*. Wiley-VCH.
- [43] Grazulis, S., et al. (2024). COD24_HS4x. Crystallography Open Database. <http://www.crystallography.net/cod/>
- [44] Langford, J. I., & Wilson, A. J. C. (1978). Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*, 11(2), 102-113. doi:10.1107/s0021889878012844
- [45] Niemantsverdriet, J. W. (2007). *Spectroscopy in catalysis : an introduction*. (3rd, compl. rev. and enl. ed. ed.) Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/9783527611348>
- [46] Komandur V. R., Vidya G., Srikanth C., and Venkat V. (2007) Characterization and Catalytic Functionalities of Copper Oxide Catalysts Supported on Zirconia. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111 (3), 543-550 DOI: 10.1021/jp063335x

- [47] Vannice, M.. (2005). Kinetics of Catalytic Reactions. Kinetics of Catalytic Reactions. xii. 1-240. 10.1007/b136380.
- [48] Ertl, G., Knözinger, H., & Weitkamp, J. (1997). Handbook of heterogeneous catalysis. VCH.
- [49] Mao, Z., & Campbell, C. T. (2019). Apparent activation energies in complex reaction mechanisms: A simple relationship via degrees of rate control. *ACS Catalysis*, 9(10), 9465–9473. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02761>
- [50] Fogler, HS (2016). Elementos de ingeniería de reacciones químicas (5.^a ed.). Prentice Hall.
- [51] Graaf, G. H., & Winkelman, J. G. M. (2016). Chemical equilibria in methanol synthesis including the water–gas shift reaction: A critical reassessment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(20), 5854–5864. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00815>
- [52] Cao, JL., Shao, GS., Ma, TY. et al. Hierarchical meso–macroporous titania-supported CuO nanocatalysts: preparation, characterization and catalytic CO oxidation. *J Mater Sci* 44, 6717–6726 (2009). <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3583-8>
- [53] Avgouropoulos, G., & Ioannides, T. (2003). Selective CO oxidation over CuO–CeO₂ catalysts prepared via the urea–nitrate combustion method. *Applied Catalysis A: General*, 244(1), 155-167. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00558-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00558-6)
- [54] Schumann, J., Eichelbaum, M., Lunkenbein, T., Thomas, N., Álvarez Galván, M. C., Schlögl, R., & Behrens, M. (2015). Promoting strong metal-support interaction: Doping ZnO for enhanced activity of Cu/ZnO:M (M = Al, Ga, Mg) catalysts. *ACS Catalysis*, 5(6), 3260-3270. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00188>
- [55] Guo, X., Mao, D., Lu, G., Wang, S., & Wu, G. (2010). Glycine–nitrate combustion synthesis of CuO–ZnO–ZrO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 271(2), 178-185.
- [56] Li, C., Yang, Y., Ren, W. et al. Effect of Ce Doping on Catalytic Performance of Cu/TiO₂ for CO Oxidation. *Catal Lett* 150, 2045–2055 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03130-1>
- [57] Vergara, T., Gómez, D., Warmuth, L., Enss, A. E., Peterlechner, M., Pallacán, R., et al. (2024). On the structure sensitivity of CO₂ hydrogenation over Cu/ZrO₂: Insights into the role of the support and the active sites. *ACS Catalysis*, 14(18), 14127–14138. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c03803>
- [58] Sato, S., Takahashi, R., Sodesawa, T., Yuma, K., & Obata, Y. (2000). Distinction between surface and bulk oxidation of Cu through N₂O decomposition. *Journal of Catalysis*, 196(1), 195-199. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3028>
- [59] Abiso, A. M., Fasanya, O. O., Suleiman, M. Y., Atta, A. Y., Dutta, J., & Jibril, B. E.-Y. (2024). Advances in copper-based catalysts for sustainable hydrogen production via methanol steam reforming. *Chemical Engineering Journal Advances*, 19, 100625. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2024.100625>

- [60] Zhang, Y., Fei, J., Yu, Y., & Zheng, X. (2006). Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over Cu-based catalyst supported on zirconia-modified γ -Al₂O₃. *Energy Conversion and Management*, 47(18–19), 3360–3367. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.01.010>
- [61] Toyir, J., Ramírez de la Piscina, P., Llorca, J., Fierro, J.-L., & Homs, N. (2001). Methanol synthesis from CO₂ and H₂ over gallium-promoted copper-based supported catalysts: Effect of hydrocarbon impurities in the CO₂/H₂ source. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3, 4837–4842. <https://doi.org/10.1039/B105235G>
- [62] Schilke, T.C., Fisher, I.A. & Bell, A.T. Influence of titania on zirconia promoted Cu/SiO₂ catalysts for methanol synthesis from CO/H₂ and CO₂/H₂. *Catalysis Letters* 54, 105–111 (1998). <https://doi.org/10.1023/A:1019044425607>
- [63] Wambach, Jörg & Baiker, Alfons & Wokaun, Alexander. (1999). CO₂ hydrogenation over metal/zirconia catalysts CO. *Phys. Chem. Chem. Phys.*. 1. 5071–5080. 10.1039/A904923A.
- [64] Koeppel, R. A., Baiker, A., & Wokaun, A. (1992). Copper/zirconia catalysts for the synthesis of methanol from carbon dioxide: Influence of preparation variables on structural and catalytic properties of catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 84(1), 77–102. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(92\)80340-I](https://doi.org/10.1016/0926-860X(92)80340-I)
- [65] Tada, S., Katagiri, A., Kiyota, K., Honma, T., Kamei, H., Nariyuki, A., Uchida, S., & Satokawa, S. (2018). Cu species incorporated into amorphous ZrO₂ with high activity and selectivity in CO₂-to-methanol hydrogenation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(10), 5430–5442. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11284>
- [66] Lam, E., Larmier, K., Wolf, P., Tada, S., Safonova, O. V., & Copéret, C. (2018). Isolated Zr surface sites on silica promote hydrogenation of CO₂ to CH₃OH in supported Cu catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 140(33), 10530–10535. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b05595>
- [67] Xiao, J., Mao, D., Guo, X., & Yu, J. (2015). Effect of TiO₂, ZrO₂, and TiO₂–ZrO₂ on the performance of CuO–ZnO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol. *Applied Surface Science*, 338, 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.122>
- [68] Lin, F., Jiang, X., Boreriboon, N., Song, C., Wang, Z., & Cen, K. (2021). CO₂ hydrogenation to methanol over bimetallic Pd-Cu catalysts supported on TiO₂-CeO₂ and TiO₂-ZrO₂. *Catalysis Today*, 371, 150–161. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.05.049>
- [69] Hossain, S. S., Saleem, J., Rahman, S., Zaidi, S. M. J., McKay, G., & Cheng, C. K. (2019). Synthesis and Evaluation of Copper-Supported Titanium Oxide Nanotubes as Electrocatalyst for the Electrochemical Reduction of Carbon Oxide to Organics. *Catalysts*, 9(3), 298. <https://doi.org/10.3390/catal9030298>
- [70] Sanguineti, P. B., Baltanás, M. A., & Bonivardi, A. L. (2015). Copper–gallia interaction in Cu–Ga₂O₃–ZrO₂ catalysts for methanol production from carbon oxide(s) hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 504, 476–481. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.021>

- [71] Hengne, A. M., Yuan, D. J., Date, N. S., Saih, Y., Kamble, S. P., Rode, C. V., & Huang, K.-W. (2019). Preparation and activity of copper–gallium nanocomposite catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(47), 21331–21340. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04083>
- [72] Zheng, B., Hua, W., Yue, Y., & Gao, Z. (2005). Dehydrogenation of propane to propene over different polymorphs of gallium oxide. *Journal of Catalysis*, 232(1), 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.03.001>
- [73] Lunkenbein, T., Girgsdies, F., Kandemir, T., Thomas, N., Behrens, M., Schlögl, R., & Frei, E. (2016). Bridging the time gap: A copper/zinc oxide/aluminum oxide catalyst for methanol synthesis studied under industrially relevant conditions and time scales. *Angewandte Chemie International Edition*. <https://doi.org/10.1002/anie.201603368>
- [74] Lunkenbein, T., Girgsdies, F., Kandemir, T., Thomas, N., Behrens, M., Schlögl, R., & Frei, E. (2016). Bridging the time gap: A copper/zinc oxide/aluminum oxide catalyst for methanol synthesis studied under industrially relevant conditions and time scales. *Angewandte Chemie International Edition*. <https://doi.org/10.1002/anie.201603368>
- [75] Śliwa, M., Socha, R.P. Modification of CuO–ZrO₂–ZnO Mixed Oxide Catalyst with Mn, Ga, Ni: Impact on Physicochemical Properties and Hydrogen Production via Low Temperature Steam Reforming of Ethanol. *Catal Lett* 152, 3747–3760 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10562-022-03947-y>
- [76] Dandekar, A., & Vannice, M. A. (1998). Determination of the dispersion and surface oxidation states of supported Cu catalysts. *Journal of Catalysis*, 178(2), 621–639. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2190>
- [77] Du, X., Huang, Y., Pan, X. et al. Size-dependent strong metal-support interaction in TiO₂ supported Au nanocatalysts. *Nat Commun* 11, 5811 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19484-4>
- [78] Alfke, J. L., Tejeda-Serrano, M., Phadke, S., Tereshchenko, A., Gani, T. Z. H., Rochlitz, L., Zhang, S. B. X. Y., Lin, L., Copéret, C., & Safonova, O. V. (2024). Boundary conditions for promotion versus poisoning in copper–gallium-based CO₂-to-methanol hydrogenation catalysts. *ACS Catalysis*, 14(12), 9166–9175. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c01985>
- [79] Lee, S. W., Luna, M. L., Berdunov, N., et al. (2023). Unraveling surface structures of gallium-promoted transition metal catalysts in CO₂ hydrogenation. *Nature Communications*, 14(1), 4649. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-40361-3>
- [80] Manrique, R., Rodríguez, J., Rincón, S. A., Bravo, J. J., Baldovino, V. G., & Jiménez, R. (2020). The nature of the active sites of Pd–Ga catalysts in the hydrogenation of CO₂ to methanol. *Catalysis Science & Technology*, 10(19), 6644–6658. <https://doi.org/10.1039/d0cy00956c>

- [81] Vergara, T., Gómez, D., Lacerda de Oliveira Campos, B., Herrera Delgado, K., Concepción, P., Jiménez, R., & Karelavic, A. (2023). Combined role of Ce promotion and TiO₂ support improves CO₂ hydrogenation to methanol on Cu catalysts: Interplay between structure and kinetics. *Journal of Catalysis*, 426, 200-213. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.07.017>
- [82] Jensen, J. R., Johannessen, T., & Livbjerg, H. (2004). An improved N₂O-method for measuring Cu-dispersion. *Applied Catalysis A: General*, 266(1), 117-122. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.02.009>
- [83] Bai, P Thirumala & Manokaran, V. & S Sai Prasad, Potharaju & Suranani, Srinath. (2015). Studies on Heat and Mass Transfer Limitations in Oxidative Dehydrogenation of Ethane Over Cr₂O₃ /Al₂O₃ Catalyst. *Procedia Engineering*. 127. 10.1016/j.proeng.2015.11.492.
- [84] Mears, D. E. (1971). Diagnostic criteria for heat transport limitations in fixed bed reactors. *Journal of Catalysis*, 20(2), 127-131. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(71\)90073-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(71)90073-X)
- [85] Cussler, E. L. (2009). *Diffusion: Mass transfer in fluid systems* (3rd ed.). Cambridge University Press.
- [86] Arruda de Queiroz, G. & Barbosa, C. (2019). Study of the structural and morphological properties of copper catalysts supported on Al₂O₃ and TiO₂ synthesized by the impregnation method. *Matéria* (Rio de Janeiro). 24. 10.1590/s1517-707620190001.0605.
- [87] Sohrabi, M. & Vafajoo, L. (2009). A study on the direct conversion of methane to methanol. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 54(2), 129-133. <https://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072009000200006>
- [88] George, G. R., Yonge, A., Crowley, M. F., To, A. T., Ciesielski, P. N., & Karakaya, C. (2025). Multiscale characterization, modeling, and simulation of packed bed reactor for direct conversion of syngas to dimethyl ether. *RSC Sustainability*, 3(2), 856-874. <https://doi.org/10.1039/D4SU00602J>
- [89] Dey, S., & Mehta, N. S. (2020). Synthesis and applications of titanium oxide catalysts for lower temperature CO oxidation. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 3, 100022. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.100022>

7. Anexos

7.0 Recomendaciones

Para estudios futuros, se recomienda la preparación de catalizadores con un mayor contenido de zirconia, dado que se observó una mejora progresiva en la cinética con el incremento de este promotor especialmente en términos de selectividad. Además, se sugiere realizar un análisis XPS para determinar el estado de oxidación de la zirconia y determinar de manera exacta su configuración. Además, es recomendable medir el área BET con el fin de evaluar si el ZrO_2 contribuye a mejorar el área superficial del catalizador.

Por otro lado, para los catalizadores promovidos con galio, se recomienda realizar HR-TEM para las muestras restantes, en especial para el catalizador $\text{CuGaO}_x/\text{TiO}_2$ -0.29, con el objetivo de determinar el tamaño de las nanopartículas de cobre. También se recomienda realizar XPS para identificar el estado de oxidación tanto del cobre como del galio y así confirmar el fenómeno de islas de GaO_x sobre la superficie del Cu o quizás SMSI por parte de la titania. Además, se sugiere realizar adsorción de CO con FTIR para evaluar la cantidad y el estado del cobre superficial en el catalizador, verificando si efectivamente este se encuentra bloqueado impidiendo el acceso de los reactivos. Se espera observar una disminución progresiva del cobre superficial en función del contenido de promotor dado el aumento de las islas de galio parcialmente oxidado sobre la superficie del cobre.

Por último, se recomienda realizar mediciones en Operando-DRIFTS a todos los catalizadores preparados, para esclarecer el mecanismo de reacción por el cual se forma el metanol y poder dilucidar la causa de la demora en la estabilización de la producción de metanol, lo cual podría estar relacionado a la necesidad de saturación de algún intermediario en alguna etapa de la reacción.

