



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química

Desarrollo de catalizadores basados en filosilicatos de cobre para la de producción de metanol a partir de CO<sub>2</sub>.

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Química Sostenible

AUTOR/A: Barranco Herrero, Jesús

Tutor/a: Concepción Heydorn, Patricia

Director/a Experimental: Gómez Acosta, Daviel

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

## *Resumen*

Esta investigación se centra en el desarrollo de catalizadores de filosilicatos de cobre nanotubulares para mejorar y comprender la producción de metanol a partir de la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ , un proceso de gran importancia en el contexto de la sostenibilidad y reducción de emisiones de dióxido de carbono. Debido al creciente interés en minimizar el impacto ambiental del dióxido de carbono, una solución prometedora es convertir este gas en productos valiosos como el metanol. En este sentido, las investigaciones se han centrado en estudiar la relación entre las especies de cobre presentes en el catalizador y su actividad de conversión de  $\text{CO}_2$ , con el objetivo de comprender mejor los mecanismos que contribuyen a la producción de metanol. Para abordar este problema se utilizaron tres métodos de síntesis diferentes que posteriormente fueron diferenciando catalizadores tanto en el método de impregnación como en las condiciones de preparación del catalizador, con el fin de mejorar sus propiedades. Los catalizadores fueron caracterizados utilizando técnicas físico-químicas y espectroscópicas como la difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), espectroscopia infrarroja de adsorción de monóxido de carbono (IR-CO), análisis de plasma acoplado inductivamente (ICP) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Estos métodos proporcionan información detallada sobre el comportamiento del catalizador en diferentes etapas de la síntesis y reacción.

Los resultados de la investigación catalítica muestran que NTCu-PS3, un catalizador nanotubular de filosilicato de cobre, exhibe una actividad prometedora en la producción de metanol. Este catalizador básico se modificó de diferentes formas y la variante con 0,5 % de galio impregnado (NTCu-PS3IGa0,5 %) mostró el mejor rendimiento. Este catalizador mostró una mayor conversión de  $\text{CO}_2$  y selectividad de metanol en comparación con otros compuestos evaluados. Los análisis catalíticos y estructurales muestran que esta mejora del rendimiento se debe a la capacidad del galio ( $\text{Ga}^{3+}$ ) para estabilizar especies de cobre  $\text{Cu}^+$  en la superficie. El mecanismo propuesto que subyace a estos resultados destaca el papel clave del galio en la estabilización de las especies reactivas de cobre. En particular, se observó que  $\text{Cu}^+$  es el componente principal de la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  y la introducción de galio mejora su estabilidad y dispersión en la superficie del catalizador. Se ha demostrado que un equilibrio entre la cantidad adecuada de galio y la presencia de especies  $\text{Cu}^+$  y/o  $\text{Cu}^0$  es la clave para maximizar tanto la conversión de  $\text{CO}_2$  como la producción selectiva de metanol. Sin embargo, cuando el contenido de galio es demasiado alto, la actividad catalítica disminuye, lo que indica que el exceso de galio puede bloquear los sitios activos de Cu o dificultar la activación del  $\text{CO}_2$ . En conclusión, este estudio se centra en el desarrollo de catalizadores para aplicaciones medioambientales aumentando el valor añadido del  $\text{CO}_2$  en los procesos industriales. Sin embargo, se reconoce que se necesita más investigación para mejorar la reactividad y estabilidad a largo plazo de estos catalizadores, lo que permitirá una evaluación más precisa de su viabilidad práctica.

**Palabras clave:** filosilicato de cobre, metanol,  $\text{CO}_2$ , hidrogenación, galio,  $\text{Cu}^+$

---

## Abstract

*This research focuses on the development of nanotubular copper phyllosilicate catalysts to improve and understand the production of methanol from CO<sub>2</sub> hydrogenation, a process of great importance in the context of sustainability and carbon dioxide emission reduction. Due to the growing interest in minimising the environmental impact of carbon dioxide, a promising solution is to convert this gas into valuable products such as methanol. In this regard, research has focused on studying the relationship between the copper species present in the catalyst and its CO<sub>2</sub> conversion activity, with the aim of better understanding the mechanisms that contribute to methanol production. To address this problem, three different synthesis methods were used, which subsequently differentiated catalysts in both the impregnation method and the catalyst preparation conditions, in order to improve their properties. The catalysts were characterised using physico-chemical and spectroscopic techniques such as X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), infrared carbon monoxide adsorption spectroscopy (IR-CO), inductively coupled plasma (ICP) analysis and transmission electron microscopy (TEM). These methods provide detailed information on the behaviour of the catalyst at different stages of the synthesis and reaction.*

*The results of the catalytic investigation show that NTCu-PS3, a nanotubular copper phyllosilicate catalyst, exhibits promising activity in methanol production. This basic catalyst was modified in different ways and the variant with 0.5 % impregnated gallium (NTCu-PS3IGa0.5 %) showed the best performance. This catalyst showed higher CO<sub>2</sub> conversion and methanol selectivity compared to other evaluated compounds. Catalytic and structural analyses show that this improved performance is due to the ability of gallium (Ga<sup>3+</sup>) to stabilise copper Cu<sup>+</sup> species on the surface. The proposed mechanism underlying these results highlights the key role of gallium in the stabilisation of reactive copper species. In particular, it was observed that Cu<sup>+</sup> is the main component of CO<sub>2</sub> hydrogenation and the introduction of gallium enhances its stability and dispersion on the catalyst surface. It has been shown that a balance between the right amount of gallium and the presence of Cu<sup>+</sup> and/or Cu<sup>0</sup> species is the key to maximise both CO<sub>2</sub> conversion and selective methanol production. However, when the gallium content is too high, the catalytic activity decreases, indicating that excess gallium may block Cu active sites or hinder CO<sub>2</sub> activation. In conclusion, this study focuses on the development of catalysts for environmental applications by increasing the catalytic activity of CO<sub>2</sub> of catalysts for environmental applications by increasing the added value of CO<sub>2</sub> in industrial processes. However, it is recognised that further research is needed to improve the reactivity and long-term stability of these catalysts, which will allow a more accurate assessment of their practical feasibility.*

**Keywords:** copper phyllosilicate, methanol, CO<sub>2</sub>, hydrogenation, gallium, Cu<sup>+</sup>

## Resum

*Esta investigació se centra en el desenvolupament de catalitzadors de filosilicats de coure nanotubulars per a millorar i comprendre la producció de metanol a partir de la hidrogenació de  $\text{CO}_2$ , un procés de gran importància en el context de la sostenibilitat i reducció d'emissions de diòxid de carboni. A causa del creixent interès a minimitzar l'impacte ambiental del diòxid de carboni, una solució prometedora és convertir este gas en productes valuosos com el metanol. En este sentit, les investigacions s'han centrat en estudiar la relació entre les espècies de coure presents en el catalitzador i la seua activitat de conversió de  $\text{CO}_2$ , amb l'objectiu de comprendre millor els mecanismes que contribuïxen a la producció de metanol. Per a abordar este problema es van utilitzar tres mètodes de síntesis diferents que posteriorment van anar diferenciant catalitzadors tant en el mètode d'impregnació com en les condicions de preparació del catalitzador, amb la finalitat de millorar les seues propietats. Els catalitzadors van ser caracteritzats utilitzant tècniques fisicoquímiques i espectroscòpiques com la difracció de raigs X (XRD), espectroscopia de fotoelectrons de raigs X (XPS), espectroscopia infraroja d'adsorció de monòxid de carboni (IR-CO), anàlisi de plasma acoblat inductivament (ICP) i microscòpia electrònica de transmissió (TEM). Estos mètodes proporcionen informació detallada sobre el comportament del catalitzador en diferents etapes de la síntesi i reacció.*

*Els resultats de la investigació catalítica mostren que NTCu-PS3, un catalitzador nanotubular de filosilicat de coure, exhibix una activitat prometedora en la producció de metanol. Este catalitzador bàsic es va modificar de diferents formes i la variant amb 0,5 % de gal·li impregnat (NTCu-PS3IGa0,5 %) va mostrar el millor rendiment. Este catalitzador va mostrar una major conversió de  $\text{CO}_2$  i selectivitat de metanol en comparació amb altres compostos avaluats. Les anàlisis catalítiques i estructurals mostren que esta millora del rendiment es deu la capacitat del gal·li ( $\text{Ga}^{3+}$ ) per a estabilitzar espècies de coure  $\text{Cu}^+$  en la superfície. El mecanisme proposat que subjau a estos resultats destaca el paper clau del gal·li en l'estabilització de les espècies reactives de coure. En particular, es va observar que  $\text{Cu}^+$  és el component principal de la hidrogenació de  $\text{CO}_2$  i la introducció de gal·li millora la seua estabilitat i dispersió en la superfície del catalitzador. S'ha demostrat que un equilibri entre la quantitat adequada de gal·li i la presència d'espècies  $\text{Cu}^+$  i/o  $\text{Cu}^0$  és la clau per a maximitzar tant la conversió de  $\text{CO}_2$  com la producció selectiva de metanol. No obstant això, quan el contingut de gal·li és massa alt, l'activitat catalítica disminueix, la qual cosa indica que l'excés de gal·li pot bloquejar els llocs actius de Cu o dificultar l'activació del  $\text{CO}_2$ . En conclusió, este estudi se centra en el desenrotllament de catalitzadors per a aplicacions mediambientals augmentant el valor afegit del  $\text{CO}_2$  en els processos industrials. No obstant això, es reconeix que es necessita més investigació per a millorar la reactivitat i estabilitat a llarg termini d'estos catalitzadors, la qual cosa permetrà una avaluació més precisa de la seua viabilitat pràctica.*

**Paraules clau:** silicat de coure, metanol,  $\text{CO}_2$ , hidrogenació, gal·li,  $\text{Cu}^+$

# *Agradecimientos*

A mis tutores y compañeros.

A mi familia y amigos.

En especial, a los que me han ayudado y enseñado.

Agradezco también al Aula CIMSA Sostenibilidad la ayuda concedida para la realización de este Trabajo Fin de Máster en el curso 2023-24, y en especial a Eduardo Palomares.