7.1 Preparación y síntesis de los catalizadores

7.1.1 Grado de Hidratación

7.1.1.1 Oxinitrato de zirconio $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$

Uno de los precursores utilizados para la preparación de los catalizadores promovidos con zirconia fue el oxinitrato de zirconio donde el proveedor no especifica el grado de hidratación, sólo entregando un aproximado. De esta manera, para determinar este valor, se realizó una termogravimetría (TGA) con aire. En la siguiente figura se presentan los resultados del TGA, donde se observa que el primer peak de la derivada del cambio de masa (DTG), representa la evaporación del agua contenida, lo cual ocurre aproximadamente a los 155 °C, resultando así sólo $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ lo cual corresponde a un 68.58% de la masa total.

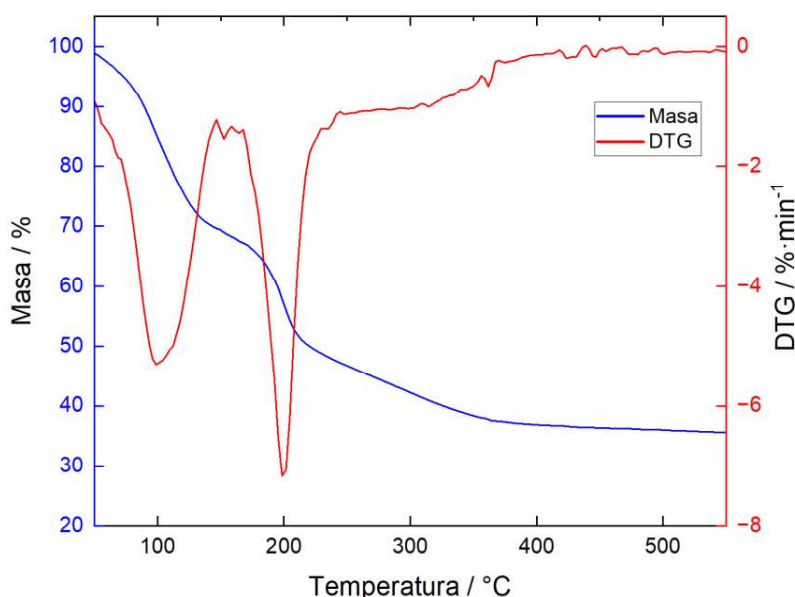


Figura 7.1. Termogravimetría de oxinitrato de zirconio.

De esta manera es posible calcular el grado de hidratación según:

$$\frac{M_{\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2}}{M_{\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2} + x \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} = 0.6858$$

Conociendo las masas molares es posible despejar el valor de x y de esta manera el grado de hidratación, el cual corresponde a 5.89. Vale mencionar que el porcentaje en masa no llega a un estado estacionario con relación a la pérdida de agua del compuesto.

Por otro lado, el segundo peak de la curva roja indica la pérdida del nitrato, resultando sólo óxido de zirconio ZrO_2 , donde, a diferencia del caso anterior, el porcentaje de masa sí llega a un estado pseudoconstante con relación a la temperatura. De esta manera se calcula nuevamente el grado de hidratación, donde a 566°C la masa restante corresponde a 35.49%. Así:

$$\frac{M_{\text{ZrO}_2}}{M_{\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2} + x \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} = 0.3549$$

Despejando el valor de x se obtiene un grado de hidratación de 6.44.

Se observa que el valor del grado de hidratación difiere para ambos cálculos, por lo que se decide utilizar un valor promedio igual a 6. De esta manera, el precursor utilizado corresponde a $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 + 6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, el cual coincide con el aproximado especificado por el proveedor.

7.1.1.2 Nitrato de galio $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$

El grado de hidratación del nitrato de galio fue determinado de manera similar, dado que el proveedor no entregaba este dato, donde el resultado del TGA aplicado se presenta en la Figura 7.2. Es posible observar que, a diferencia del oxinitrato de zirconio, no se observa claramente la pérdida de agua. Esto se debe a que la reacción de la pérdida de nitratos se superpone en la misma temperatura, lo que dificulta la obtención del grado de hidratación de esta forma. Pero, luego de los 300°C , la pérdida de masa se comienza a estabilizar, donde el contenido resultante corresponde a óxido de galio Ga_2O_3 .

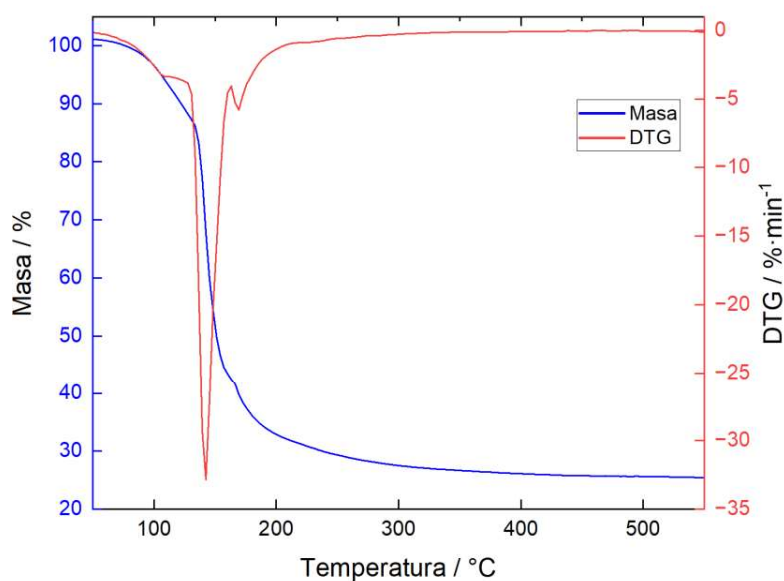


Figura 7.2. Termogravimetría de nitrato de galio.

De esta manera, a 550°C el porcentaje en masa restante corresponde 25.04%, por lo tanto:

$$\frac{M_{\text{Ga}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Ga}(\text{NO}_3)_3} + x \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} = 0.2504$$

Así, con las masas molares conocidas se despeja el valor de x , obteniendo que el grado de hidratación corresponde a 6.59. Para simplificar cálculos, se aproxima el valor a 7, por lo tanto, el precursor utilizado corresponde a $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

7.1.1.3 Nitrato de cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Por último, dado que el nitrato de cobre presentaba una formación rocosa, se realizó un TGA para confirmar su grado de hidratación, el cual corresponde a 3 según especificaciones del proveedor. Así, los resultados del TGA aplicado se presentan en la Figura 7.3. En este caso tampoco se observa claramente la pérdida de agua debido a que la reacción donde se pierde el nitrato comienza a ocurrir a temperaturas similares. Pero luego de los 300 °C la pérdida de masa se estabiliza, donde el contenido resultante corresponde a óxido de cobre CuO .

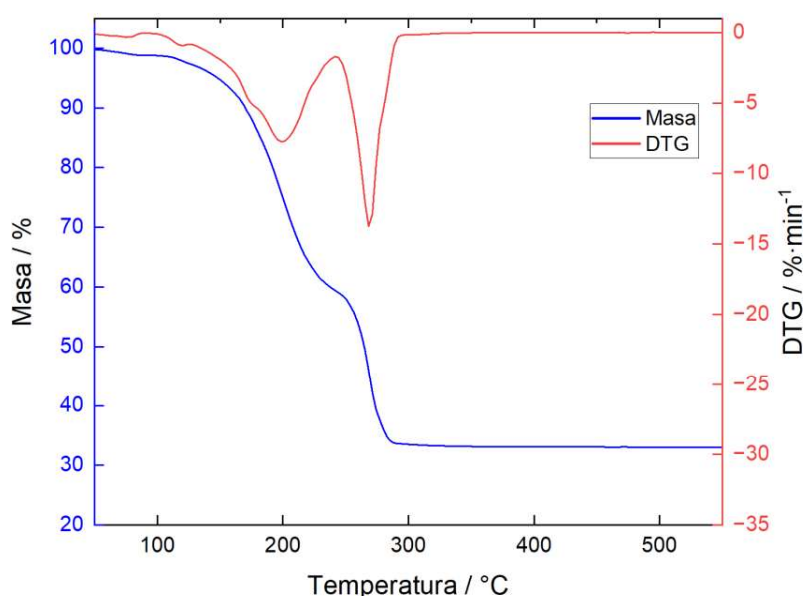


Figura 7.3. Termogravimetría de nitrato de cobre.

De esta manera, a 582° C el porcentaje en masa restante corresponde 32.98%, por lo tanto:

$$\frac{M_{\text{Ga}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Ga}(\text{NO}_3)_3} + x \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} = 0.3298$$

Así, con los valores de las masas molares se despeja el valor de x , obteniendo que el grado de hidratación corresponde a 2.98, el cual coincide con el valor informado con el proveedor igual a 3.

7.1.2 Balance de masa de los catalizadores

Para la preparación de los catalizadores, se tienen como variables definidas la masa del soporte TiO_2 igual a 3 gramos y el porcentaje en masa de cobre correspondiente a 6%. De esta manera, considerando a X como el promotor (Zr o Ga), se comienza según la razón molar α a preparar:

$$\alpha = \frac{nX}{nX + n\text{Cu}} \quad (7.1)$$

Donde trabajando la expresión, es posible determinar la masa del promotor según:

$$\text{wt X} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \cdot \frac{\text{MM X}}{\text{MM Cu}} \cdot \text{wt Cu} \quad (7.2)$$

De esta manera teniendo el porcentaje en masa de cobre se puede determinar el porcentaje del promotor, donde el cálculo se debe diferenciar debido a las distintas estequiometrias, por lo tanto:

- $\text{CuZrO}_x/\text{TiO}_2$

El porcentaje del óxido de zirconio ZrO_2 es posible determinarlo por estequiometría y las masas molares respectivas según:

$$\text{wt ZrO}_2 = \frac{\text{MM ZrO}_2}{\text{MM Zr}} \cdot \text{wt Zr} \quad (7.3)$$

Es así como el porcentaje en masa del óxido de titanio corresponde al restante según:

$$\text{wt TiO}_2 = 1 - (\text{wt ZrO}_2 + \text{wt Cu}) \quad (7.4)$$

De esta manera teniendo el porcentaje en masa de la titania y la masa a utilizar en la síntesis del catalizador, se pueden determinar también las masas de cobre y zirconio, las cuales, respectivamente:

$$m \text{ Cu} = \frac{\text{wt Cu}}{\text{wt TiO}_2} \cdot m \text{ TiO}_2 \quad (7.5)$$

$$m \text{ Zr} = \frac{\text{wt Zr}}{\text{wt TiO}_2} \cdot m \text{ TiO}_2 \quad (7.6)$$

Luego con la masa de los elementos, se pueden determinar la cantidad de los precursores a utilizar para la síntesis del catalizador mediante los moles según estequiometria:

$$m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \frac{\text{MM Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{\text{MM Cu}} m \text{ Cu} \quad (7.7)$$

$$m \text{ ZrO(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \frac{\text{MM ZrO(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{\text{MM Zr}} m \text{ Zr} \quad (7.8)$$

▪ CuGaO_x/TiO₂

Por otro lado, dado que el óxido de galio tiene una oxidación distinta, se tiene:

$$\text{wt Ga}_2\text{O}_3 = \frac{\text{MM Ga}_2\text{O}_3}{2 \cdot \text{MM Ga}} \cdot \text{wt Ga} \quad (7.9)$$

Es así como el porcentaje en masa del óxido de titanio corresponde al restante según:

$$\text{wt TiO}_2 = 1 - (\text{wt Ga}_2\text{O}_3 + \text{wt Cu}) \quad (7.10)$$

Determinando las masas de cobre y galio, respectivamente:

$$m \text{ Cu} = \frac{\text{wt Cu}}{\text{wt TiO}_2} \cdot m \text{ TiO}_2 \quad (7.11)$$

$$m \text{ Ga} = \frac{\text{wt Ga}}{\text{wt TiO}_2} \cdot m \text{ TiO}_2 \quad (7.12)$$

Luego con la masa elemental de los promotores, se pueden determinar la cantidad de los precursores:

$$m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \frac{\text{MM Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{\text{MM Cu}} m \text{ Cu} \quad (7.13)$$

$$m \text{ Ga(NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \frac{\text{MM Ga(NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{MM Ga}} m \text{ Ga} \quad (7.14)$$

Finalmente, se debe determinar la cantidad de TEA a añadir a la solución, correspondiente a la razón molar de 2:1 con respecto a los moles de promotor y Cu, es decir:

$$n \text{ TEA} = 2 \left(\frac{m \text{ X}}{\text{MM X}} + \frac{m \text{ Cu}}{\text{MM Cu}} \right) \quad (7.15)$$

Así, la masa de TEA y el volumen a añadir se determinan, respectivamente, según las siguientes ecuaciones:

$$m \text{ TEA} = n \text{ TEA} \cdot \text{MM TEA} \quad (7.16)$$

$$\text{Vol TEA} = \frac{m \text{ TEA}}{\rho \text{ TEA}} \quad (7.17)$$

7.1.3 Composición másica catalizadores sintetizados.

Al realizar la preparación de los catalizadores, se realiza la suposición de que luego de la reducción, el cobre se encontrará en forma metálica y los promotores se encontrarán como óxidos, es decir ZrO_2 y Ga_2O_3 , según corresponda. De esta manera, se presentan las composiciones másicas porcentuales teóricas a continuación.

Tabla 7.1. Composición másica porcentual en catalizadores Cu/TiO₂ promovidos por ZrO₂.

Catalizador	Componente			
	Cu	Zr	ZrO ₂	TiO ₂
Cu/Ti ₂ O	6.0	0.0	0.0	94
CuZrOx/Ti ₂ O – 0.10	6.0	1.0	1.3	93
CuZrOx/Ti ₂ O – 0.22	6.0	2.4	3.3	91
CuZrOx/Ti ₂ O – 0.35	6.0	4.7	6.4	87
CuZrOx/Ti ₂ O – 0.49	6.0	9.0	12	82

Tabla 7.2. Composición másica porcentual en catalizadores Cu/TiO₂ promovidos por Ga₂O₃.

Catalizador	Componente			
	Cu	Ga	Ga ₂ O ₃	TiO ₂
Cu/Ti ₂ O	6.0	0.0	0.0	94
CuGaOx/Ti ₂ O – 0.081	6.0	0.6	0.8	93
CuGaOx/Ti ₂ O – 0.18	6.0	1.4	1.9	92
CuGaOx/Ti ₂ O – 0.29	6.0	2.8	3.7	90
CuGaOx/Ti ₂ O – 0.43	6.0	5.3	7.1	86

7.2 Sistema y análisis de H₂-TPR con quimisorción de N₂O

7.2.1 Factor de calibración equipo ChemBET para H₂-TPR

El sistema ChemBET TPR/TPD, utilizado para análisis H₂-TPR con el fin de determinar la reducibilidad de compuestos, entrega un perfil que muestra la señal del consumo de H₂ entregado por el TCD en función de la temperatura (o tiempo, según se desee). El CuO corresponde a un compuesto que se reduce totalmente a cobre metálico a alrededor de los 250 °C mediante la siguiente reacción:



Para calibrar el sistema H₂-TPR en el equipo ChemBET TPR/TPD, se determinó la relación entre el área de la señal (en mV·°C) y la cantidad de H₂ consumido. Esto se realizó mediante la reducción de tres muestras de CuO de distintas masas, donde se obtuvieron los datos presentados en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3. Muestras de CuO reducidas mediante H₂-TPR.

Muestra	Moles (n)	Área (mV · °C)
1	0.00018	1658
2	0.00014	1221
3	0.00023	2316

Según la estequiometría dada en la reacción (7.18), se consume 1 mol de H₂ por cada mol de CuO. De esta manera, los moles de cada muestra corresponden a los moles consumidos de hidrógeno, por lo cual al graficar los moles consumidos de H₂ en función del área bajo la curva (mV · °C), se obtiene la siguiente figura.

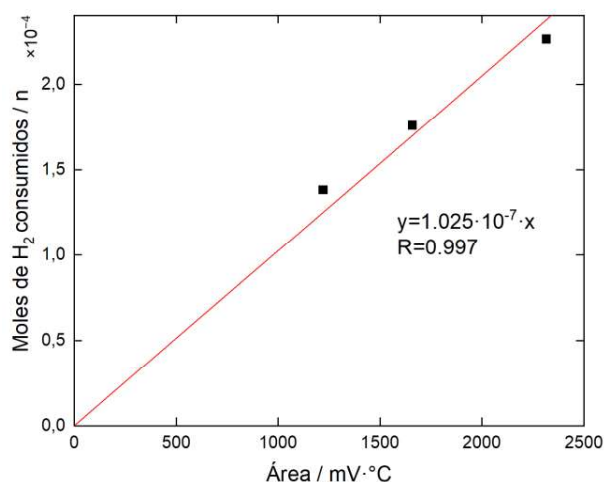


Figura 7.4. Moles de H₂ consumidos en función del área entregada por el TCD en la reducción de tres muestras de CuO.

Mediante un ajuste lineal de los puntos con intersección en el origen, es posible entonces determinar el factor de calibración del TCD para así determinar la cantidad de moles de H₂ consumidos en función del área de la señal de reducción. De esta manera, el factor de calibración corresponde a:

$$\text{Factor calibración}_{\text{TPR-H}_2} = 1.025 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot (\text{mV} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$$

7.2.2 Reacciones en H₂-TPR con quimisorción de N₂O

La muestra ingresada al análisis corresponde a una muestra calcinada post-reducción con el fin de eliminar el contenido de TEA. De esta manera, las reacciones posteriores son las siguientes.

1. TPR: Reducción inicial



En esta etapa el óxido de cobre II (CuO) se reduce a cobre metálico.

2. Reacción con N₂O: Oxidación superficial



El óxido nitroso (N₂O) oxida selectivamente el cobre metálico que se encuentra en la superficial, formando óxido de cobre I (Cu₂O).

3. TPR-2: Reducción final



Finalmente, el cobre oxidado en la superficie es reducido a cobre metálico.

7.2.3 H₂-TPR con quimisorción de N₂O a catalizador Cu/SiO₂

Debido a valores anormales obtenidos de los experimentos de H₂-TPR con quimisorción de N₂O para los catalizadores CuZrO_x/TiO₂ y CuGaO_x/TiO₂, se realizó este análisis para el catalizador Cu/SiO₂ dado que no está promovido y posee un soporte inerte, siendo así el cobre el único componente reducible.

Esperando una reducción completa del cobre en el TPR, la razón H₂/Cu debería ser igual a 1, siendo el valor obtenido 1.04, lo cual indica que el cálculo y el funcionamiento del equipo es correcto. Por otro lado, la dispersión dio 1.02, lo cual significaría que todo el cobre en el catalizador se encuentra de forma superficial prácticamente en forma de single atoms, siendo esto imposible dado el método de preparación. Además, se ha reportado que el cobre soportado en SiO₂ posee una peor dispersión que en TiO₂. De esta manera, se plantean las hipótesis de que el N₂O está reduciendo todo el bulk de cobre y no sólo el superficial como se suponía o que las reacciones supuestas durante el análisis, específicamente en la oxidación del cobre con el óxido nitroso no es correcta, sino que se produce parcial o completamente CuO en vez de Cu₂O, haciendo inválida la ecuación (3.6) debido al cambio de estequiometría. Vale mencionar que no es efecto de la temperatura durante el flujo de N₂O, dado que se realiza a una temperatura mucho menor a 90 °C que es el límite para evitar difusión subsuperficial [82].

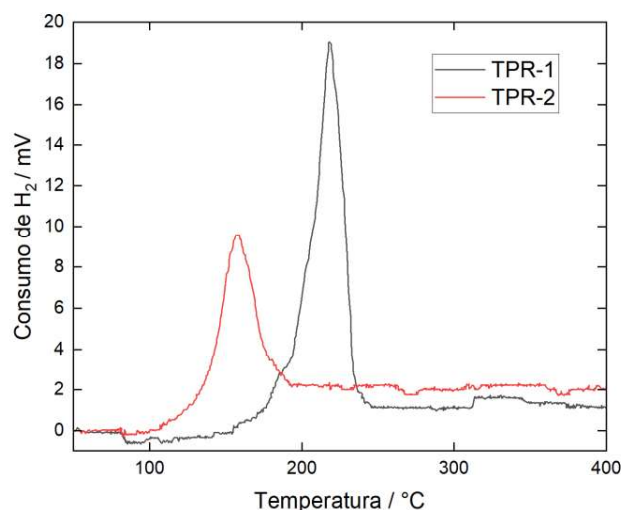
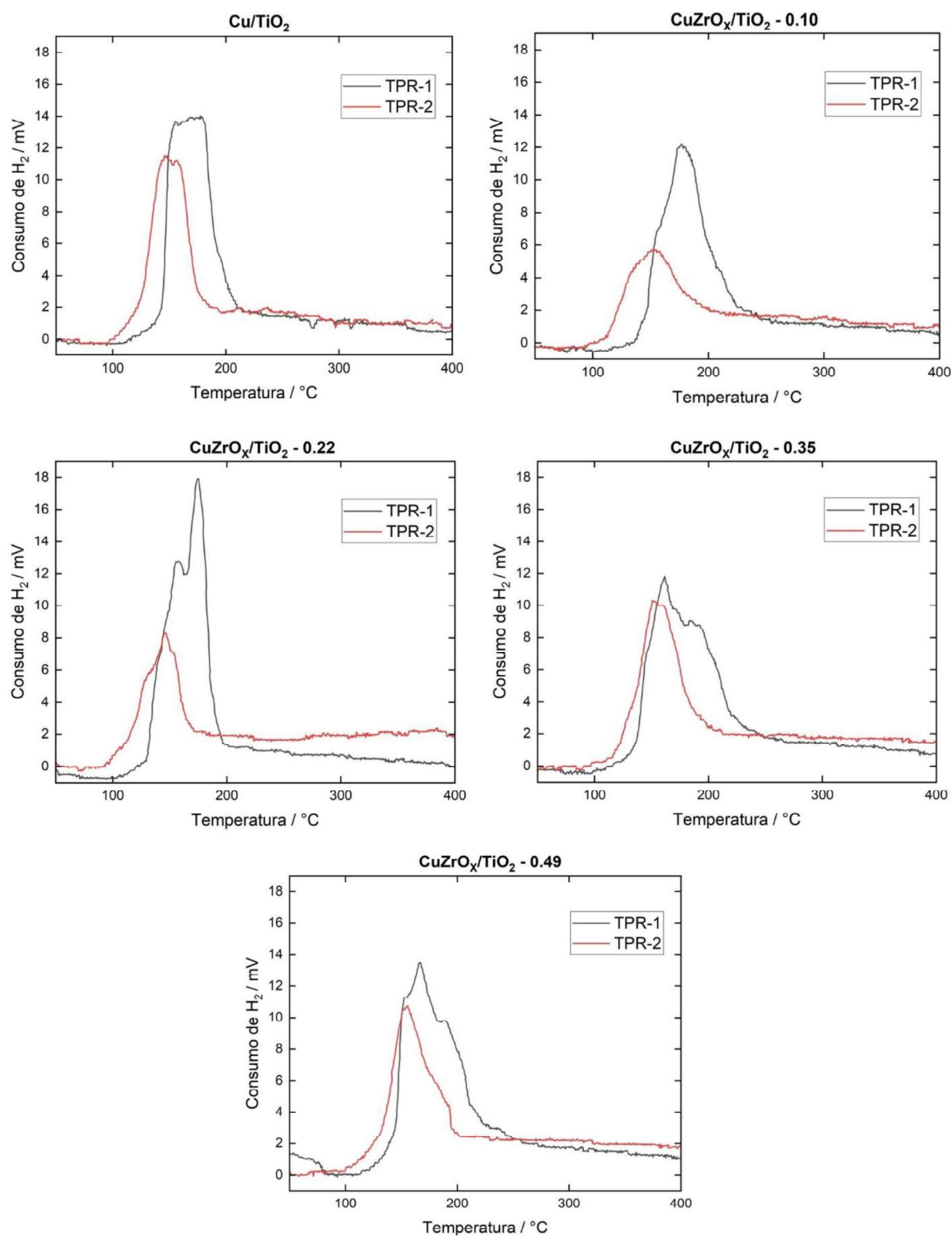


Figura 7.5. Perfil de reducción en H₂-TPR con quimisorción de N₂O a catalizador Cu/SiO₂.

7.2.4 Perfiles de reducción en H₂-TPR con quimisorción de N₂O**Figura 7.6.** Perfiles de reducción en H₂-TPR con quimisorción de N₂O a catalizadores Cu/TiO₂ promovidos por ZrO₂.

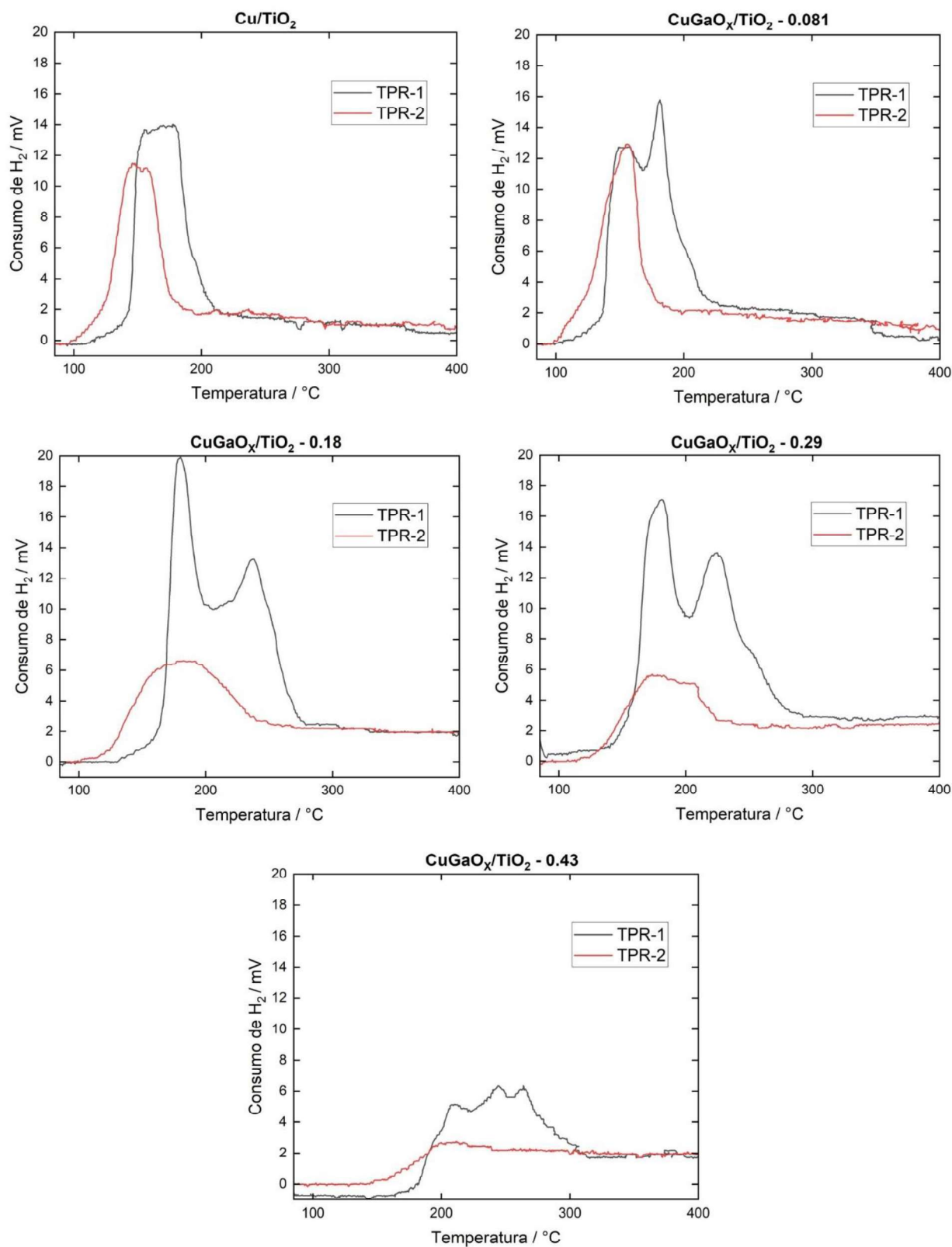


Figura 7.7. Perfiles de reducción en H₂-TPR con quimisorción de N₂O a catalizadores Cu/TiO₂ promovidos por Ga₂O₃.