# Índice general

Resumen	I
Índice general	V
Índice de figuras	VII
Índice de tablas	X
1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1. Desafíos del proceso de CO <sub>2</sub> a Metanol . . . . .	3
2.2. Catalizadores para la hidrogenación de CO <sub>2</sub> a metanol . . . . .	4
3. Directrices del trabajo	8
3.1. Hipótesis . . . . .	8
3.2. Objetivos . . . . .	8
4. Materiales y métodos	10
4.1. Síntesis de catalizadores . . . . .	10
4.2. Caracterización de Catalizadores . . . . .	13
4.3. Estudios de actividad catalítica . . . . .	15
4.4. Estudios de actividad . . . . .	16
4.5. Nomenclatura de referencia de los catalizadores . . . . .	16
5. Resultados	17
5.1. Caracterización de materiales . . . . .	17
5.2. Resultados de pruebas de actividad catalítica . . . . .	32
5.3. Estudios de actividad . . . . .	40
6. Conclusiones	41
7. Carta Gantt	43
Bibliografía	44
Anexos	49

---

A.. Adsorción y desorción de CO medido con IR-CO . . . . .	50
B.. Gráficos de Arrhenius . . . . .	55

# Índice de figuras

1.1. Ciclo neutral del carbono. . . . .	2
2.1. Esquema de mecanismo catalítico para la conversión de CO <sub>2</sub> a metanol sobre sitios Cu <sup>+</sup> . . . . .	5
2.2. Efecto del promotor en la actividad y selectividad del catalizador a metanol. . . . .	5
2.3. Esquema de síntesis de un filosilicato de Cu con estructura nanotubular. . . . .	6
2.4. Esquema de síntesis de un Cu-phySi. . . . .	6
4.1. Curva de calentamiento del tratamiento de calcinación. . . . .	12
4.2. Curva de calentamiento del tratamiento de reducción. . . . .	12
4.3. Protocolo experimental de estudio catalítico. . . . .	15
5.1. Imágenes de TEM de los materiales calcinados en mufla: a) Cu-PS1, b) Cu-PS2, c) LMCu-PS2, d) NTCu-PS3, e) NTCu-PS3ICu, f) NTCu-PS2, g) NT1/2Cu-PS3, h) NTGa-Cu-PS3. . . . .	18
5.2. Distribucion de tamaño de nanopartículas metálicas sobre catalizadores reducidos (Condiciones de reducción: 300 °C (2 °C/min) durante 2 h.) : a) RNTCu-PS3, b) RLMCu-PS3, c) RNTCu-Ga-PS3, d) RNT1/2Cu-PS3. . . . .	19
5.3. XRD de catalizadores NTCu-PS3, NTCu-PS2 y NT1/2-Cu-PS3 reducidos a 300°C y NTCu-PS3ICu a 400 °C durante 3 h con una rampa de calentamiento de 2°C/min. . . . .	20
5.4. XRD de catalizadores NTCu-PS3, NTCu-PS2, NTCu-PS3ICu, NT1/2Cu-PS3 reducidos (reducidos a 300°C (NTCu-PS3, NTCu-PS2 y NT1/2Cu-PS3) y a 400°C (NTCu-PS3ICu)) y despues de reacción (WHSV = 30000 $\frac{ml}{g \cdot h}$ , CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> = 23:73:4, T = 220-280°C, P =10 bar.) . . . . .	21
5.5. XRD de catalizadores NTCu-PS3 y NTGa-Cu-PS3 reducidos a 300°C y NTCu-PS3IGa a 400 °C durante 3 h con una rampa de calentamiento de 2°C/min. . . . .	22
5.6. Figuras/XRD-CuContent-ARDR1.png . . . . .	23
5.7. XRD de catalizadores NTCu-PS3, NTCu-PS3IGa, NTGa-Cu-PS3, NT1/2Cu-PS3 reducidos (reducidos a 300°C (NTCu-PS3, NTGa-Cu-PS3)) y despues de reacción (WHSV= 30000 $\frac{ml}{g \cdot h}$ , CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> = 23:73:4, T = 220-280°C, P =10 bar). . . . .	23
5.8. Espectros IR de adsorción de CO a baja temperatura (-160 °C) bajo 0,15 mbar de CO y condiciones de vacío en los catalizadores NTCu-PS3 y NTGa-Cu-PS3. Condiciones de activación in situ: 300 °C (5 °C min <sup>-1</sup> ) durante 1 h bajo 30 mL/min de H <sub>2</sub> . . . . .	25
5.9. Espectros XPS de Cu 2p registrados sobre catalizadores NTCu-PS3, NTCu-PS3ICu, NT1/2Cu-PS3, NTCu-PS3IGa y NTGa-Cu-PS3 calcinados a 400°C. . . . .	27
5.10. Espectros XPS de Cu 2p registrados sobre catalizadores NTCu-PS3, NTCu-PS3ICu, NT1/2Cu-PS3, NTCu-PS3IGa y NTGa-Cu-PS3 reducidos a 350°C, F = 50ml/min. . . . .	28

5.11. Espectros XPS de Ga 2p registrados sobre catalizadores NTCu-PS3, NTCu-PS3ICu, NT1/2Cu-PS3, NTCu-PS3IGa y NTGa-Cu-PS3 calcinados (400°C) después de reducción (350°C, F = 50ml/min).	29
5.12. Espectros XPS de O1s registrados sobre catalizadores NTCu-PS3, NTCu-PS3ICu, NT1/2Cu-PS3, NTCu-PS3IGa y NTGa-Cu-PS3 calcinados (400°C) después de reducción (350°C, F = 50ml/min) (*contribución del porta).	30
5.13. Conversión de CO <sub>2</sub> y selectividad a metanol en función de la temperatura obtenido de los test catalíticos (WHSV= 30000 $\frac{ml}{g \cdot h}$ , CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> = 23:73:4, T = 220-280°C).	32
5.14. Rendimiento hacia metanol (YMeOH) en función de la temperatura obtenido de los test catalíticos (WHSV= 30000 $\frac{ml}{g \cdot h}$ , CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> = 23:73:4, T = 220-280°C).	33
5.15. Conversión de CO <sub>2</sub> y selectividad a metanol en función de la temperatura obtenido de los test catalíticos para los catalizadores NTCu-PS3IGa, NTCu-PS3IGa5 % y NTCu-PS3IGa0.5 % (WHSV= 30000 $\frac{ml}{g \cdot h}$ , CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> = 23:73:4, T = 220-280°C, P =10 bar).	35
5.16. Rendimiento hacia metanol (YMeOH) en función de la temperatura obtenido de los test catalíticos para los catalizadores NTCu-PS3IGa, NTCu-PS3IGa5 % y NTCu-PS3IGa0.5 % (WHSV= 30000 $\frac{ml}{g \cdot h}$ , CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> = 23:73:4, T = 220-280°C, P =10 bar).	35
5.17. Figuras/XRD-GaContent-AR1.png	37
5.18. XRD de catalizadores NTCu-PS3IGa, NTCu-PS3IGa0.5 % y NTCu-PS3IGa0.5 % a 400°C durante 3 h con una rampa de calentamiento de 2°C/min.	37
5.19. XRD de catalizadores NTCu-PS3IGa, NTCu-PS3IGa0.5 %, NTCu-PS3IGa5 % reducidos a 400°C) y después de reacción (WHSV= 30000 $\frac{ml}{g \cdot h}$ , CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> = 23:73:4, T = 220-280°C, P =10 bar).	38
5.20. Test de estabilidad de NTCu-PS3M. T=260°C, t=48 h=2880 min, WHSV= 30000 $\frac{ml}{g \cdot h}$ , CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> = 23:73:4, P = 10 bar.	39
5.21. Energías de activación aparente para metanol y CO por material.	40
A.1. Adsorción de CO durante IR-CO en NTCu-PS3.	50
A.2. Adsorción de CO durante IR-CO en NTGa-Cu-PS3.	51
A.3. Desorción de CO durante IR-CO en NTCu-PS3.	52
A.4. Desorción de CO durante IR-CO en NTGa-Cu-PS3.	53
A.5. Deconvolución de CO durante IR-CO en NTGa-Cu-PS3.	54
B.6. Gráfico de Arrhenius linealizado de LMCu-PS2 para MeOH.	55
B.7. Gráfico de Arrhenius linealizado de LMCu-PS3 para MeOH.	55
B.8. Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS3A para MeOH.	56
B.9. Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS3M para MeOH.	56
B.10. Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS3ICu para MeOH.	57
B.11. Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS3IGa para MeOH.	57
B.12. Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS2 para MeOH.	58
B.13. Gráfico de Arrhenius linealizado de NT1/2Cu-PS3 para MeOH.	58
B.14. Gráfico de Arrhenius linealizado de NTGa-Cu-PS3 para MeOH.	59
B.15. Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS3IGa5 para MeOH.	59
B.16. Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS3IGa05 para MeOH.	60
B.17. Gráfico de Arrhenius linealizado de LMCu-PS2 para CO.	60
B.18. Gráfico de Arrhenius linealizado de LMCu-PS3 para CO.	61
B.19. Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS3A para CO.	61
B.20. Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS3M para CO.	62
B.21. Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS3ICu para CO.	62
B.22. Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS3IGa para CO.	63
B.23. Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS2 para CO.	63

---

B.24. Gráfico de Arrhenius linealizado de NT1/2Cu-PS3 para CO. . . . .	64
B.25. Gráfico de Arrhenius linealizado de NTGa-Cu-PS3 para CO. . . . .	64
B.26. Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS3IGa5 para CO. . . . .	65
B.27. Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS3IGa05 para CO. . . . .	65

# Índice de tablas

5.1. Composición correspondiente de los catalizadores preparados y su tamaño medio de partícula calculado a partir de resultados TEM y XRD (Promedio $\pm$ Desviación Estándar). <sup>a</sup> <i>Medido mediante ICP</i> , <sup>b</sup> <i>Media de partículas de Cu obtenida por TEM</i> , <sup>c</sup> <i>Tamaño de cristal medido mediante la ecuación de scherrer (Ecuación 4.1) usando difractogramas de XRD</i> . . . . .	24
5.2. Características superficiales de los materiales estudiados calcinados y reducidos, medidos mediante XPS. . . . .	30