7.2.5 Reproducibilidad sistema H₂-TPR

Luego de resultados inesperados del análisis de H₂-TPR con quimisorción con N₂O, se procedió a cambiar ciertas especificaciones de tiempo y temperatura en la inyección de este gas para asegurar una correcta oxidación en la superficie del cobre metálico. De forma secundaria, esto permitió estudiar la reproducibilidad y confiabilidad del sistema de TPR, dado que el cambio de las condiciones señaladas se produce luego del primer TPR, por lo cual se estudió la reproducibilidad de este análisis y la confiabilidad del sistema de H₂-TPR. En la Figura 7.8 se presentan los TPR realizados a la familia de catalizadores promovidos con zirconia, donde se observa una alta similitud en la forma y temperatura de los perfiles de reducción. Además, en la Figura 7.9, se presentan los TPR realizados al catalizador CuZrO_x/TiO₂-0.22, los cuales se realizaron con masas similares y a las mismas condiciones de flujo de H₂ y temperatura de calentamiento. Se pueden observar perfiles de reducción idénticos, ambos con dos peaks con forma similar y en las mismas temperaturas. Esto permite concluir que el equipo asegura confiabilidad al realizar el análisis además de la correcta reproducibilidad de esta caracterización.

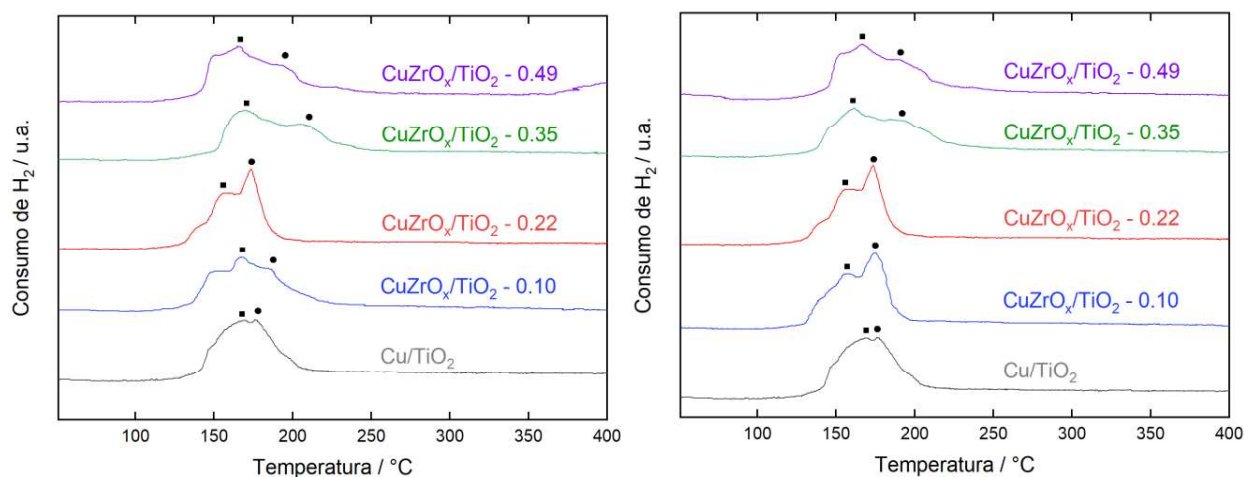


Figura 7.8. Comparación de perfiles de consumo de H₂ según temperatura en TPR para catalizadores Cu/TiO₂ promovidos por ZrO₂. Análisis realizados a las mismas condiciones. ■: Partículas de cobre altamente dispersas. ●: Bulk de clusters de cobre y TiO₂.

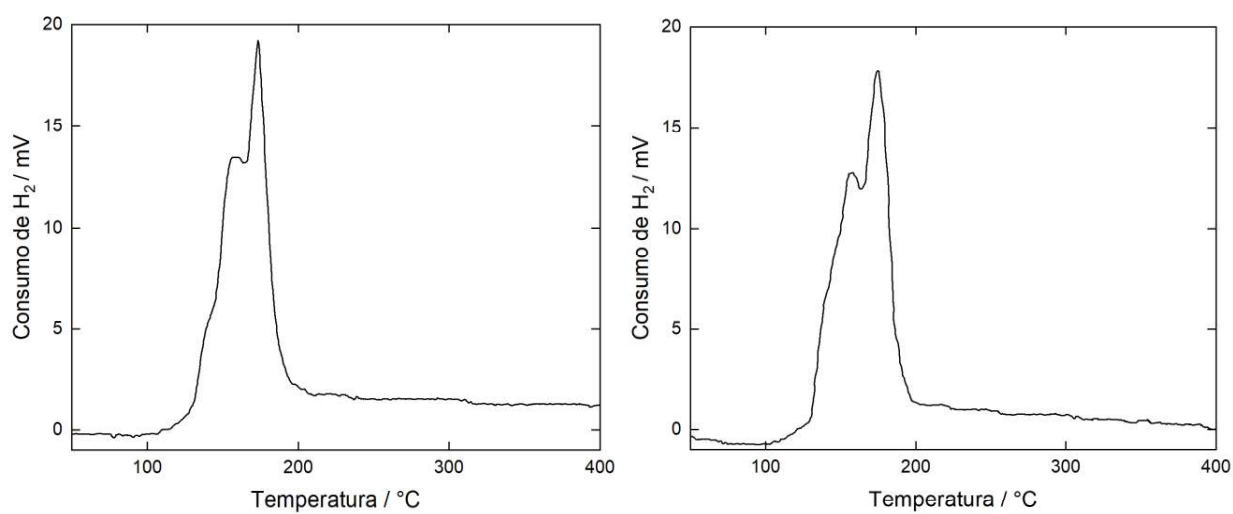


Figura 7.9. Comparación perfiles de consumo de H₂ según temperatura en TPR para catalizador CuZrO_x/TiO₂-0.22. Análisis realizados a las mismas condiciones.

7.3 Resultados y análisis TEM

7.3.1 Imágenes TEM

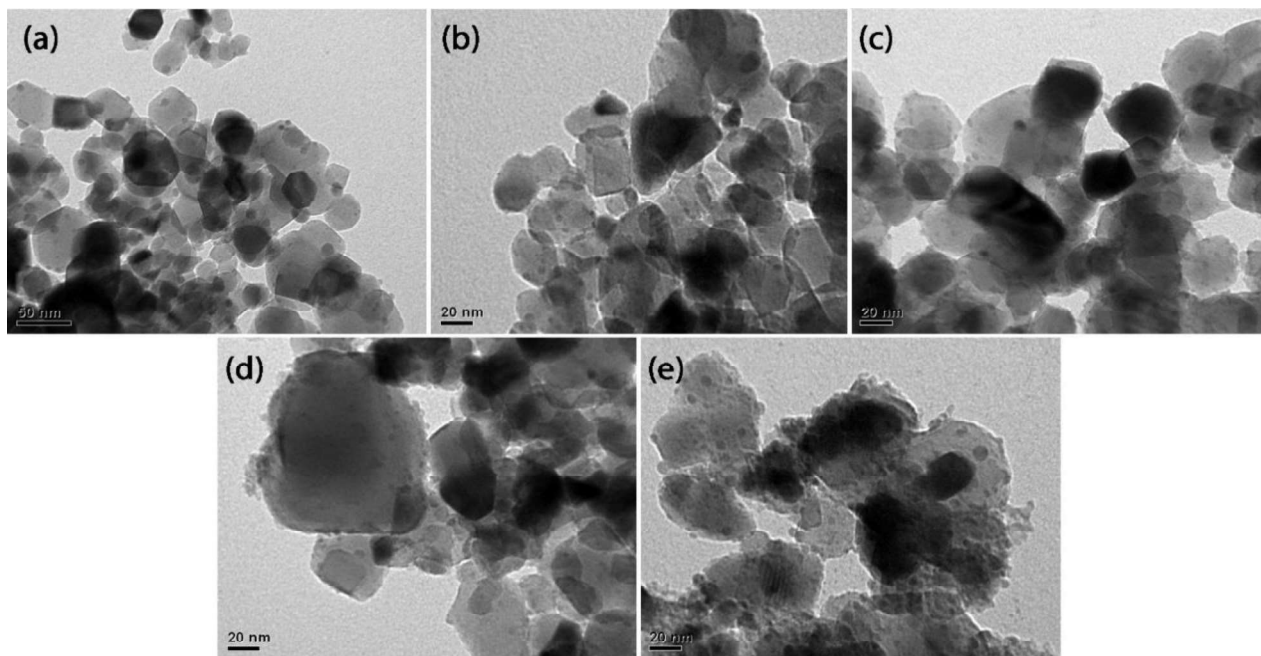


Figura 7.10. Imágenes TEM para catalizadores Cu/TiO₂ promovidos por ZrO₂. (a) Cu/TiO₂, (b) CuZrO_x/TiO₂-0.10, (c) CuZrO_x/TiO₂-0.22, (d) CuZrO_x/TiO₂-0.35, (e) CuZrO_x/TiO₂-0.49.

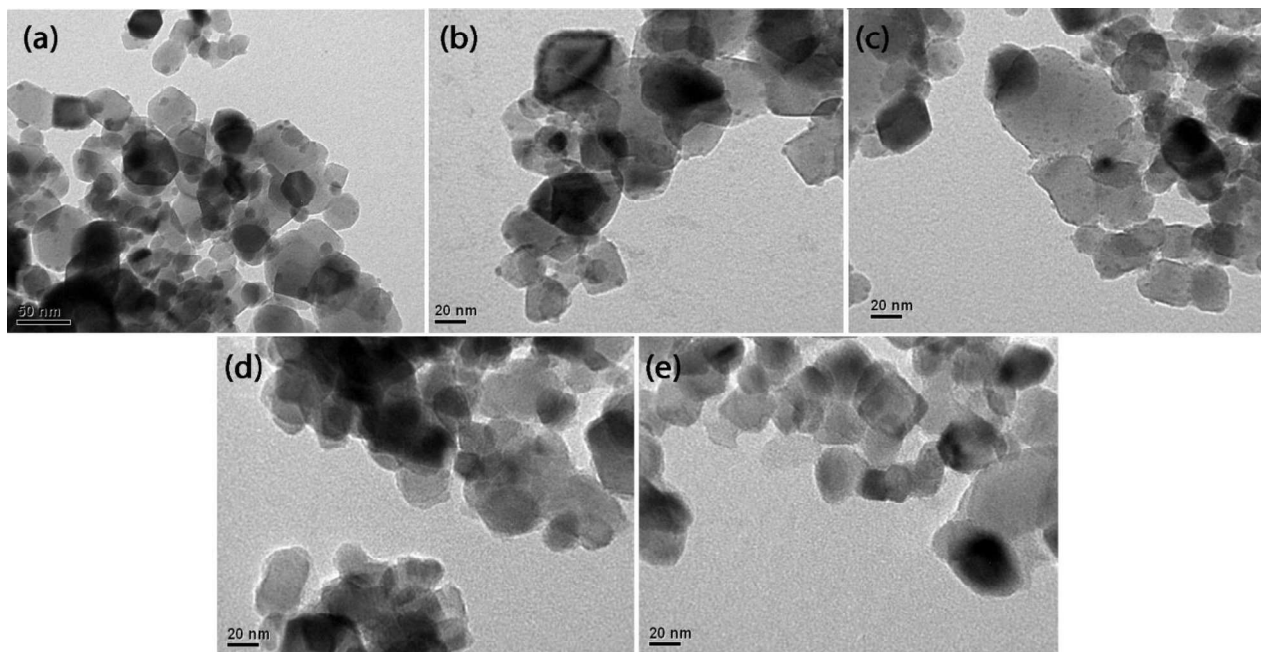


Figura 7.11. Imágenes TEM para catalizadores Cu/TiO₂ promovidos por Ga₂O₃. (a) Cu/TiO₂, (b) CuGaO_x/TiO₂-0.081, (c) CuGaO_x/TiO₂-0.18, (d) CuGaO_x/TiO₂-0.29, (e) CuGaO_x/TiO₂-0.43.

7.3.2 Análisis imágenes TEM

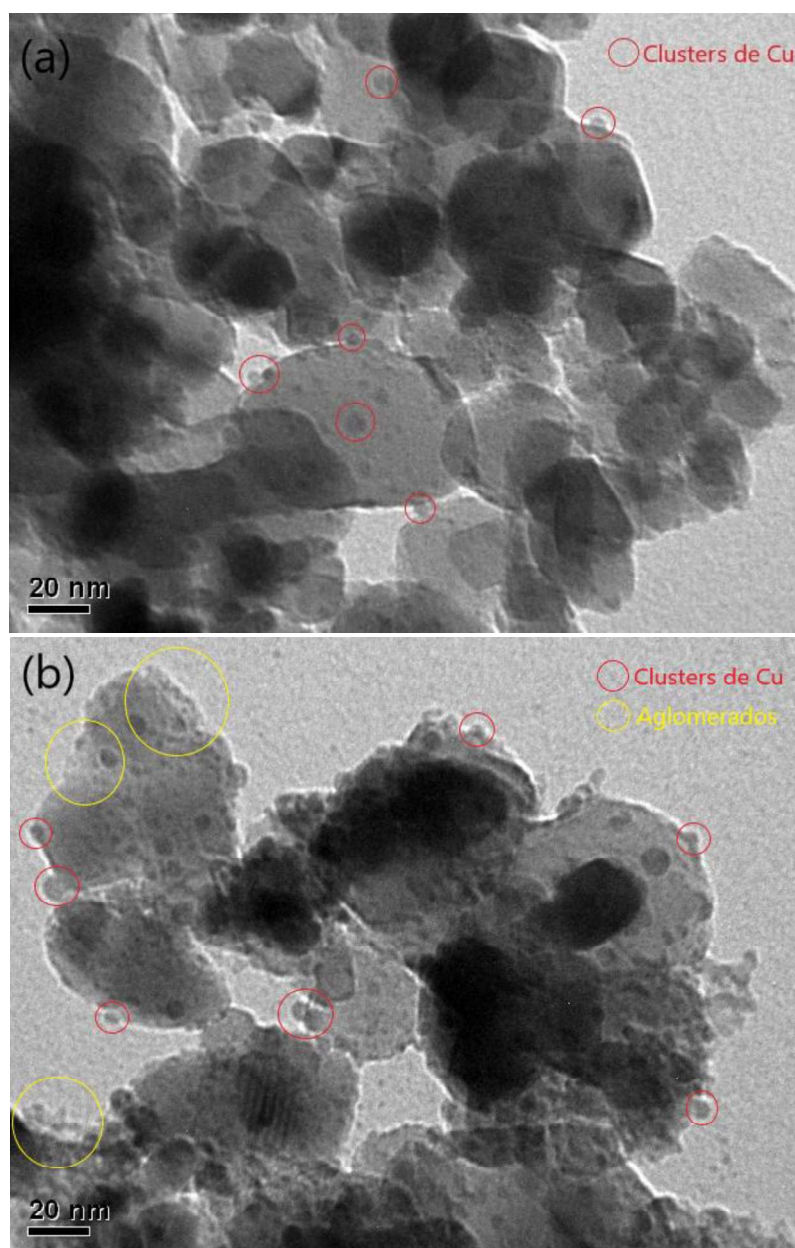


Figura 7.12. Clusters de cobre y aglomerados observados desde imágenes TEM para (a) CuZrO_x/TiO₂-0.10 y (b) CuZrO_x/TiO₂-0.49.