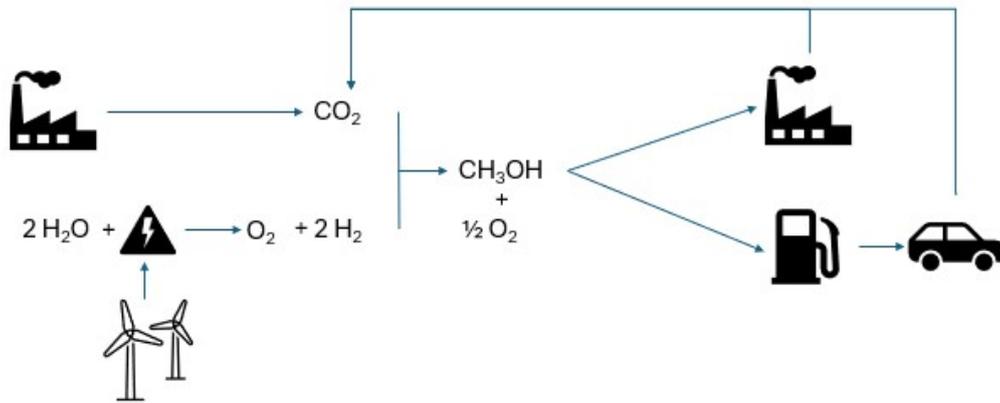
# 1 Introducción

La transformación catalítica del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) a metanol ha sido objeto de investigación durante décadas, impulsada por la creciente preocupación global sobre el cambio climático y la necesidad de desarrollar tecnologías sostenibles para mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero. Este proceso se puede asociar con el **ODS 13 (Acción por el clima)** ya que una de los principales motivaciones de esta investigación es reducir las emisiones de  $\text{CO}_2$  para mitigar el efecto del cambio climático. Este a su vez está estrechamente conectado con el **ODS 14 (Vida submarina)**, donde se plantea que la reducción de las emisiones de  $\text{CO}_2$  y la mitigación del cambio climático tienen un impacto positivo en los ecosistemas marinos y en la vida submarina. La acidificación de los océanos, causada en parte por la absorción de  $\text{CO}_2$  atmosférico, puede afectar negativamente a los organismos marinos y los arrecifes de coral. El proceso conocido como reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  a metanol, implica la conversión de un gas de efecto invernadero en un producto de valor agregado, ya sea en un combustible o en una materia prima esencial para la industria química. Esto se ajusta al **ODS 12 (Producción y consumo responsables)** ya que la conversión catalítica del  $\text{CO}_2$  a metanol podría contribuir a la producción de energías más limpias y sostenibles al proporcionar una ruta alternativa para la producción de metanol. Las amplias aplicaciones del metanol como combustible permiten que se pueda relacionar con el **ODS 7 (Energía asequible y no contaminante)**. Al utilizar  $\text{CO}_2$  como materia prima, este proceso podría reducir la dependencia de los combustibles fósiles y contribuir a la transición hacia fuentes de energía más renovables.

En las últimas dos décadas, la nanotecnología y la catálisis heterogénea se han integrado en la investigación, abriendo nuevas posibilidades para diseñar catalizadores más eficientes y selectivos. Los avances en la comprensión de las propiedades de los catalizadores a nivel atómico y molecular han permitido optimizar la eficiencia de la conversión y reducir la formación de subproductos indeseados.

A medida que la investigación continúa, se espera que se desarrollen tecnologías más eficientes y económicas para la conversión de  $\text{CO}_2$  en metanol. Estas tecnologías podrían desempeñar un papel crucial en la transición hacia una economía baja en carbono y en la utilización de fuentes de energía renovable. Por tanto, este trabajo también puede vincularse con el **ODS 9 (Industria, innovación e infraestructura)**. La investigación

en la transformación catalítica del  $\text{CO}_2$  a metanol implica innovaciones en la catálisis y la ingeniería de procesos.



**Figura 1.1:** Ciclo neutral del carbono.  
(Congress, 2015)

Todo esto unido a la posibilidad de emplear  $\text{H}_2$  generado a partir de fuentes renovables, hacen de la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  una prometedora reacción que completa el Ciclo Neutral del Carbón (figura 1.1). El metanol es considerado un producto químico líquido eficaz para el almacenamiento y transporte de hidrógeno, siendo más fácil de manejar que los materiales sólidos o gaseosos. Se considera la molécula de transición de los combustibles fósiles a las energías renovables (García Baldoví, 2014). Actualmente se produce en todo el mundo (más de 90 plantas de metanol facilitan una capacidad de producción de alrededor de 110 millones de toneladas al año  $\text{Mt}\cdot\text{año}^{-1}$ : América del norte y sur, Europa, Asia, África. El consumo global de metanol asciende a cerca de  $109.6 \text{ Mt}\cdot\text{año}^{-1}$ , mientras que la demanda de metanol fue de  $91.7 \text{ Mt}\cdot\text{año}^{-1}$ , con un crecimiento en los últimos 5 años de 3.5% (“MMSA Global Methanol Supply and Demand Balance”, 2023).

## 2 Antecedentes

### 2.1 Desafíos del proceso de CO<sub>2</sub> a Metanol

El metanol se produce actualmente a partir de gas natural principalmente y consta de dos etapas; la primera enfocada a la producción de gas de síntesis (CO/H<sub>2</sub>) a partir de un proceso de reformado, y la segunda dirigida a la obtención de metanol a partir de gas de síntesis. El proceso actual se introdujo en la década de 1960 y funciona a 240-260 °C y 50-100 bar con un catalizador de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El proceso produce metanol con una selectividad mayor al 99 % y un 75 % de eficiencia energética (Quiñones & Ron, 2023). Para una transición más sostenible, se busca reemplazar el CO por CO<sub>2</sub> en el proceso.

Las reacciones involucradas en la transformación de los óxidos de carbono para formar metanol son las siguientes:



Las síntesis de metanol a partir de CO<sub>2</sub> (Ecuación 1) y CO (Ecuación 2) son ligeramente exotérmicas, mientras que la reacción inversa de desplazamiento agua-gas (RWGS) (Ecuación 3) es ligeramente endotérmica y es una reacción secundaria importante en la síntesis de metanol.

Los desafíos actuales en los procesos de obtención de metanol a partir de CO<sub>2</sub>, residen en el desarrollo de catalizadores que sean capaces de:

1. Aumentar la velocidad de reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> a baja temperatura (Zhao et al., 2023).

2. Mejorar la selectividad hacia el metanol suprimiendo la reacción competitiva de RWGS (Zhong et al., 2020).
3. Mejorar la estabilidad del catalizador suprimiendo los procesos de desactivación.

## 2.2 Catalizadores para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol

Desarrollar catalizadores más eficientes y selectivos, así como diseñar sistemas de reacción y separación optimizados, son aspectos clave de esta investigación. Estas innovaciones podrían conducir a la creación de nuevas tecnologías y procesos industriales más sostenibles. El proceso industrial de gas de síntesis a metanol se basa casi exclusivamente en catalizadores compuestos de CuO (50-70 % en moles), ZnO (20-50 % en moles) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5-20 % en moles). Los mayores problemas cuando se aplica a la hidrogenación de CO<sub>2</sub> es la sinterización de los centros activos de los catalizadores por efecto del agua generado durante la reacción como sub-producto, que conduce a la desactivación del catalizador y la competencia de la reacción RWGS sobre todo a altas temperaturas.

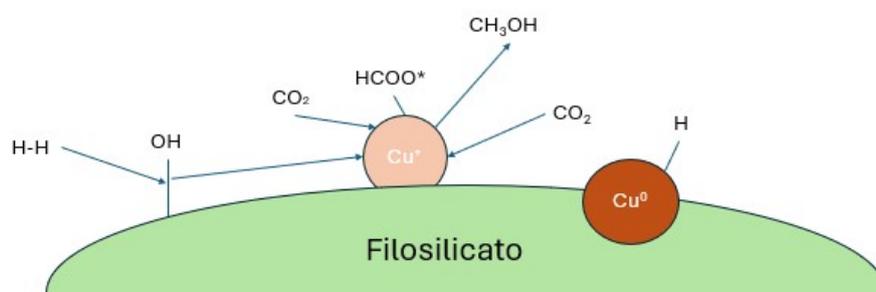
En la actualidad varios grupos de investigación han estado trabajando en el desarrollo de nuevos catalizadores para la síntesis directa de metanol a partir de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. Además del cobre, se ha reportado que otros metales y aleaciones son activos y selectivos en el proceso de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, como el Pd soportado en diferentes portadores (Fornero, 2014), el Re soportado en TiO<sub>2</sub> (Phongprueksathat et al., 2023), aleaciones de NiGa (Cortés-Reyes et al., 2021) y CoGa (Singh et al., 2018), y óxidos metálicos como el óxido de indio (Martín et al., 2016), óxido mixto de zirconia-zinc (Chen et al., 2019), etc.

El cobre metálico tiene una actividad y una selectividad baja hacia metanol, mientras que cataliza con mayor eficacia la RWGS (Vu et al., 2022). Según la literatura existente sobre el tema (Cored et al., 2022; Dong et al., 2016; Fernández-Villanueva et al., 2024; Kanai et al., 1996; Nakamura, Nakamura et al., 1996; Nakamura, Uchijima et al., 1996; Saito et al., 1996; Toyir et al., 2001; Vergara et al., 2023; Z. Q. Wang et al., 2015; Zhao et al., 2023; Zhong et al., 2020), un gran número de grupos de investigación respaldan el efecto positivo de los iones Cu<sup>+</sup> en la potenciación de la formación de metanol. Este efecto se ha estado estudiado en los últimos años aunque aún persisten algunas interrogantes sobre la definición del sitio Cu<sup>+</sup> (entorno local) y el mecanismo de reacción.

En los primeros estudios, se observó una curva de correlación en forma de campana de Gauss entre la actividad catalítica de la síntesis de metanol y la cobertura de oxígeno en la superficie de Cu (Kanai et al., 1996; Nakamura, Nakamura et al., 1996; Nakamura, Uchijima et al., 1996). Esta observación sugiere que las especies Cu<sup>+</sup> desempeñan un papel importante en la actividad catalítica. Además, se propuso que el Cu<sup>+</sup> estabilizado por el ZnO<sub>x</sub> actúa como sitio activo, con la migración confirmada de ZnO<sub>x</sub> del soporte a la superficie de Cu.

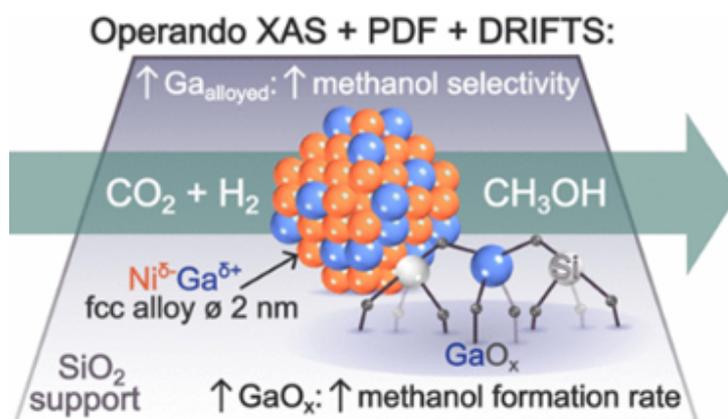
La relevancia de las especies Cu<sup>+</sup> ha sido respaldada por estudios de Toyir et al., 2001 y otros grupos (Dong et al., 2016). Z. Q. Wang et al., 2015 informaron que el alto rendimiento de los catalizadores Cu/SiO<sub>2</sub>, preparados por el método de evaporación de amoníaco,

está correlacionado con la alta proporción de  $\text{Cu}^+$  en el catalizador, expresada como la proporción  $\text{Cu}^+ / (\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+)$ . Adicionalmente, Zhao et al., 2023 demostraron que el STY (Space Time Yield) del metanol sobre  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$  está relacionada con la proporción de  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+$ . Estos hallazgos respaldan la importancia de las especies  $\text{Cu}^+$  en la actividad catalítica de la síntesis de metanol. Nuestro grupo cuenta con experiencia previa en el tema, en concreto se llevaron a cabo estudios espectroscópicos operando IR combinados con experimentos IR de caracterización superficial empleando CO como molécula sonda para respaldar este efecto positivo de las especies de  $\text{Cu}^+$  en la producción de metanol (Cored et al., 2022; Fernández-Villanueva et al., 2024; Vergara et al., 2023). De este modo, se ha determinado que las especies de formiato monodentadas son un intermediario crucial en la síntesis de metanol promovida por  $\text{Cu}^+$ , lo que arroja luz sobre la ambigüedad de los estudios bibliográficos. La figura 2.1 representa un esquema simplificado del papel de las especies  $\text{Cu}^+$  en la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  a metanol.

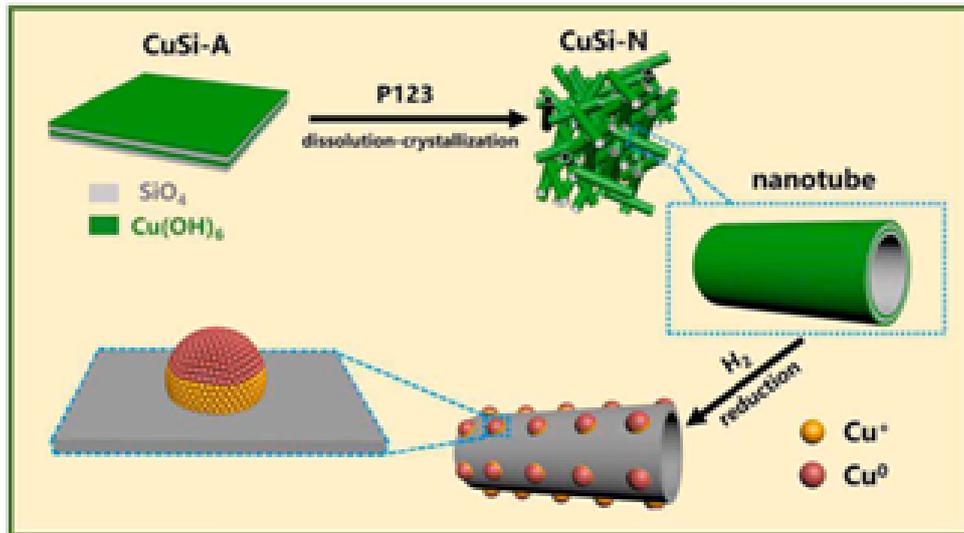


**Figura 2.1:** Esquema de mecanismo catalítico para la conversión de  $\text{CO}_2$  a metanol sobre sitios  $\text{Cu}^+$ . (Jangam et al., 2021)

Para aumentar la velocidad de formación de metanol, en la literatura se han adicionado promotores como el galio, vanadio, niobio, molibdeno u otros metales alcalinos como sodio, potasio o cesio (Zamora Blanco, 2017). Estos promotores optimizan la actividad y selectividad del catalizador, mejorando la eficiencia del proceso (figura 2.2).

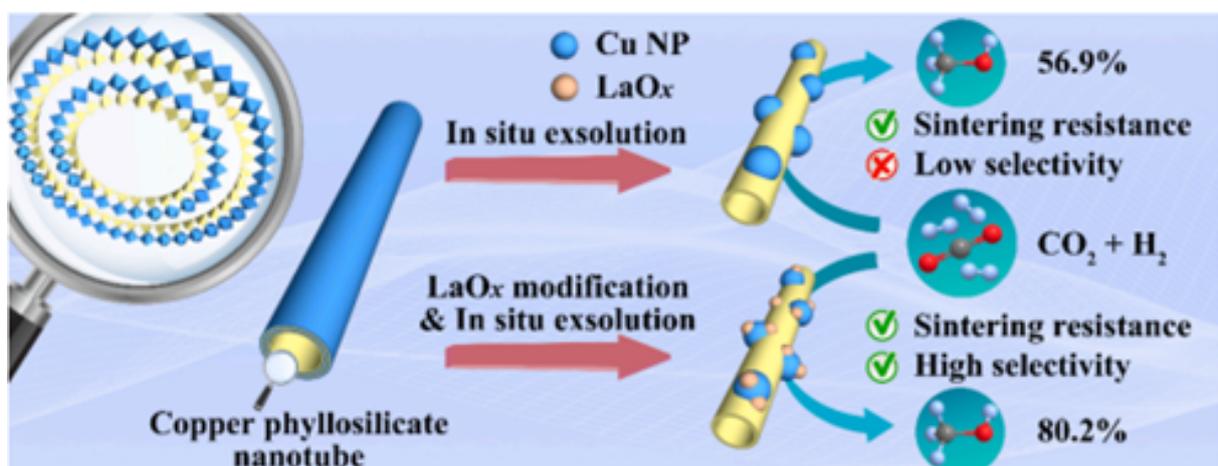


**Figura 2.2:** Efecto del promotor en la actividad y selectividad del catalizador a metanol. (Zimmerli et al., 2024)



**Figura 2.3:** Esquema de síntesis de un filossilicato de Cu con estructura nanotubular.  
(Zhang et al., 2023)

Las estructuras de filossilicatos de  $\text{SiO}_2$ , como las zeolitas y otros materiales mesoporosos, desempeñan un papel importante en la estabilización de especies parcialmente reducidas de Cu. Tras el tratamiento térmico parte del cobre segrega hacia la superficie dando lugar a nanopartículas metálicas altamente dispersas y óxidos de  $\text{Cu}^+$  estabilizados en la estructura del filossilicato (figura 2.3) (Zhong et al., 2020). La carga y la densidad electrónica de los tetraedros de silicio interactúan eficazmente con los iones Cu y los estabilizan mediante el intercambio iónico y la atracción electrostática, lo que contribuye a la retención de iones Cu en la estructura cristalina. La disposición tridimensional de los tetraedros de sílice en estructuras de filossilicato crea un entorno estable y altamente organizado que es importante para la estabilización de especies de Cu al proporcionar sitios de coordinación bien definidos y predecibles para los iones metálicos. Estas características resaltan la importancia de la estructura del filossilicato en el contexto de estabilizar las especies de  $\text{Cu}^+$ .



**Figura 2.4:** Esquema de síntesis de un Cu-phySi.  
(Zuo et al., 2021)

En la [figura 2.4](#) se muestra el esquema de un filoslicato de cobre promovido con lantano que mostró una fuerte resistencia a la sinterización del cobre a la vez que aumentó su selectividad a metanol, algunos de los problemas más recurrentes en materiales de esta naturaleza. Esto demuestra la importancia de emplear promotores, no solo para promover la cinética de formación de metanol, sino como promotores estructurales.

# 3 Directrices del trabajo

## 3.1 Hipótesis

- Los filosilicatos nanotubulares promueven la formación de centros  $\text{Cu}^+$  y reducen la sinterización de nanopartículas de Cu metálico.
- El uso de galio integrado a la estructura de filosilicatos de Cu mejora la selectividad a metanol a la vez que reduce el efecto de sinterización de nanopartículas de cobre metálicas.
- El método mediante el cual se añade el promotor influye en el desempeño catalítico de los filosilicatos.

## 3.2 Objetivos

### 3.2.1 *Objetivo general*

Estudiar la relación existente entre especies de cobre y su actividad en la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  a metanol.

### 3.2.2 *Objetivos Específicos*

1. Sintetizar catalizadores de Cu en estructuras definidas de  $\text{SiO}_2$ .
2. Identificar especies de Cu estabilizadas para mejorar la comprensión de la reacción.
3. Estudiar el efecto del galio en la velocidad de hidrogenación de  $\text{CO}_2$ .
4. Establecer los parámetros óptimos de operación para mejorar el rendimiento a metanol.

5. Identificar los requerimientos estructurales que determinan la actividad, selectividad y estabilidad de la superficie catalítica.