7.3.3 Distribución de diámetro de partículas según imágenes TEM

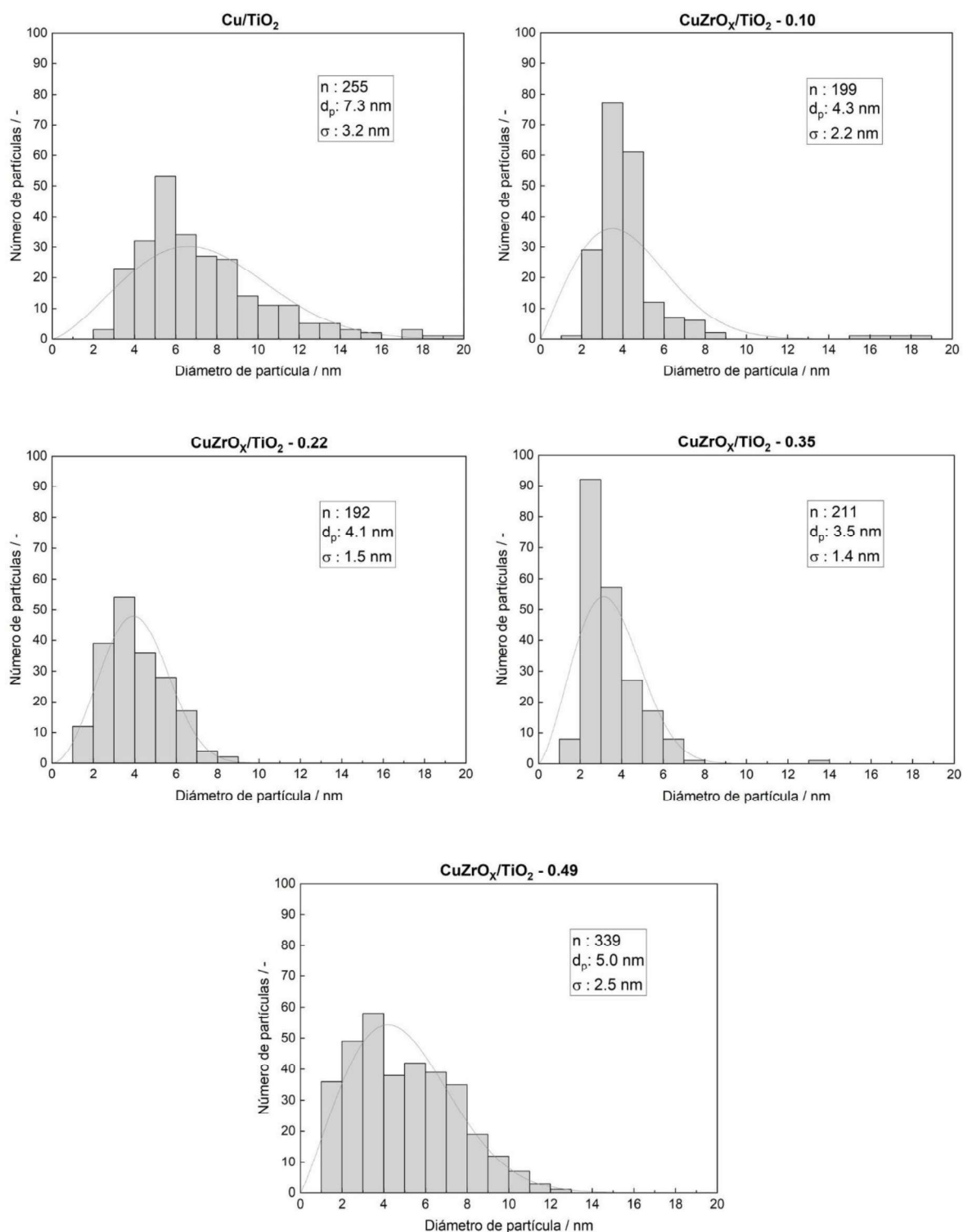


Figura 7.13. Histogramas de diámetro de partículas según imágenes TEM a catalizadores Cu/TiO₂ promovidos por ZrO₂.

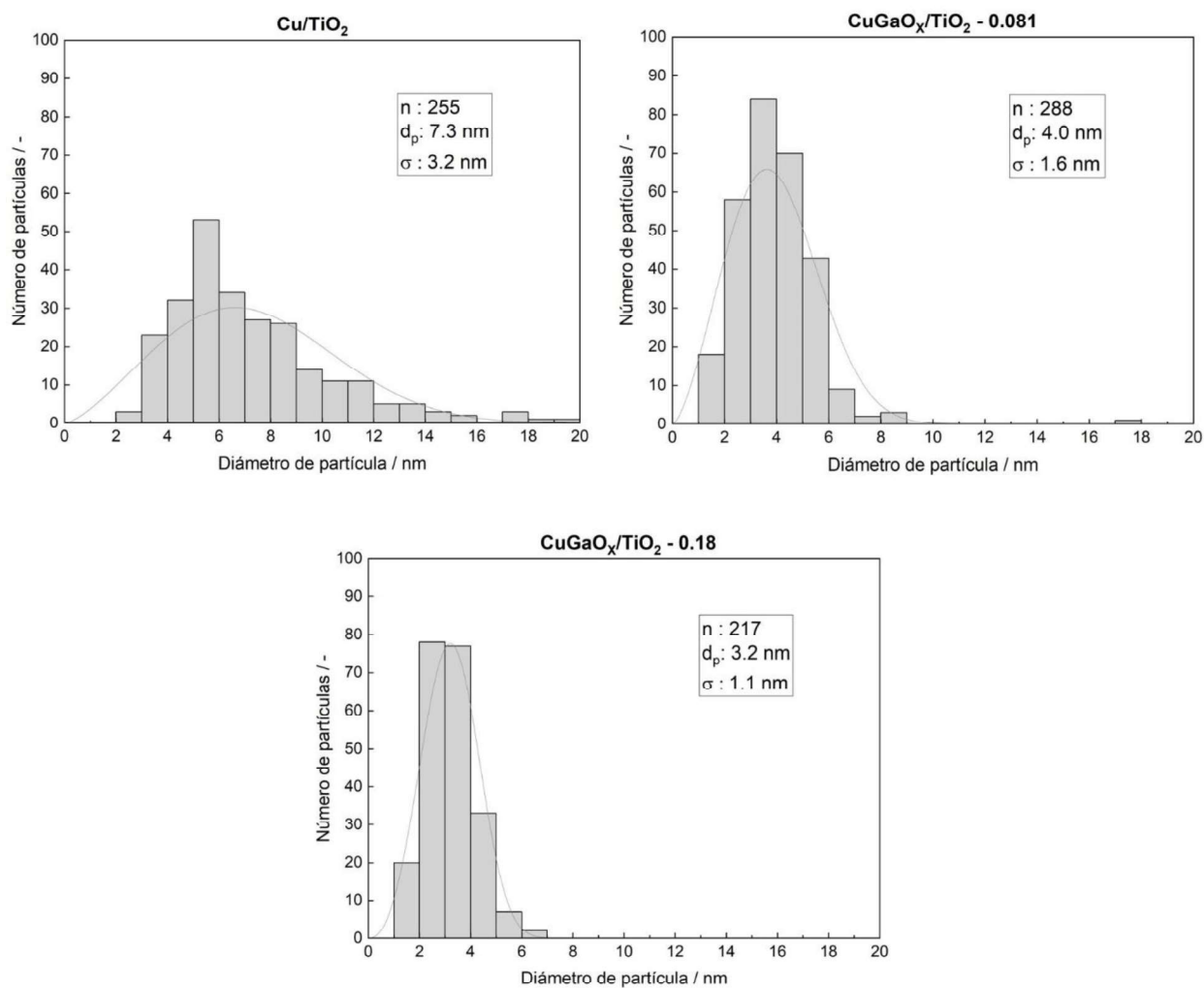


Figura 7.14. Histogramas de diámetro de partículas según imágenes TEM a catalizadores Cu/TiO₂ promovidos por Ga₂O₃.

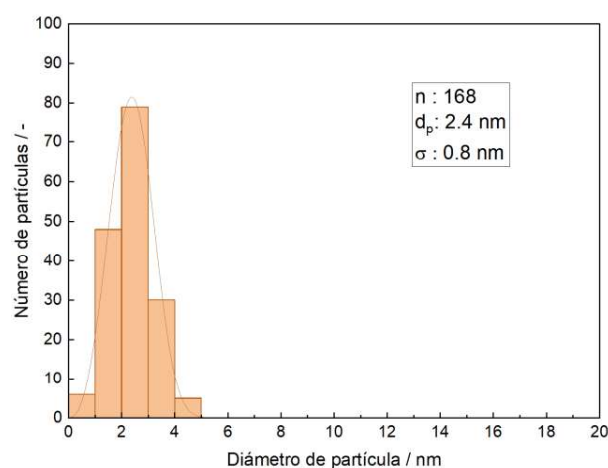


Figura 7.15. Histograma de diámetro de partículas según imágenes HR-TEM a catalizador CuGaO_x/TiO₂-0.18.

7.3.4 Comparación de distribución de diámetro de partículas según TEM y HR-TEM para CuGaO_x/TiO₂ - 0.18

Para realizar una comparación correcta entre los diámetros de partícula entre TEM y HR-TEM, se debió realizar una normalización dada la diferencia entre la cantidad de partículas muestreadas en cada análisis. De esta manera, se presenta la distribución normalizada en la Figura 7.16.

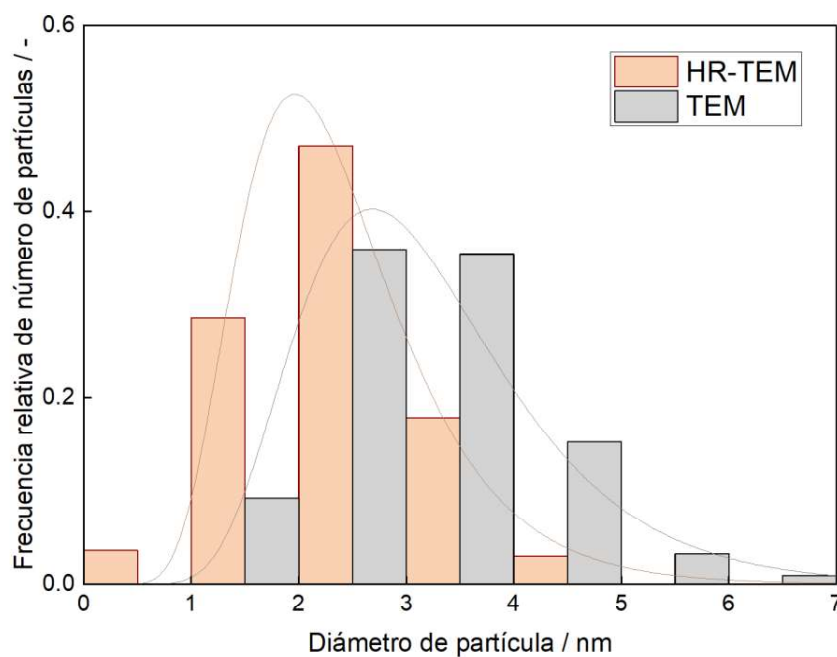


Figura 7.16. Histograma en paralelo de diámetro de partículas según imágenes TEM y HR-TEM a catalizador CuGaO_x/TiO₂-0.18.

7.4 Patrones de difractogramas de componentes puros

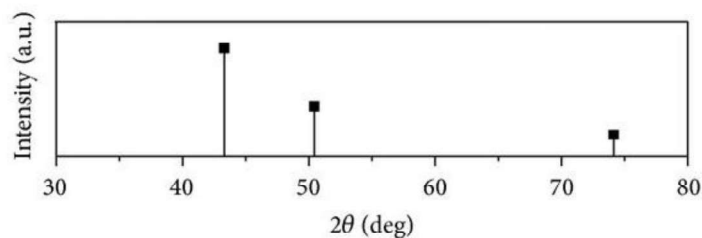


Figure 7.17. Patrón XRD de Cu estándar (JCPDS 04-0836).

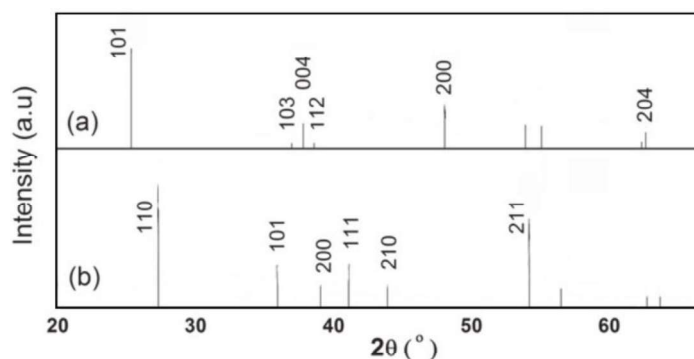


Figura 7.18. Patrones XRD de (a) TiO_2 anatasa (JCPDS 21-1272), (b) TiO_2 rutilo (JCPDS 21-1276).

7.5 Datos y resultados de reacción

7.5.1 Factores de calibración compuestos cromatograma de gases GC.

Los factores de calibración para determinar el porcentaje volumétrico según el área de cada peak detectado en el GC se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 7.4. Factores de calibración GC.

Componente	Detector	Factor de calibración
MeOH	FID	$6.1455 \cdot 10^{-5}$
CO	FIDm	$1.9919 \cdot 10^{-5}$
CO ₂	TCD	0.0173

De esta manera, para determinar la concentración volumétrica de cada componente en el gas de salida, se utiliza la siguiente ecuación:

$$\% \text{ vol}_i = Fc_i \cdot A_i \quad (7.22)$$

Donde i corresponde a cada componente, Fc al factor de calibración y A al área entregada desde el software *PeakSimple*.