## 4 Materiales y métodos

### 4.1 Síntesis de catalizadores

La síntesis de filosilicatos de cobre emplea diversas metodologías alternativas entre las cuales destacan los métodos hidrotermales, que aprovechan condiciones de presión y temperatura para promover la formación eficiente de estos materiales en forma tubular. Además, como método de adición de promotores se emplea el método de impregnación, ya que este es muy sencillo y ha mostrado resultados prometedores según algunos trabajos anteriores.

**Método Hidrotermal:** La síntesis hidrotermal es un método de preparación de materiales que implica reacciones químicas en condiciones de temperatura y presión utilizando agua como solvente. Este proceso es especialmente utilizado en la síntesis de materiales inorgánicos y nanoestructurados. En este método, los reactivos se colocan en un autoclave, que es un recipiente cerrado diseñado para soportar altas temperaturas y presiones. La temperatura y presión favorecen la formación de productos con estructuras cristalinas y morfológicas controladas.

#### 4.1.1 Metodología de síntesis experimental

Todos los métodos han sido extraídos de bibliografía y modificados para que se adapten bien a las condiciones que tienen en el laboratorio. El objetivo de las tres metodologías de síntesis es la obtención de un filosilicato nanotubular con  $Cu^+$  en la red.

Durante este trabajo se han probado 3 síntesis diferentes:

- **Método 1 (Hidrotermal con etanol):** En primer lugar, se disolvieron 0.25 g de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  en una mezcla de 2.5 ml de agua destilada y 10 ml de etanol. A continuación, se añadió una solución de amoníaco (6 gotas) para formar una solución clara de  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ . Posteriormente, se añadieron 2.5 ml de  $Na_2SiO_3$  (0.5 M) lentamente para formar un precipitado azul claro. El precipitado obtenido se transfirió a un autoclave forrado de teflón y se trató hidrotérmicamente a  $200^\circ C$  durante 48

horas. Los precipitados obtenidos se filtraron y lavaron con agua destilada para eliminar posibles iones residuales en los productos finales. Finalmente, los precipitados se secaron a 70°C al aire.(X. Wang et al., 2004), (Yue et al., 2013)

- **Método 2(Hidrotermal con agua):** Para la síntesis, primero se preparó la disolución A, la cual contenía 0.3025 g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 0.805 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y 50 ml de agua. Simultáneamente, se preparó la disolución B con 0.5 g de Ludox-AS-40 y 25 ml de agua. Posteriormente, se añadió gota a gota la disolución B a la disolución A, agitando la mezcla durante 8 horas. Finalmente, la mezcla se sometió a un tratamiento hidrotermal en autoclave a 200°C durante 48 horas. Finalmente, se extrajo el contenido y se lavó con agua destilada, se centrifugó repetidamente hasta eliminar las impurezas. Finalmente, se secó completamente en una estufa a 80°C.(Zuo et al., 2021)
- **Método 3(Evaporación de amoníaco + hidrotermal):** Para la síntesis de los Cu-PhySi, se mezclaron 0,333 g de Pluronic-127, 40 ml de agua y 3,766 g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ . La mezcla se agitó durante 2 horas para asegurar la completa disolución de los componentes y facilitar la hidrólisis de los compuestos. A continuación, se añadieron 12,33 ml de una disolución de  $\text{NH}_3$  al 28 % en peso y se incorporaron 6,66 g de la fuente de sílice, empleando una disolución de sílice al 30 % en peso en agua. Se montó un sistema de evaporación de amoníaco sobre una placa agitadora con capacidad de calentar. En un baño de silicona, se colocó de forma suspendida el recipiente con la disolución previamente preparada. Al alcanzar los 80°C, se introdujo un pHmetro para controlar la evaporación, permitiendo que el proceso continuara durante 12 horas, periodo en el cual el pH de la disolución varió de 11.7 a 7. La disolución resultante se transfirió a un autoclave de acero inoxidable, manteniéndose a 200°C durante 48 horas. Finalizado el tratamiento hidrotermal, el contenido del autoclave se extrajo y se lavó con agua destilada. La muestra se centrifugó repetidamente hasta eliminar las impurezas y, finalmente, se secó completamente en una estufa a 80°C.(Zhang et al., 2023). En el caso de la síntesis del filosilicato de cobre y galio se procedió con la misma metodología mencionada anteriormente pero en la primera disolución se añadió un 1 % en peso de Ga con respecto a las cantidades obtenidas en la síntesis sin modificar.

#### 4.1.2 Impregnación

Con respecto al proceso de impregnación, se preparó una disolución de 50 ml de agua destilada con una concentración 0.2M manteniendo la proporción usada en bibliografía, en el caso del cobre. En cuanto al Ga esta disolución se prepara al porcentaje en peso que se desee con respecto a la concentración de la disolución a impregnar. La fuente de metal usada fue su propia sal en su forma de nitrato. Tras obtener la disolución, se añadieron 300 mg del material a impregnar y se introdujo la mezcla durante 10 min en un baño de ultrasonidos. A continuación, se filtra el contenido con un filtro de papel y una bomba de vacío. En el caso de la impregnación con Cu durante el proceso de filtrado se lava con etanol para asegurar que únicamente se impregna en el interior del nanotubo, mientras que con Ga el lavado no se realiza para garantizar que todo el galio se mantenga en el

catalizador. Para finalizar, se introduce en una estufa a 80°C para acabar de secar el material.

#### 4.1.3 Tratamientos térmicos

Tras los procesos de síntesis a todos los materiales obtenidos se les aplican en orden los siguientes tratamientos térmicos para la estabilización de especies activas en la red y nanopartículas metálicas.

1. Calcinación: En este tratamiento se procede a la extracción de agua y compuestos orgánicos del material fresco mediante una rampa temperatura siguiendo la curva de calentamiento mostrada en la [figura 4.1](#). En este trabajo se han realizado dos métodos de calcinación, el primero en mufla y el segundo en un reactor con flujo de aire. Se ha realizado así para comprobar cual de los dos métodos de calcinación era el idóneo para el objetivo del trabajo.

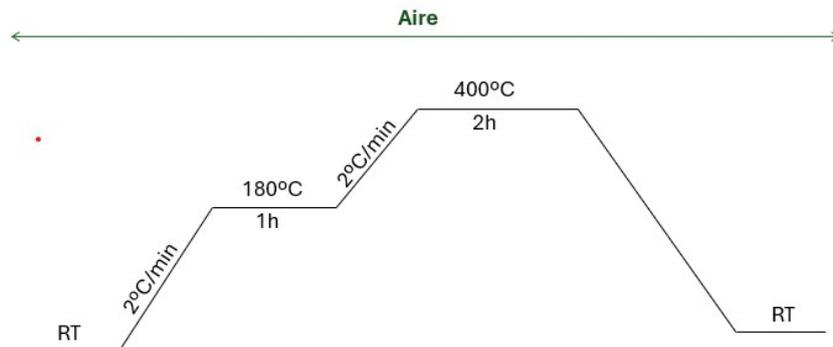


Figura 4.1: Curva de calentamiento del tratamiento de calcinación.

2. Reducción: En este tratamiento se sometió el material previamente calcinado a condiciones controladas de temperatura bajo un flujo de hidrógeno constante de 50 *ml/min*, para la obtención de los centros metálicos en el material, el protocolo se describe en la [figura 4.2](#).

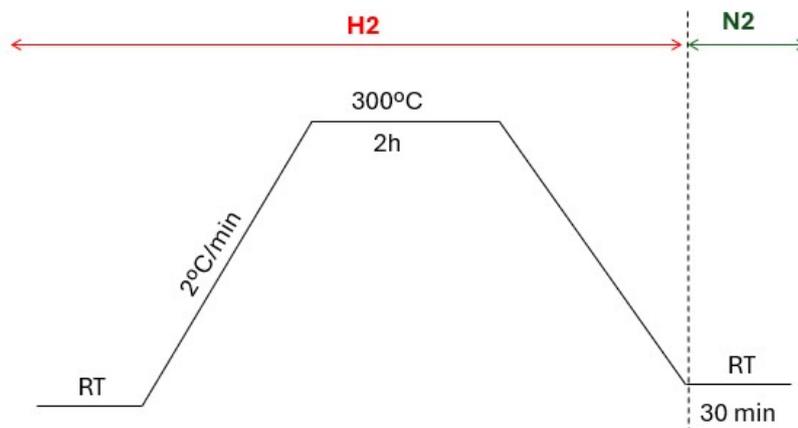


Figura 4.2: Curva de calentamiento del tratamiento de reducción.

En el caso de los materiales con elevada carga metálica como los impregnados se observó que esta metodología no era suficiente para la obtención de estos centros y por tanto se aumentó la temperatura de reducción a 400°C.

## 4.2 Caracterización de Catalizadores

Las caracterizaciones empleadas para identificar los parámetros estructurales se mencionan a continuación:

- **XRD (Difracción de Rayos X):** La técnica de XRD se utilizó para identificar la fase cristalina, tamaño de cristal y la presencia de impurezas, ofreciendo información valiosa sobre la composición y la estructura. Este método analítico se registró con un difractómetro PANalytical Cubix Pro utilizando una radiación monocromática Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15406$  nm). El  $2\theta$  se escaneó entre 5° y 90° a una velocidad de 0,02° s<sup>-1</sup>. La identificación de las fases cristalinas se realizó mediante un procedimiento de búsqueda-coincidencia con el software Mercury 3.7, utilizando Crystallography Open Database (COD). Los tamaños de las partículas metálicas se estimaron utilizando la ecuación de Scherrer ([Ecuación 4.1](#)) y asumiendo un factor de forma  $k = 0,9$ .

$$\beta(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta} \quad (4.1)$$

Donde,  $\cos \theta$  es la posición angular del pico máximo y  $L$  el tamaño de cristal (espesor en dirección perpendicular al plano de difracción).

- **ICP (Espectroscopía de Plasma Acoplado Inductivamente):** La ICP se emplea para cuantificar la cantidad de elementos presentes en un catalizador. Esta técnica proporciona información sobre la concentración de metales, permitiendo un análisis cuantitativo preciso de la composición elemental del catalizador. El contenido metálico (Cu, Ga, Si) se analizó mediante espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) utilizando un espectrómetro Varian 715-ES tras la disolución sólida de los catalizadores en solución acuosa de HNO<sub>3</sub>/HCl.
- **TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión):** La TEM proporciona imágenes de alta resolución de la morfología y estructura interna de los catalizadores a nivel nanométrico. Permite visualizar partículas individuales, identificar su forma y tamaño, y evaluar la distribución de tamaño de partícula en una muestra. Todos los catalizadores se observaron mediante TEM tras la deposición de una gota de la solución sobre una rejilla de níquel. Los análisis TEM se realizaron en un microscopio electrónico JEOL JEM 1010 CX-T operando a 100 kV con una resolución puntual de 4.5 Å. Las observaciones TEM se realizaron con un microscopio electrónico JEOL JEM 2010 trabajando a 200 kV con una resolución puntual de 2,35 Å.
- **SEM-EDX (Microscopía Electrónica de Barrido con Energía Dispersiva de Rayos X):** Esta técnica combina la microscopía electrónica de transmisión de barrido de campo oscuro (STEM) con el análisis de dispersión de energía de rayos X.

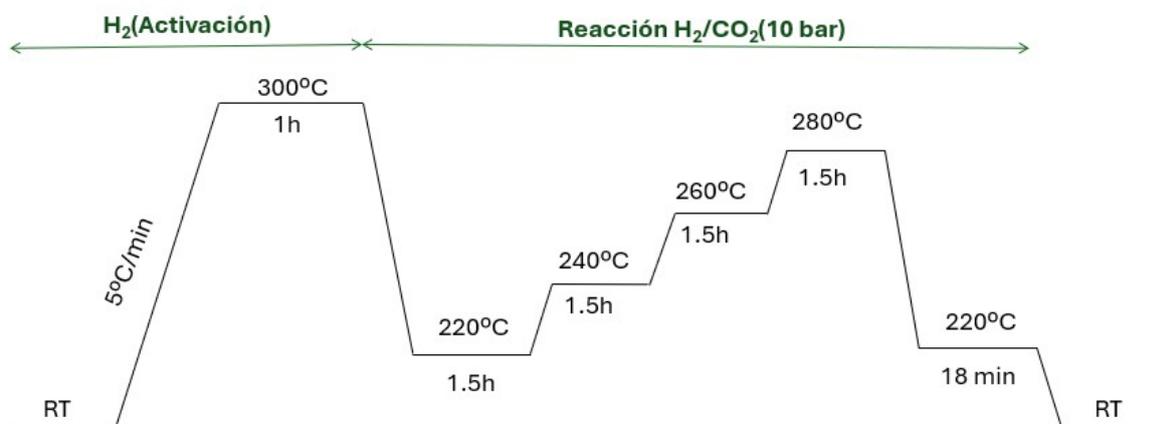
Permite obtener imágenes de superficies de catalizadores con información elemental, revelando la composición química y la distribución espacial de los elementos presentes en la muestra. Los análisis elementales (EA) se realizaron con un analizador elemental Euro EA3000 (EuroVector) empleando sulfanilamida como referencia.

- **IR-CO a baja temperatura (Espectroscopia Infrarroja de Adsorción de CO):** Se utilizó para estudiar la superficie de los catalizadores, la técnica IR-CO detecta la adsorción de monóxido de carbono en la superficie de los catalizadores, proporcionando información sobre la naturaleza de los centros metálicos y en nuestro caso concreto permitió definir la presencia de especies cobre metal y  $\text{Cu}^+$ . Se estudió la adsorción de CO a baja temperatura ( $-160\text{ }^\circ\text{C}$ ) en una celda de transmisión con ventanas KRS-5 acoplada a un espectrómetro FTIR Nicolet iS50 equipado con un detector DTGS. Se fijó una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y 32 barridos. La muestra previamente calcinada y reducida se activó in situ a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (velocidad de calentamiento  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) bajo un flujo de gas  $\text{H}_2$  ( $30\text{ ml min}^{-1}$ ) durante 1 h. Posteriormente, la celda se evacuó a  $10^{-4}$  mbar en vacío dinámico a la misma temperatura de activación durante 1h. Por último, se bajó la temperatura a  $-160\text{ }^\circ\text{C}$  y se dosificó el CO. Los espectros se recogieron continuamente durante la adsorción y desorción de CO. Se utilizó el software Omnic 9.1 para procesar los espectros.
- **TPR (Reducción a Temperatura Programada):** La TPR se emplea para estudiar la reducibilidad de los catalizadores mediante el monitoreo de la conductividad térmica de los gases del effluente a medida que se incrementa la temperatura. Proporcionó información sobre la capacidad de reducción de los catalizadores y la naturaleza de los sitios activos. Se llevó a cabo en un instrumento Micromeritics Autochem 2910, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Se colocaron aproximadamente 100 mg de catalizador previamente calcinado en un reactor de cuarzo en forma de U y se redujeron en una mezcla de  $\text{H}_2/\text{Ar}$  al 10 % vol. ( $20\text{ ml min}^{-1}$ ) hasta  $500\text{ }^\circ\text{C}$  ( $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ), registrándose continuamente la señal del TCD.
- **XPS (Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X):** La XPS analiza la composición elemental de la superficie de los catalizadores. Proporcionó información detallada sobre los estados de oxidación de los elementos presentes y permitió estudiar la química de la superficie con alta resolución de forma cuantitativa. Se utilizó espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) para determinar el estado químico del Cu y el Ga en los catalizadores tras la calcinación y reducción. Los espectros se registraron al vacío ( $10^{-9}$  mbar) y a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  con un analizador PHOIBOS 150 MCD 9 de SPECS y una energía de rayos X  $\text{AlK}\alpha$  no monocromática de  $1486,60\text{ eV}$ . La energía de enlace se corrigió utilizando el componente Si 2p a  $103,6\text{ eV}$  como referencia. El análisis de datos se realizó con el software CasaXPS (Casa Software Ltd) utilizando la biblioteca del National institute of standards and technology (de Estándares y Tecnología (NIST), [n.d.](#)).

### 4.3 Estudios de actividad catalítica

Los estudios catalíticos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo en fase gas. Se cargó una cantidad de 200 miligramos de muestra (W) en una mezcla gaseosa compuesta por CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en una proporción de 23:73:4 respectivamente. El flujo de gas (F) se mantuvo constante a 100 mL/min (WHSV de 30000 mL/g h) y posteriormente se varió para estudiar el efecto de tiempo de contacto con el catalizador. El estudio se realizó a una presión de 10 bar y la temperatura de reacción se mantuvo en un rango de 220 a 280 °C.

En la [figura 4.3](#) se puede observar el procedimiento seguido en el equipo para medir la actividad catalítica de los filosilicatos de cobre sintetizados. Este procedimiento se compone de dos fases, la primera consiste en una activación del catalizador previa a la reacción, donde se procede como en una reducción convencional de estos materiales explicado en la [subsección 4.1.3](#), en cambio en este proceso de activación se emplea una rampa de calentamiento ligeramente superior, de 5 °C/min. Tras el proceso de activación se procede con el inicio de la reacción donde se sigue una metodología clara para que todos los experimentos partan del mismo punto. Al alcanzar las condiciones de reacción de presión y temperatura se deja estabilizar el sistema durante 5-10 min y se empieza la secuencia de análisis del cromatografo de gases. Finalmente se bajó a la temperatura inicial de 220 °C para comprobar si se pierde actividad por desctivación del catalizador.



**Figura 4.3:** Protocolo experimental de estudio catalítico.

## 4.4 Estudios de actividad

A partir de los estudios catalíticos previos, se realizó una linealización utilizando la ecuación de Arrhenius linealizada ([Ecuación 4.3](#)), empleando los datos experimentales obtenidos. Esta ecuación se deriva de la forma original de la ecuación de Arrhenius ([Ecuación 4.2](#)) y permite calcular la energía de activación aparente, que se representa en el gráfico de Arrhenius.

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4.2)$$

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.3)$$

Las gráficas de Arrhenius obtenidas se adjuntan en la [sección B](#).