7.5.2 Gráficos de estabilidad de reacción

Desde los gráficos de estabilidad se observa una demora en alcanzar una velocidad de formación estable para el MeOH y en menor medida para el CO. Es posible observar además que esta demora en la activación ocurre también en el catalizador no promovido.

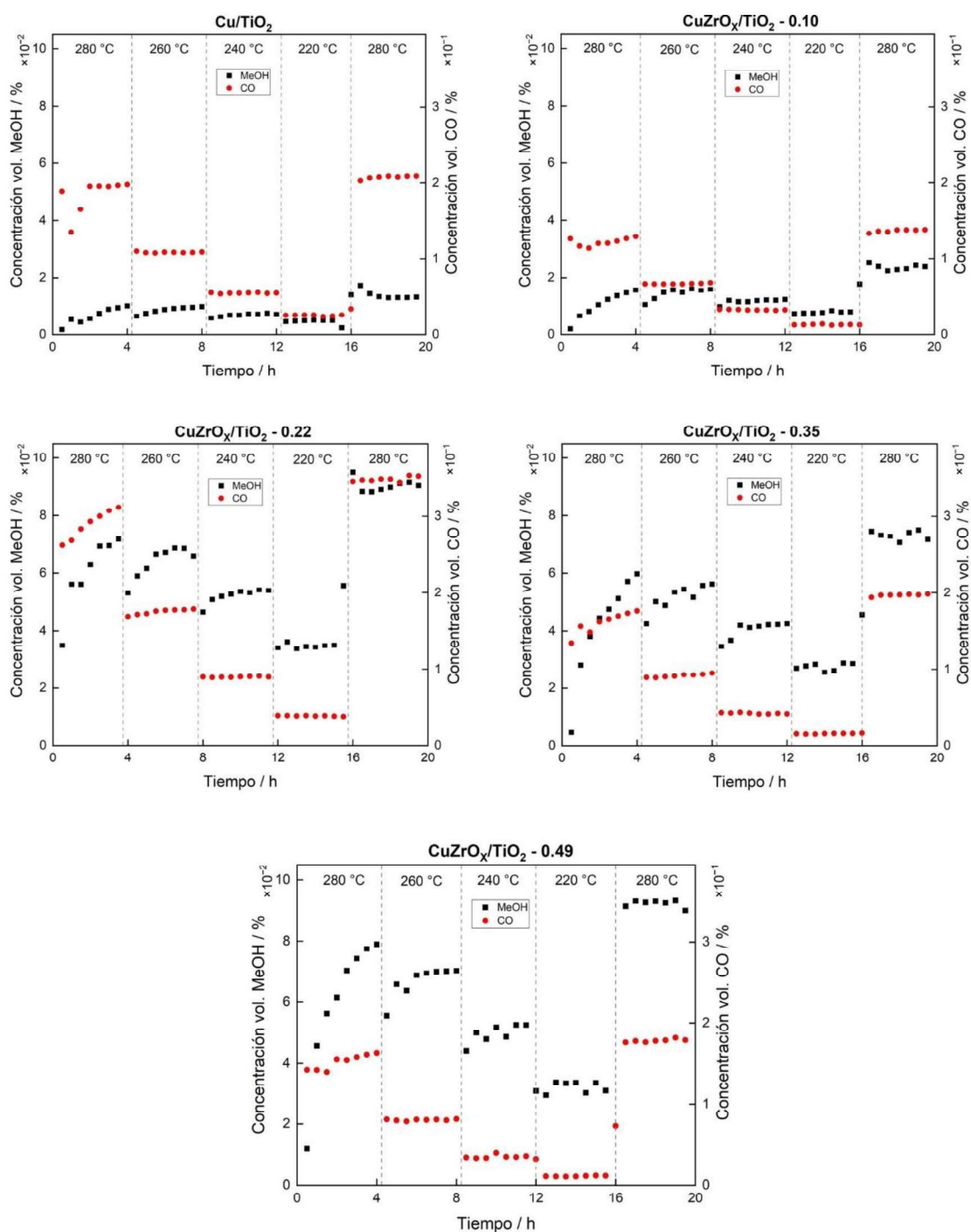


Figura 7.19. Gráfico de producción de MeOH y CO en función del tiempo en catalizadores Cu/TiO_2 promovidos por ZrO_2 en condiciones de reacción de 8 bar y $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 25% vol. CO_2 / 75% vol. H_2 .

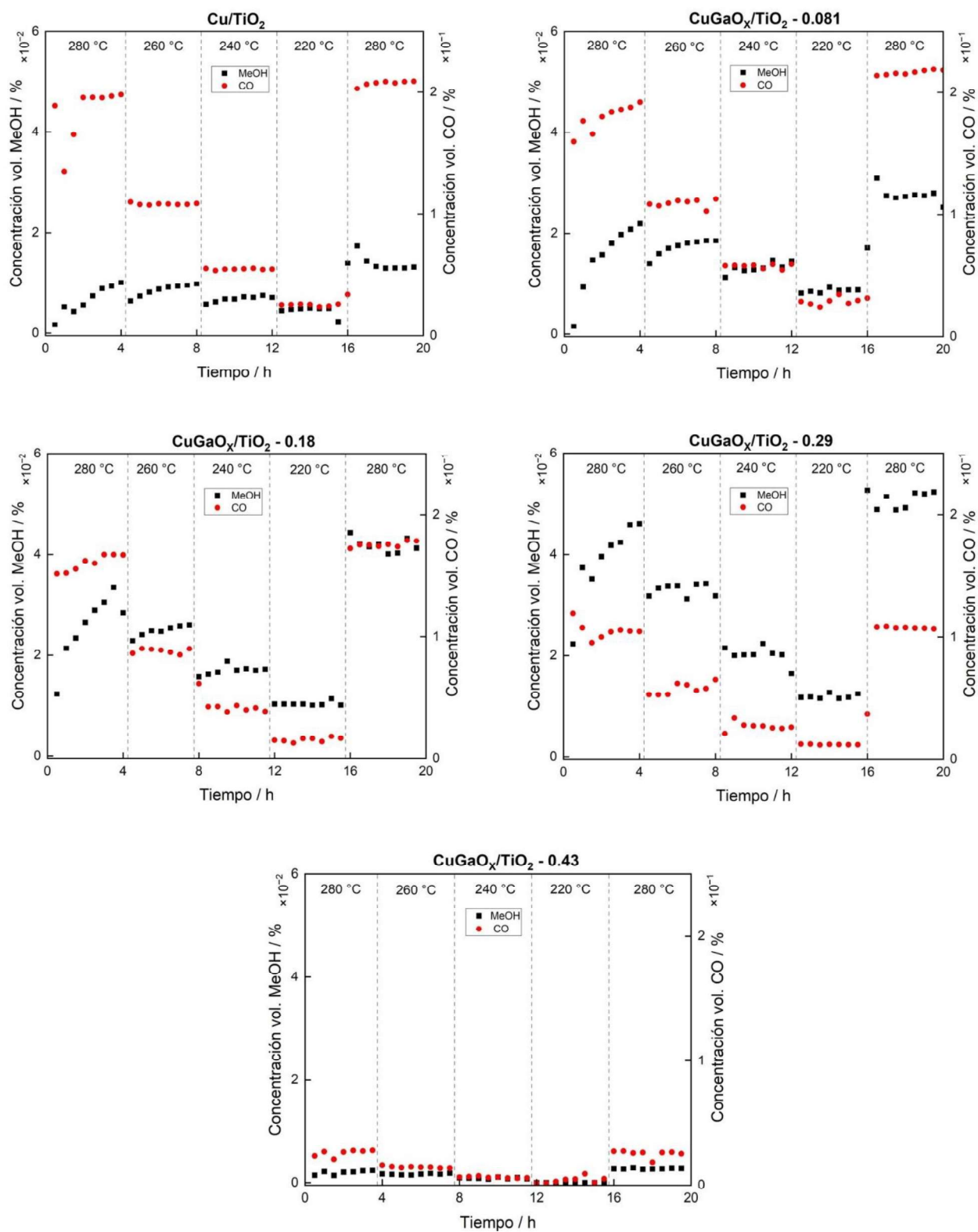


Figura 7.20. Gráfico de producción de MeOH y CO en función del tiempo en catalizadores Cu/TiO_2 promovidos por Ga_2O_3 en condiciones de reacción de 8 bar y $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 25% vol. CO_2 / 75% vol. H_2 .

7.5.3 Parámetros cinéticos para cálculo de las constantes de equilibrio

Para calcular la constante de equilibrio para la formación de metanol y monóxido de carbono, Graaf et al. (2016) reportó la siguiente ecuación en función de la temperatura y parámetros cinéticos específicos para cada reacción.

$$\ln K_p = \frac{1}{RT} (a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 + a_6 T^5 + a_7 T \ln T) \quad (7.23)$$

Donde T corresponde a la temperatura en K y los parámetros cinéticos se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 7.5. Parámetros cinéticos para el cálculo de la constante de equilibrio para el MeOH y CO.

	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7
MeOH	74414	189,26	$3,24 \cdot 10^{-2}$	$7,04 \cdot 10^{-6}$	$-5,61 \cdot 10^{-9}$	$1,03 \cdot 10^{-12}$	$-6,44 \cdot 10^1$
CO	-39412,1	$-5,42 \cdot 10^1$	$-5,56 \cdot 10^{-2}$	$2,58 \cdot 10^{-5}$	$-7,66 \cdot 10^{-9}$	$1,02 \cdot 10^{-12}$	$1,84 \cdot 10^1$

En este estudio, el cálculo de la constante de MeOH se realiza a partir de la reacción de hidrogenación de CO y, por lo tanto, correspondiendo K_{p_1} a la constante para la reacción rWGS y K_{p_2} a la reacción de metanol mencionada, la constante K_{p_3} para la formación de metanol mediante la hidrogenación de CO₂ se calcula mediante la ecuación presentada a continuación.

$$K_{p_3} = K_{p_1} \cdot K_{p_2} \quad (7.24)$$

7.5.4 Tablas resumen resultados cinéticos

Tabla 7.6. Resultados cinéticos según temperatura para catalizadores Cu/TiO₂ promovidos por ZrO₂.

Catalizador	T / °C	X / %	S / %	$r_{\text{MeOH}} / \mu\text{mol}(\text{s} \cdot \text{g})^{-1}$	$r_{\text{CO}} / \mu\text{mol}(\text{s} \cdot \text{g})^{-1}$
Cu/TiO ₂	220	0.12	16.11	0.003	0.017
	240	0.25	11.47	0.005	0.038
	260	0.47	7.95	0.006	0.075
	280	0.89	5.92	0.009	0.145
CuZrOx/Ti ₂ O 0.10	220	0.08	37.64	0.005	0.009
	240	0.18	26.80	0.008	0.023
	260	0.33	18.74	0.011	0.047
	280	0.64	14.50	0.016	0.095
CuZrOx/Ti ₂ O 0.22	220	0.29	47.15	0.024	0.027
	240	0.54	39.21	0.037	0.057
	260	0.91	29.60	0.047	0.111
	280	1.76	20.57	0.063	0.243
CuZrOx/Ti ₂ O 0.35	220	0.17	63.97	0.019	0.011
	240	0.34	49.62	0.029	0.030
	260	0.59	36.90	0.038	0.064
	280	1.08	27.01	0.051	0.137
CuZrOx/Ti ₂ O 0.49	220	0.17	74.49	0.022	0.008
	240	0.35	58.39	0.036	0.025
	260	0.60	46.42	0.048	0.056
	280	1.08	34.12	0.064	0.124

Tabla 7.7. Energías de activación aparente para catalizadores Cu/TiO₂ promovidos por ZrO₂.

CuZrOx/Ti ₂ O – α	0	0.10	0.22	0.35	0.49
	$E_{\text{ap}} / \text{kJ/mol}^{-1}$				
MeOH	37.04	40.46	35.33	36.33	39.38
CO	79.70	89.02	82.18	90.53*	93.33*

*Dada la baja formación de CO a 220 °C y el error asociado a la medición de este componente en el GC, se calculó la E_{ap} sin considerar dicha temperatura, dado el bajo ajuste resultante en la ecuación de Arrhenius.

Tabla 7.8. Resultados cinéticos según temperatura para catalizadores Cu/TiO₂ promovidos por Ga₂O₃.

Catalizador	T / °C	X / %	S / %	$r_{\text{MeOH}} / \mu\text{mol}(\text{s} \cdot \text{g})^{-1}$	$r_{\text{CO}} / \mu\text{mol}(\text{s} \cdot \text{g})^{-1}$
Cu/TiO ₂	220	0.12	16.11	0.003	0.017
	240	0.25	11.47	0.005	0.038
	260	0.47	7.95	0.006	0.075
	280	0.89	5.92	0.009	0.145
CuGaO _x /Ti ₂ O 0.081	220	0.15	25.00	0.007	0.020
	240	0.29	18.99	0.009	0.041
	260	0.51	14.37	0.013	0.076
	280	0.98	11.13	0.019	0.151
CuGaO _x /Ti ₂ O 0.18	220	0.10	40.35	0.007	0.011
	240	0.23	29.62	0.012	0.028
	260	0.45	22.36	0.018	0.061
	280	0.87	19.28	0.029	0.122
CuGaO _x /Ti ₂ O 0.29	220	0.10	50.11	0.008	0.008
	240	0.19	43.13	0.014	0.018
	260	0.36	37.23	0.023	0.040
	280	0.64	32.65	0.036	0.075
CuGaO _x /Ti ₂ O 0.43	220	0.01	0.00	0.000	0.001
	240	0.03	11.87	0.001	0.004
	260	0.06	10.77	0.001	0.010
	280	0.11	9.54	0.002	0.018

Tabla 7.9. Energías de activación aparente para catalizadores Cu/TiO₂ promovidos por Ga₂O₃.

CuGaO _x /Ti ₂ O – α	0	0.081	0.18	0.29	0.43
	$E_{\text{ap}} / \text{kJ/mol}^{-1}$				
MeOH	37.04	38.34	51.95	56.08	68.32
CO	79.70	75.49	86.22*	83.69	82.72*

*Dada la baja formación de CO a 220 °C y el error asociado a la medición de este componente en el GC, se calculó la E_{ap} sin considerar dicha temperatura, dado el bajo ajuste resultante en la ecuación de Arrhenius.

7.5.5 TOF

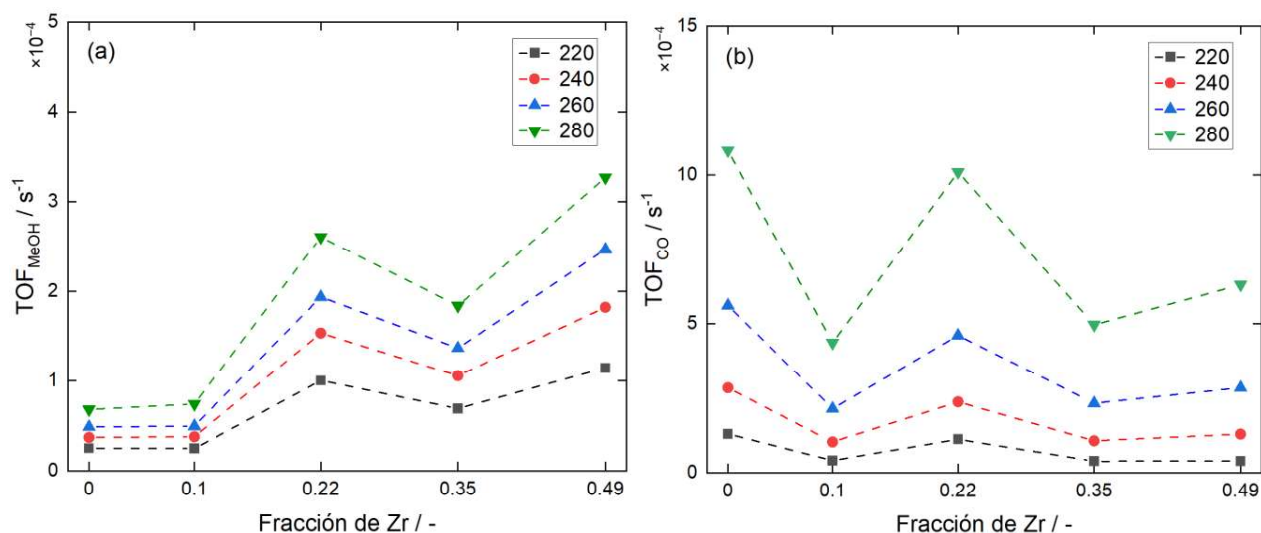


Figura 7.21. TOF de la producción de (a) MeOH y (b) CO para catalizadores CuZrO_x/TiO₂ en función del contenido de Zr.

Para el cálculo de la TOF en los catalizadores con mayor contenido de galio, se utilizó el diámetro promedio de un número acotado de partículas observadas en TEM, las cuales no son representativas e incluso difiere en gran escala con las partículas visualizadas en STEM-EDS para el catalizador con mayor contenido de Ga, pero sirven como una aproximación. Los diámetros utilizados son 5.07 y 4.95 nm para los catalizadores CuGaO_x/TiO₂-0.29 y CuGaO_x/TiO₂-0.43, respectivamente.

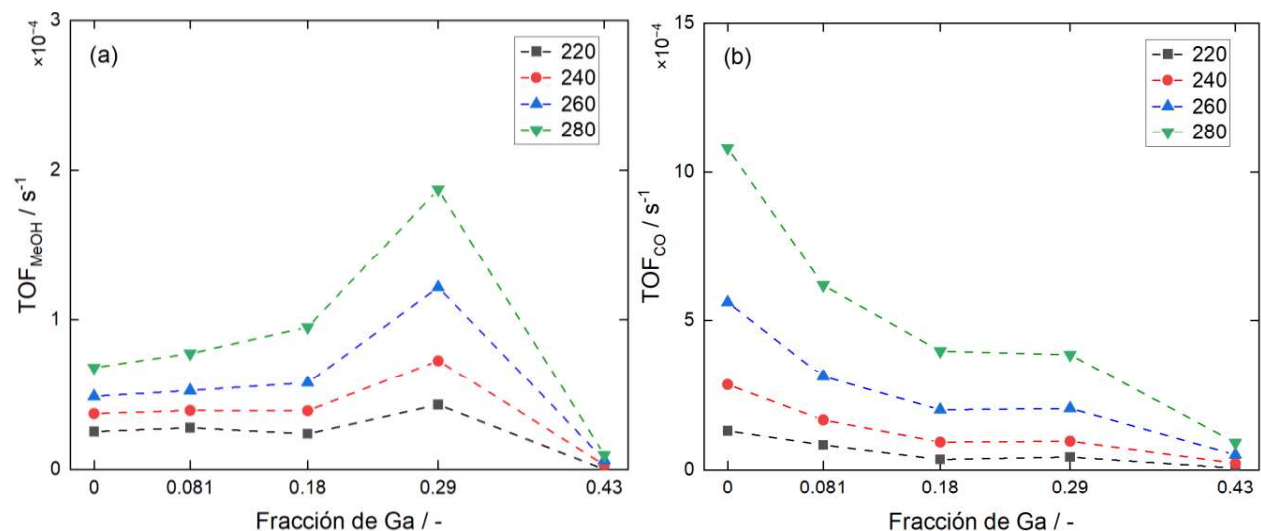


Figura 7.22. TOF de la producción de (a) MeOH y (b) CO para catalizadores CuGaO_x/TiO₂ en función del contenido de Ga.

7.5.6 Comparación velocidades de formación entre $\text{CuZrO}_x/\text{TiO}_2$ y Cu/ZrO_2

En la Figura 7.23 se presentan las velocidades de formación de MeOH y CO en las mismas condiciones de reacción para el catalizador no promovido Cu/TiO_2 , $\text{CuZrO}_x/\text{TiO}_2$ -0.49 que corresponde al catalizador promovido con mejor resultado cinético y Cu/ZrO_2 con zirconia monoclinica y un 5% en peso de cobre, catalizador sintetizado bajo el mismo método y analizado bajo las mismas condiciones de reacción. Se observa que el catalizador Cu/ZrO_2 posee mayor velocidad de formación de metanol, seguido por el catalizador promovido y finalmente, Cu/TiO_2 , que se encuentra casi un orden de magnitud por debajo de los otros. Por otro lado, en cuanto a la formación de CO, se observa que el catalizador Cu/ZrO_2 posee la mayor velocidad a excepción en 220 °C, donde para Cu/TiO_2 es mayor. $\text{CuZrO}_x/\text{TiO}_2$ posee una menor formación de CO, aunque la diferencia no es significativa. De esta manera, se puede concluir que, aunque la promoción con Zr mejora el rendimiento cinético del catalizador Cu/TiO_2 , no alcanza el nivel del catalizador binario que sólo contiene Zr, para las razones molares de promotor estudiadas.

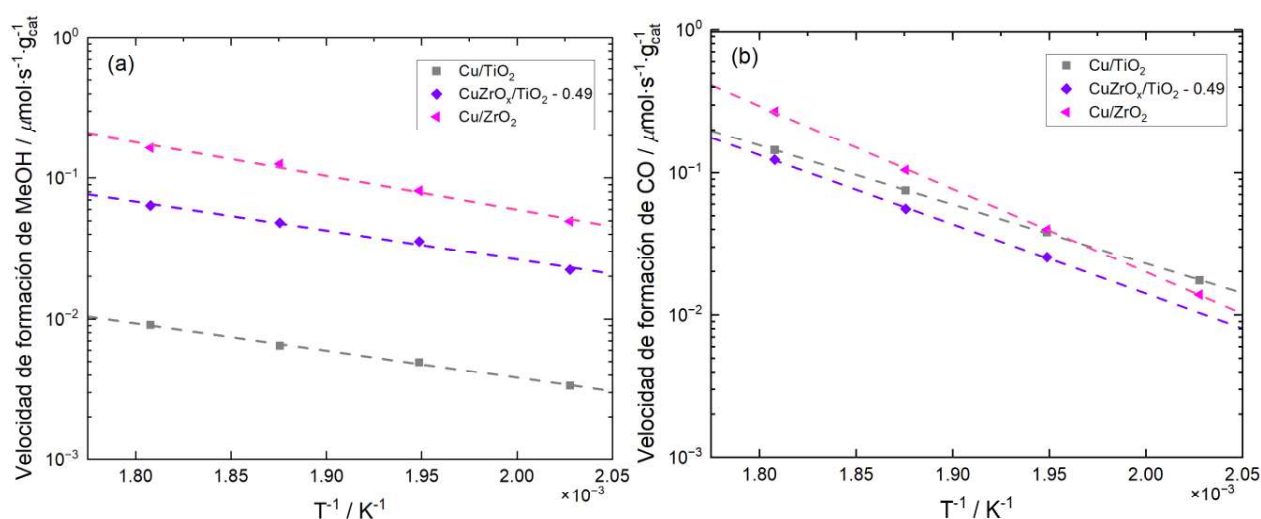


Figura 7.23. Gráficos de Arrhenius de (a) MeOH y (b) CO para catalizadores Cu/TiO_2 , $\text{CuZrO}_x/\text{TiO}_2$ -0.49 y Cu/ZrO_2 .

7.5.7 Comparación TOF entre soporte TiO_2 y SiO_2 para catalizador promovido por Ga

En la Figura 7.24 se comparan las TOF para catalizadores promovidos por Ga, pero con distintos soportes, TiO_2 y SiO_2 a las temperaturas límites de reacción, 220 y 280 °C. Los catalizadores $\text{CuGaO}_x/\text{SiO}_2$ poseen menores cargas de Ga, estando en la razón molar 0 a 0.2, los cuales también fueron catalizados mediante impregnación húmeda y el estudio cinético fue realizado bajo las mismas condiciones de reacción. Es posible observar como la titania posee un mayor desempeño cinético tanto para la formación de MeOH obteniendo una mayor velocidad, como para CO con una menor velocidad, provocando así una mayor selectividad lo que demuestra una mejor sinergia entre el Ga y TiO_2 .

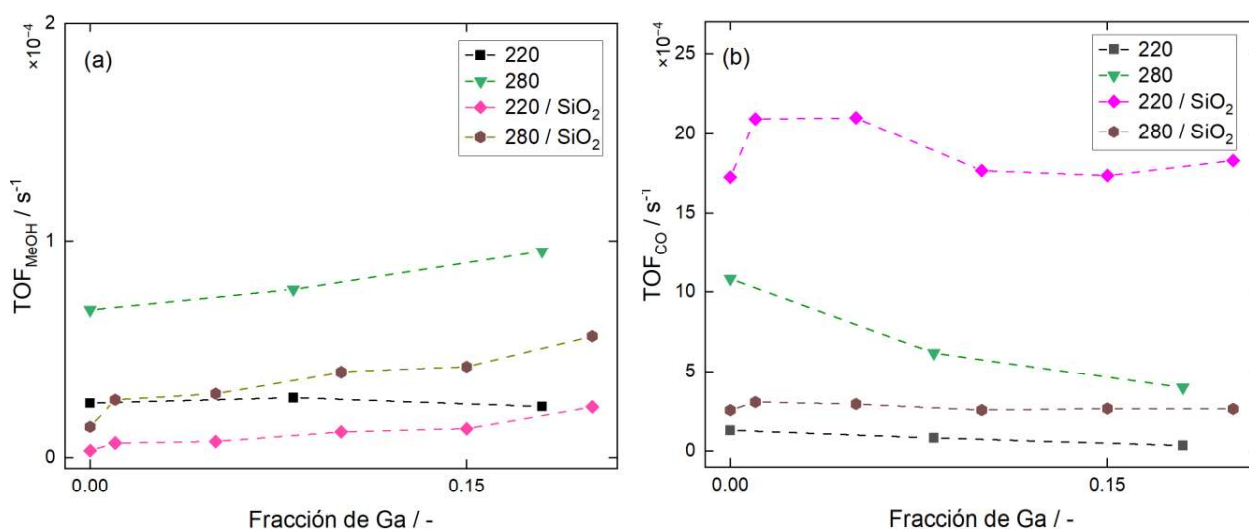


Figura 7.24. TOF de la producción de (a) MeOH y (b) CO para catalizadores $\text{CuGaO}_x/\text{TiO}_2$ y $\text{CuGaO}_x/\text{SiO}_2$ en función del contenido de Ga.

7.5.8 Comparación velocidades de Arrhenius según promotor

Además del análisis realizado en la sección 4.3, se observa además que el Ce muestra una pendiente distinta en comparación con los demás catalizadores, lo que sugiere una energía de activación diferente y probablemente sitios con distinta naturaleza.

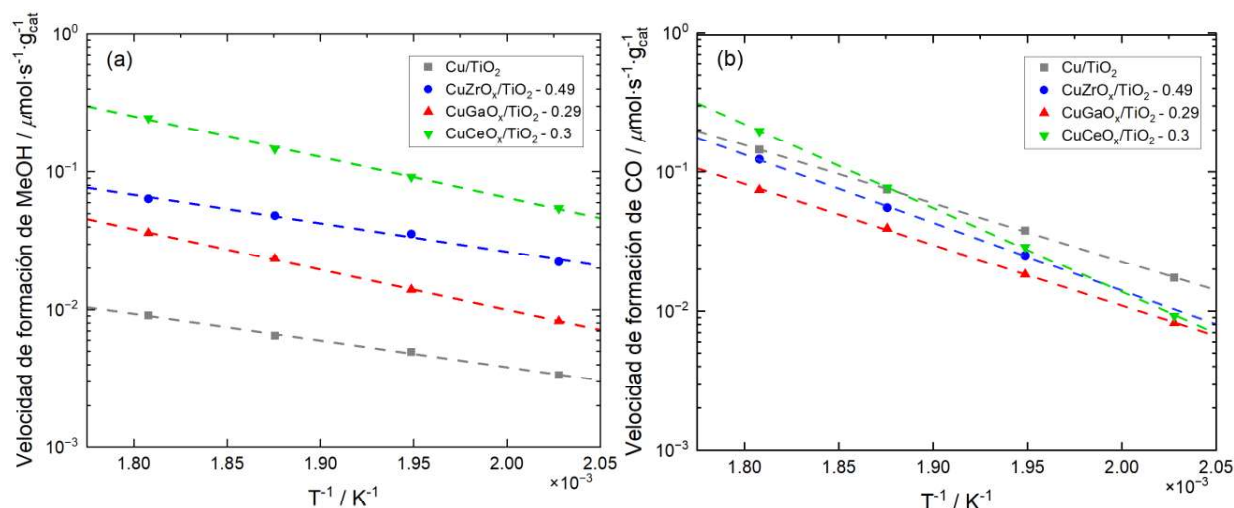


Figura 7.25. Gráfico de Arrhenius de la producción (a) MeOH y (b) CO para catalizadores Cu/TiO₂, CuZrO_x/TiO₂-0.49, CuGaO_x/TiO₂-0.29 y CuCeO_x/TiO₂-0.3 en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min⁻¹, 25% vol. CO₂ / 75% vol. H₂.