## 4.5 Nomenclatura de referencia de los catalizadores

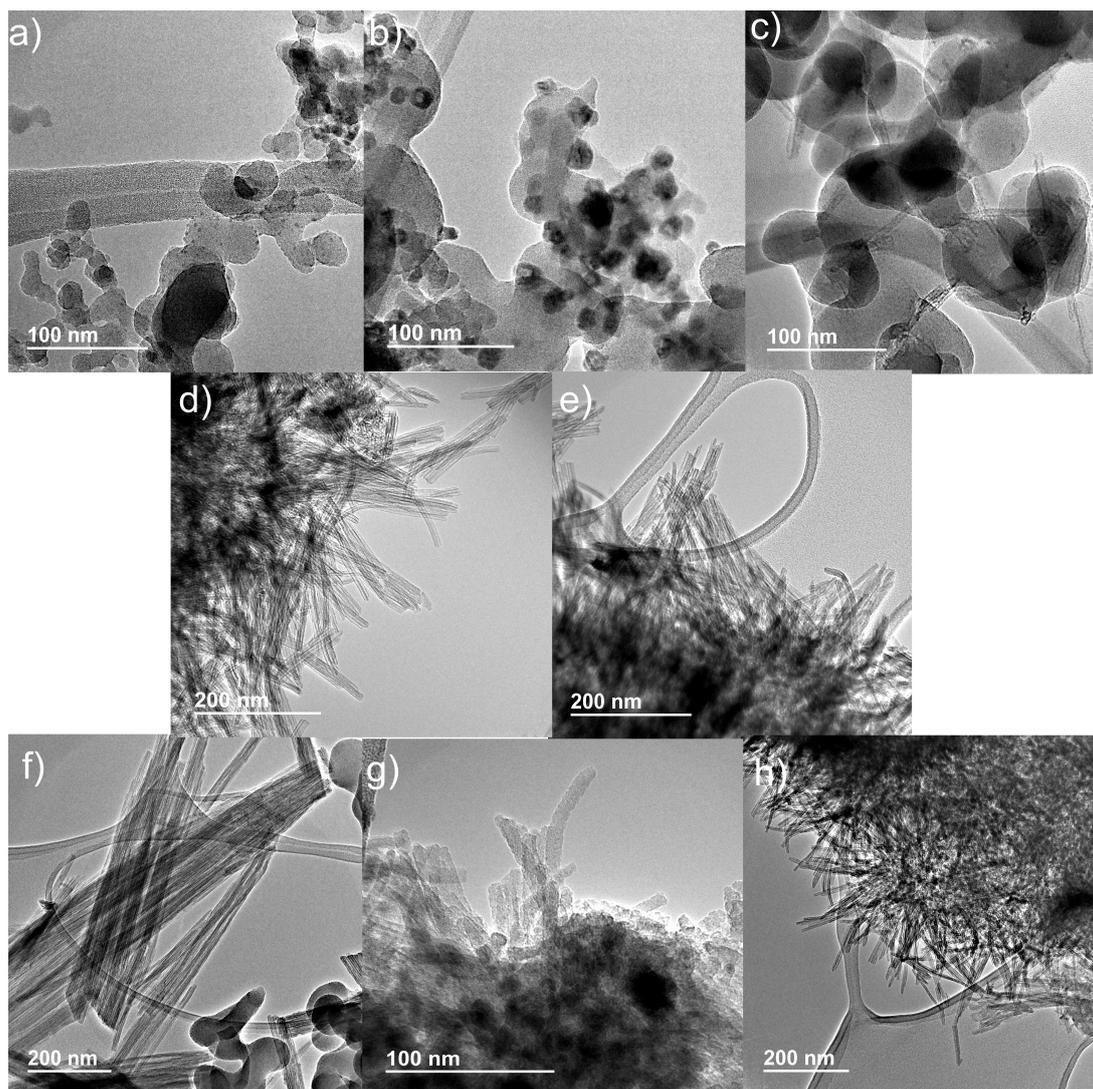
Para introducir todos los materiales y facilitar la escritura se utilizó una nomenclatura específica pero intuitiva para la identificación de los diversos materiales sintetizados, caracterizados y probados en catálisis. Todos los materiales tratados en esta investigación son filosilicatos de cobre por lo que se les empezará nombrando a todos como **Cu-PS**, se han usado en total 3 síntesis diferentes, como se menciona en el [subsección 4.1.1](#), por lo que dependiendo de la síntesis se le añadió unos números del 1 al 3 determinado por la numeración tomada en la [subsección 4.1.1](#), siendo estos el **1** para el método hidrotermal con etanol, el **2** para el método hidrotermal con agua y el **3** para el método de evaporación de amoníaco + hidrotermal. Además, en algunos casos se añadió una **M** para materiales calcinados en mufla o una **A** para los calcinados en reactor con flujo de aire. Los materiales reducidos se identificaron con una **R**. Las últimas diferenciaciones entre filosilicatos de cobre se hicieron con respecto a su estructura, lo que englobará si es nanotubular (llevando al inicio **NT** de nanotubular) o si es laminar (llevando al inicio **LM**), si esta impregnado en el cual se indicó al final el elemento con el que se impregnó, por ejemplo: **ICu**.

# 5 Resultados

En esta sección se presentan los principales hallazgos del estudio. Los resultados se organizan de manera lógica, siguiendo el orden de los objetivos.

## 5.1 Caracterización de materiales

En la [figura 5.1](#) se puede observar los resultados de los análisis TEM de los catalizadores en los que se centra el estudio. Se puede apreciar que no todas las síntesis han sido favorecedoras para la obtención de la estructura deseada como son los nanotubos, cuya importancia se explica en el [sección 2.2](#). A partir de las imágenes obtenidas con esta técnica también se ha podido realizar una medición de distribución del tamaño de nanopartículas presentes en la superficie de cada material reducido, presentado en la [figura 5.2](#).



**Figura 5.1:** Imágenes de TEM de los materiales calcinados en mufla: a) *Cu-PS1*, b) *Cu-PS2*, c) *LMCu-PS2*, d) *NTCu-PS3*, e) *NTCu-PS3ICu*, f) *NTCu-PS2*, g) *NT1/2Cu-PS3*, h) *NTGa-Cu-PS3*.

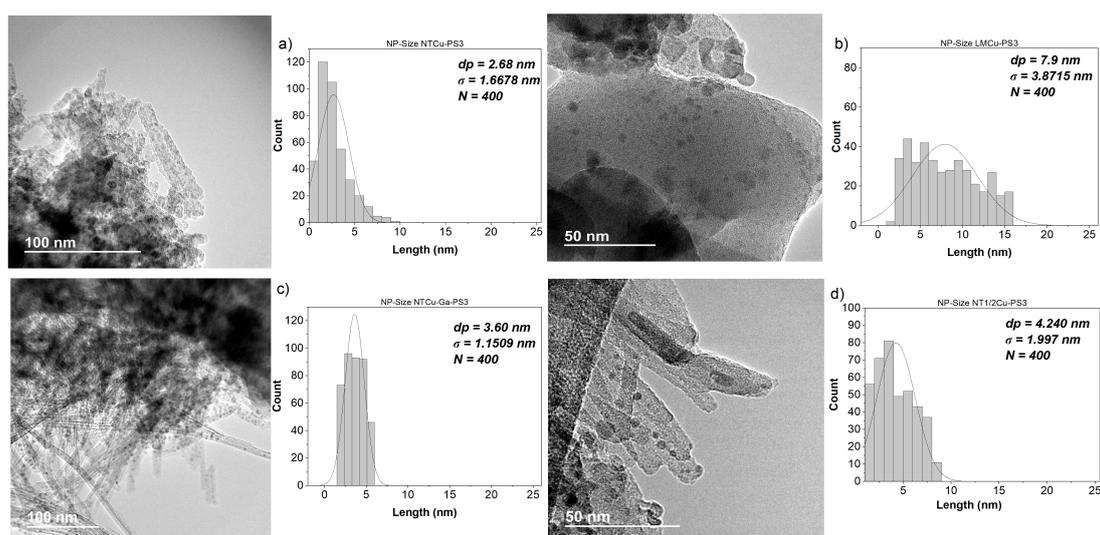
Las imágenes TEM) brindan información detallada sobre la morfología y distribución de las estructuras en los catalizadores examinados y a su vez muestran una variedad de formas y tamaños de nanopartículas. Se pueden observar principalmente dos tipos de estructuras, laminares y nanotubulares. Específicamente en las muestras *LMCu-PS2* (Fig. 4.1c) y *NTCu-PS2* (Fig. 4.1g) se detectó una formación parcial de nanotubos por lo que una fracción importante se mantuvo como láminas sin plegar.

Las muestras (4.1a) y (4.1b) contienen nanopartículas irregulares y altamente agregadas, lo que indica una sinterización menos controlada, mientras que (4.1d), (4.1e), (4.1f), (4.1g) y (4.1h) presentan estructuras nanotubulares alargadas, por tanto se puede afirmar que el método de síntesis 3 fué muy efectivo en la formación de estructuras nanotubulares. Estas características morfológicas pueden mejorar las propiedades electrónicas y catalíticas del material. Como se puede observar, no todos los materiales son 100 % nanotubulares, en la imagen (4.1c) se puede apreciar partes del material que no consiguen plegarse y formar nanotubos lo cual implica que la síntesis no es favorecedora y es recomendable estudiarla

con mayor profundidad. Para ello se reajustó la síntesis aumentando el índice de  $\text{OH}^-/\text{Cu}$  y se realizó una nueva síntesis, obteniendo el material de la imagen (4.1f). Comparando ambos materiales, tienen la misma síntesis pero el de la imagen (4.1f) presenta mayor cantidad de estructura nanotubular frente a la fig 4.1c) por lo que se puede afirmar que los OH juegan un papel fundamental en la formación de los nanotubos debido a su implicancia en el fenómeno de plegue de la láminas de filosilicato. A partir de los resultados obtenidos por (Bian & Kawi, 2020), que lograron optimizar las propiedades de los nanotubos modulando la razón  $\text{OH}^-/\text{Cu}$ , fue que se propuso la mejora.

Las imágenes de las figuras 4.1d) y 4.1e) destacan por la gran abundancia de nanotubos, lo que indica condiciones sintéticas favorables para su crecimiento, que son útiles para aplicaciones que requieren una gran superficie. Estas dos imágenes son del mismo material (NTCu-PS3) antes y después de la impregnación con Cu para aumentar la cantidad de cobre metálico en la superficie interior del nanotubo y así mejorar el proceso de activación de hidrógeno. Por tanto, la información visual sugiere que después de la impregnación los nanotubos conservaron su morfología y estructura. Después, la imagen de la fig. 4.1(g) muestra una estructura nanotubular un poco menos limpia y controlada que el filosilicato del cual parte esta síntesis que es el mostrado en la imagen (4.1d), en la cual se emplea el doble de carga de cobre que en la imagen (4.1g). Seguidamente, la imagen de la fig. 4.1(h) muestra un filosilicato de cobre y galio sintetizado a partir del metodo3 (sección 2.2) presenta una red de nanotubos interconectadas, sugiriendo un alto grado de entrelazamiento, útil para mejorar las propiedades mecánicas del material.