7.6 Limitaciones de transporte

7.6.1 Definición e importancia limitaciones de transporte

7.6.1.1 Criterio de Weisz-Prater

En reacciones catalíticas heterogéneas, la difusión del gas hacia la superficie del catalizador juega un rol importante en la cinética, pudiendo actuar como resistencia que afecta la velocidad de reacción [83]. El criterio de Weisz-Prater permite estudiar si existe o no limitación de transporte de masa. Consiste en un número adimensional que, en condiciones isotérmicas y estado estacionario, compara la velocidad de reacción del reactivo limitante con la velocidad de transferencia de masa a los sitios activos en los poros del catalizador. Si el valor es menor a 0.3, las velocidades de todas las reacciones con un orden de 2 o menos deberían tener limitaciones de transferencia de masa insignificantes [84]. El número de Weisz-Prater (W-P) se define como:

$$N_{W-P} = \frac{\mathfrak{R} \cdot \rho_c \cdot (1 - \phi) \cdot R_p^2}{C_s \cdot D_{eff}} \leq 0.3 \quad (7.25)$$

Donde $\mathfrak{R}$ corresponde a la velocidad de reacción observada, ρ_c a la densidad del catalizador, ϕ a la porosidad del lecho, R_p al radio de partícula del catalizador, C_s a la concentración del reactante en la superficie y D_{eff} a la difusividad efectiva en los poros.

Suponiendo que la concentración del reactivo limitante en la superficie es igual a la concentración aparente, según la ley de gases ideales:

$$C_s = C_o = \frac{N_{react}}{V} = \frac{P_{react}}{RT} \quad (7.26)$$

Por otro lado, la difusividad efectiva corresponde a:

$$D_{eff} = \frac{1}{1/D_b + 1/D_{Kn}} \quad (7.27)$$

donde D_b corresponde a la difusividad de la fase gas y D_{Kn} a la difusividad de Knudsen, que se definen, respectivamente, como:

$$D_b = \frac{\bar{v}\lambda}{3} \quad (7.28)$$

$$D_{Kn} = \frac{\bar{v}d_p}{3} \quad (7.29)$$

donde $\bar{v}$ corresponde a la velocidad promedio de las partículas del gas, λ al camino libre medio de la fase gaseosa y d_p al diámetro típico del poro.

La velocidad promedio para las partículas del reactivo corresponde a:

$$\bar{v} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (7.30)$$

siendo k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura de reacción y m la masa de una molécula del reactivo.

El camino libre medio de la fase gaseosa corresponde a:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \sigma^2 \left(\frac{N_{\text{react}}}{V} \right)} = \frac{RT}{\sqrt{2} \cdot \pi \sigma^2 P_{\text{react}}} \quad (7.31)$$

donde σ es el diámetro molecular del gas.

En el caso que el diámetro típico de poro sea considerablemente menor que el camino libre promedio de la fase gaseosa, la difusión del poro será dominada por la difusión de Knudsen, siendo por lo tanto:

$$D_{\text{eff}} \cong D_{\text{Kn}} = \frac{\bar{v} d_p}{3} \quad (7.32)$$

3.6.2 Criterio de Mears

La existencia de gradientes de temperatura en reacciones catalíticas heterogéneas puede alterar los resultados de velocidad de reacción. Para analizar la existencia de limitaciones de transferencia de calor entre el seno del fluido y la superficie externa del catalizador, se utiliza el Criterio de Mears [85], el cual debe ser:

$$\frac{|\Delta H_r| \cdot \mathcal{R} \cdot \rho_c \cdot (1 - \phi) \cdot R_p \cdot E_{\text{app}}}{h \cdot T_b^2 \cdot R} < 0.15 \quad (7.33)$$

Siendo ΔH_r el calor de reacción, $\mathcal{R}$ la velocidad de reacción observada, ρ_c la densidad del catalizador, ϕ a la porosidad del lecho, R_p al radio de partícula del catalizador, E_{app} la energía de activación aparente, h el coeficiente de transferencia de calor entre el gas y el catalizador, T_b la temperatura del seno del fluido y R la constante de los gases ideales.

El coeficiente de transferencia de calor se calcula mediante el número de Nusselt según:

$$h = \frac{Nu \cdot k}{d_p} \quad (7.34)$$

siendo k la conductividad térmica del gas y d_p el diámetro de partículas. El número de Nusselt se calcula según la siguiente correlación:

$$Nu = 2 + 0.6 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3} \quad (7.35)$$

donde Re corresponde al número de Reynolds y Pr al número de Prandtl. El número de Reynolds se calcula según:

$$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d_p}{\mu} \quad (7.36)$$

siendo ρ la densidad, u la velocidad y μ la viscosidad del gas. La velocidad del gas se calcula según la siguiente ecuación:

$$u = \frac{F_{rx}}{A_t \cdot \phi} \quad (7.37)$$

donde F_{rx} corresponde al flujo del gas en las condiciones de reacción, A_t al área transversal interna del reactor y ϕ a la porosidad del lecho.

La velocidad cinemática, el número de Prandtl y la conductividad térmica del gas, se determinan mediante la simulación de la corriente gaseosa de reactivos a través de *Aspen Plus*.

7.6.2 Cálculo limitaciones de transporte

Para estimar si existe limitación de transporte, se utilizará el catalizador y las condiciones de reacción con la mayor conversión obtenida, siendo este el catalizador $\text{CuZrO}_x/\text{TiO}_2\text{-0.22}$ a una temperatura de 280 °C. Así en el caso de no existir limitaciones de transporte, se descartan para los demás catalizadores.

7.6.2.1 Criterio de Weisz-Prater

De esta manera, siendo el CO_2 el reactivo limitante, se calcula su concentración en la superficie del catalizador en las condiciones de reacción según la ecuación (7.26):

$$C_s = \frac{8 \text{ bar} \cdot 0.25}{83.14 \frac{\text{bar} \cdot \text{cm}^3}{\text{mol K}} \cdot 553.15 \text{ K}} = 4.35 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

Luego, calculando la velocidad promedio por molécula de CO_2 dada en la ecuación (7.30):

$$\bar{v} = \left(\frac{8 \cdot 1.38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{g} \cdot \text{cm}^2}{\text{s}^2 \cdot \text{K}} \cdot 553.15 \text{ K}}{\pi \cdot 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1.66 \cdot 10^{-24} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}}} \right)^{1/2} = 5.16 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

Luego, según la ecuación (7.31), el camino libre medio del gas, siendo el diámetro molecular típico del CO_2 igual a 3.3 Å [86]:

$$\lambda = \frac{83.14 \frac{\text{bar} \cdot \text{cm}^3}{\text{mol K}} \cdot 553.15 \text{ K} \cdot 1.66 \cdot 10^{-24} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}}}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot (3.3 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^2 \cdot 2 \text{ bar}} = 7.89 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$$

De esta manera, considerando un diámetro de poro de la titania de $1.83 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ [86], se observa que su valor está en el mismo valor de magnitud que el camino libre medio del CO_2 , por lo que no es posible simplificar la difusión del gas en la difusión efectiva en el poro. De esta manera, la difusividad de la fase gas y de Knudsen corresponden según las ecuaciones (7.28) y (7.29), respectivamente, a:

$$D_b = \frac{5.16 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \cdot 7.89 \cdot 10^{-6} \text{ cm}}{3} = 1.36 \cdot 10^{-1} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

$$D_{\text{Kn}} = \frac{5.16 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \cdot 1.83 \cdot 10^{-6} \text{ cm}}{3} = 3.15 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

Así, reemplazando en la ecuación (7.27) la difusividad efectiva corresponde a:

$$D_{\text{eff}} = \frac{1}{1/1.36 \cdot 10^{-1} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} + 1/3.15 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}} = 2.56 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

Considerando la velocidad de reacción de CO_2 igual a $3.06 \cdot 10^{-7} \text{mol}(\text{s} \cdot \text{g})^{-1}$, correspondiente a la suma entre las velocidades de formación de MeOH y CO por estequiometría, el radio de partículas igual a 190 micrones, considerando el radio máximo según el tamizado entre 109 y 380 micrómetros, considerando la porosidad del lecho típica de este tipo de catalizadores igual a 0.4 [87] [88] y la densidad del catalizador igual a $4.01 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [89], según la ecuación (7.25) el número de W-P corresponde a:

$$N_{W-P} = \frac{3.06 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{g}} \cdot 4.01 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot (1 - 0.4) \cdot (0.019 \text{cm})^2}{4.35 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \cdot 2.56 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}} = 0.0002$$

Así, siendo el número de W-P mucho menor a 0.3, se asegura que no existen limitaciones de transferencia de masa en la reacción.

7.6.2.2 Criterio de Mears

A las condiciones de reacción de 280°C y 8 bar, para determinar la posible existencia de limitaciones por transferencia de calor, es necesario en primer lugar, el cual depende del número de Re siendo este dependiente de la densidad y por lo tanto de la masa molar del gas. De esta manera, la masa molar promedio del gas, según las razones de CO_2 y H_2 corresponde a:

$$MM = MM_{\text{CO}_2} \cdot y_{\text{CO}_2} + MM_{\text{H}_2} \cdot y_{\text{H}_2} = 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0.25 + 2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0.75 = 12.5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Así, según la ley de gases ideales, la densidad en condiciones de reacción corresponde a:

$$\rho = \frac{P \cdot MM}{R \cdot T} = \frac{8 \text{ bar} \cdot 12.5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{83.14 \frac{\text{bar} \cdot \text{cm}^3}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 553.15 \text{ K}} = 2.17 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

Luego, determinando el flujo volumétrico en las condiciones de la reacción:

$$F_{\text{rx}} = 20 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \cdot \frac{553.15 \text{ K} \cdot 1.01 \text{ bar}}{298.15 \text{ K} \cdot 8 \text{ bar}} = 0.078 \frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$$

Considerando la porosidad del lecho igual a 0.4 y siendo el diámetro interno del reactor igual a 0.7 cm y por lo tanto el área transversal igual a 0.38 cm², la velocidad del gas en el lecho, según la ecuación (7.37), corresponde a:

$$u = \frac{0.078 \frac{\text{cm}^3}{\text{s}}}{0.38 \text{ cm}^2 \cdot 0.4} = 0.51 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

Simulando la corriente gaseosa en *Aspen Plus*, se obtuvo la velocidad cinemática $2.21 \cdot 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{cm} \cdot \text{s}}$, el Número de Prandtl igual a 0.327 y la conductividad térmica igual a $0.181 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$. De esta manera, el número de Re, según la ecuación (7.36), es igual a:

$$\text{Re} = \frac{2.17 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 0.51 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \cdot 0.038 \text{ cm}}{2.21 \cdot 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{cm} \cdot \text{s}}} = 0.19$$

Luego, el número de Nusselt dado en la ecuación (7.35), corresponde a:

$$\text{Nu} = 2 + 0.6 \cdot 0.19^{1/2} \cdot 0.327^{1/3} = 2.18$$

De esta manera, según la ecuación (7.34), el coeficiente de transferencia de calor es igual a:

$$h = \frac{2.18 \cdot 0.00181 \frac{\text{W}}{\text{cm} \cdot \text{K}}}{0.038 \text{ cm}} = 0.10 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2 \cdot \text{K}}$$

Así, considerando nuevamente la reacción con la mayor conversión reemplazando en la ecuación (7.33), se obtiene el número de Mears:

$$\frac{49500 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot 3.06 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{g}} \cdot 4.01 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot (1 - 0.4) \cdot 0.019 \text{ cm} \cdot 35328.68 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{0.10 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{s}} \cdot (553.15 \text{ K})^2 \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} = 9.25 \cdot 10^{-6}$$

De esta manera, al ser menor a 0.15, se cumple el criterio y por lo tanto no existen limitaciones de transferencia de calor en la reacción de hidrogenación de CO₂.

8. Resumen FI

UNIVERSIDAD DE CONCEPCION – FACULTAD DE INGENIERIA

RESUMEN DE MEMORIA DE TITULO

Departamento	: Departamento de Ingeniería Química
Carrera	: Ingeniería Civil Química
Nombre del memorista	: Ignacio Tauler Mardones
Título de la memoria	: Estudio del efecto promotor de Zr y Ga sobre catalizadores de cobre en la hidrogenación de CO ₂ para la síntesis de metanol
Fecha presentación oral	: Marzo de 2025
Profesor Guía	: Alejandro Karelovic Burotto
Profesora Revisora	: Tatiana Bustamante Betancur
Concepto	: Catálisis / Hidrogenación de CO ₂
Calificación	:

Resumen

El calentamiento global, ha llevado al desarrollo de estrategias como la captura y conversión de CO₂ en metanol, producido actualmente a partir de gas de síntesis fósil, pero una alternativa sostenible es la hidrogenación de CO₂ con H₂ verde. Sin embargo, se requiere un catalizador eficiente, dado que los actuales presentan baja actividad y rendimiento.

Este estudio evaluó el efecto de los promotores Ga y Zr en catalizadores Cu/TiO₂ para la síntesis de metanol. Se sintetizaron mediante impregnación húmeda modificada catalizadores con 6% de Cu y proporciones variables de promotor (0-0.49 para Zr y 0-0.43 para Ga). Las pruebas cinéticas se realizaron en un reactor tubular a 8 bar y temperaturas de 220-280 °C.

Los catalizadores con Zr lograron una alta selectividad del 75%, atribuida a la fase amorfa de ZrO₂, que mejora la dispersión del Cu y la superficie activa. En contraste, los catalizadores con Ga incrementaron la formación de metanol gracias a islas de GaO_x sobre las nanopartículas de Cu que incrementan la interfaz y bloquean sitios para CO. Sin embargo, a altas concentraciones de galio disminuyó la actividad debido al encapsulamiento del Cu por GaO_x que impide el acceso de los reactivos y bloquea la interfaz activa.