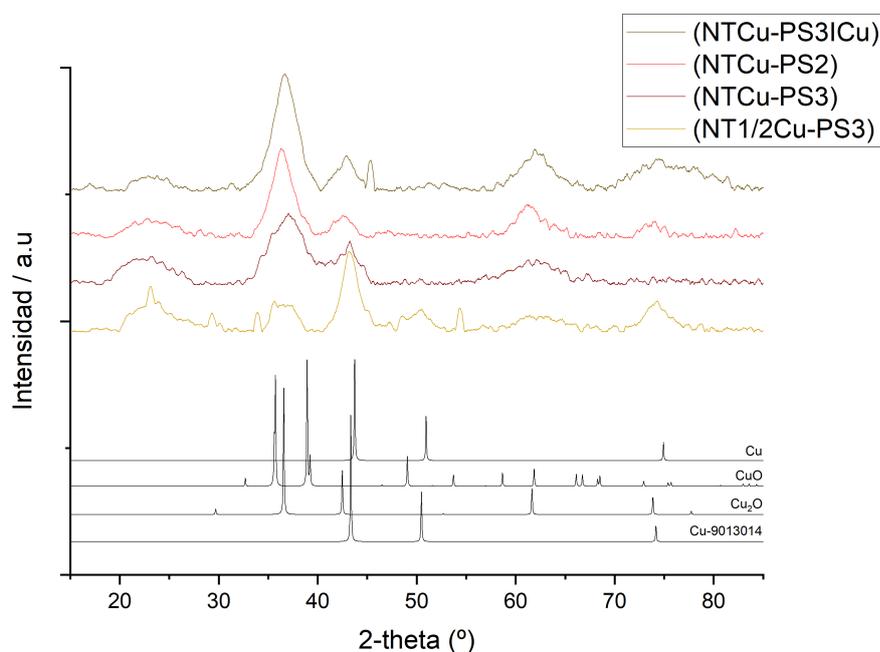
Con esta información se confirma la variabilidad morfológica de los materiales obtenidos en diferentes condiciones de síntesis. Esta característica morfológica es importante para comprender y mejorar las propiedades funcionales de los filosilicatos en catálisis.



**Figura 5.2:** Distribución de tamaño de nanopartículas metálicas sobre catalizadores reducidos (Condiciones de reducción: 300 °C (2 °C/min) durante 2 h.) : a) *RNTCu-PS3*, b) *RLMCu-PS3*, c) *RNTCu-Ga-PS3*, d) *RNT1/2Cu-PS3*.

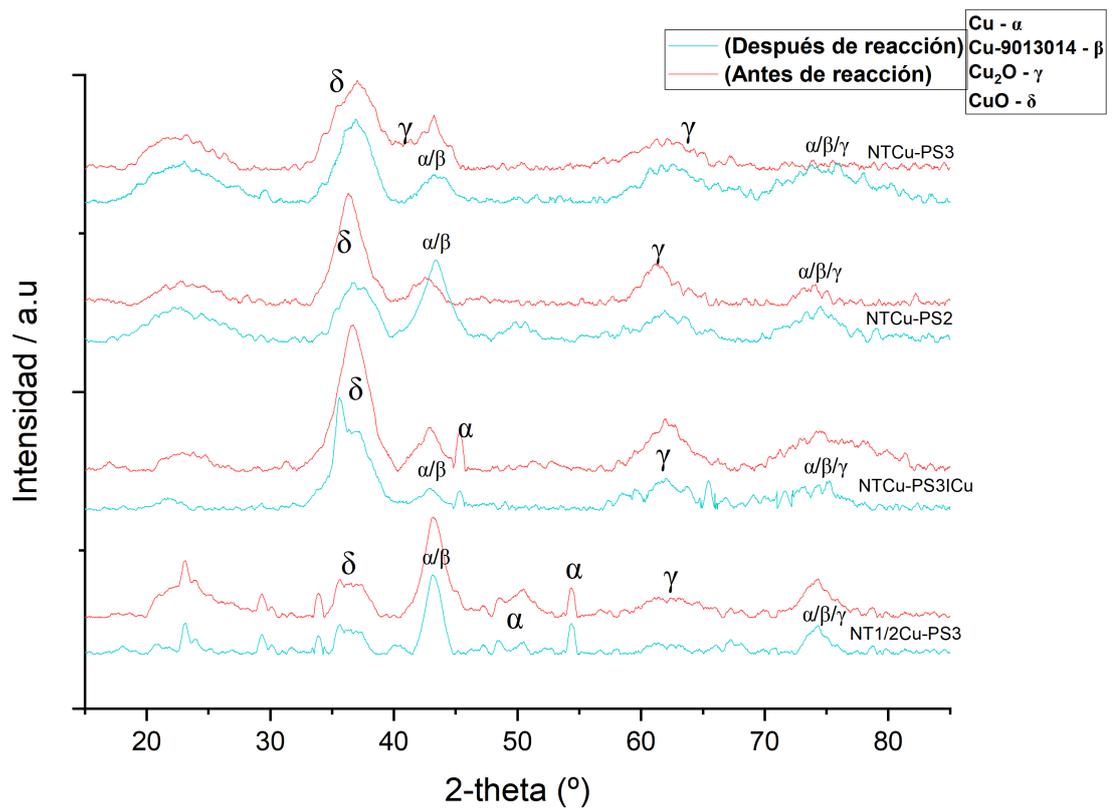
En la [figura 5.2](#) se presentan imágenes TEM con su respectivo histograma de distribución de tamaño de partículas de Cu. La variación en el tamaño medio y la desviación estándar indica diferencias en el proceso de agregación. La falta de homogeneidad y las partículas de tamaños superiores a 5nm en b) requieren ajustes en el proceso de síntesis para mejorar la uniformidad del tamaño de las partículas, lo cual es importante en aplicaciones donde la distribución de las nanopartículas juega un papel clave en el rendimiento de la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol.

En la [figura 5.3](#), se muestran los XRD de los catalizadores reducidos. En la parte inferior de la gráfica se presentan los patrones de referencia para diferentes fases, incluyendo cobre (Cu), óxido de cobre (CuO), cuprita (Cu<sub>2</sub>O). El patrón de difracción de los materiales analizados parece ser una mezcla de estas fases. Se identificaron las fases dominantes Cu, CuO y Cu<sub>2</sub>O con patrones de difracción característicos. Los picos más fuertes en la región  $2\theta \approx 36-45^\circ$  indican la presencia de óxidos de cobre, especialmente Cu<sub>2</sub>O, CuO, lo que indica oxidación parcial del cobre en las muestras.



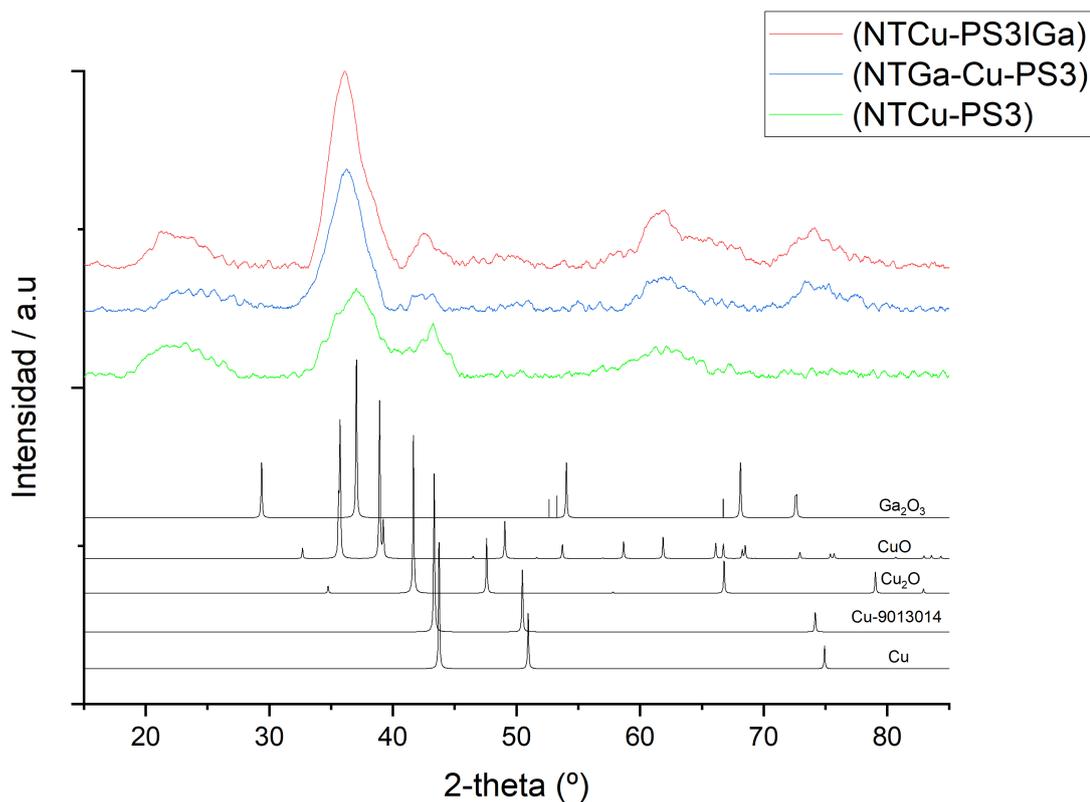
**Figura 5.3:** XRD de catalizadores NTCu-PS3, NTCu-PS2 y NT1/2-Cu-PS3 reducidos a 300°C y NTCu-PS3ICu a 400 °C durante 3 h con una rampa de calentamiento de 2°C/min.

La [figura 5.4](#) compara los patrones de difracción de las muestras reducidas y después de la reacción, mostrando cambios notables en la intensidad máxima después de la reacción. Las líneas rojas representan el estado previo a la reacción y las líneas azules representan el estado posterior a la reacción. Luego de la reacción se observó una disminución en los picos correspondientes a los óxidos de cobre (CuO y Cu<sub>2</sub>O), lo que indica una menor oxidación del cobre, lo cual puede deberse a la atmósfera reductora de la mezcla de gases de reacción. Por el contrario, los picos asociados con el cobre metálico se mantienen similares a los anteriores a la reacción, apoyando la idea de que el cobre metálico no se oxida durante la reacción. Este comportamiento sugiere que las condiciones de reacción, promueven la formación de nanopartículas de Cu, lo que influiría en su actividad catalítica.



**Figura 5.4:** XRD de catalizadores NTCu-PS3, NTCu-PS2, NTCu-PS3ICu, NT1/2Cu-PS3 reducidos (reducidos a 300°C (NTCu-PS3, NTCu-PS2 y NT1/2Cu-PS3) y a 400°C (NTCu-PS3ICu)) y después de reacción (WHSV= 30000  $\frac{ml}{g \cdot h}$ , CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> = 23:73:4, T = 220-280°C, P =10 bar.)

La [figura 5.5](#), que compara compuestos que contienen cobre y galio, evalúa el efecto de la adición de galio en la estructura cristalina del material. Las muestras analizadas (NTCu-PS3IGa, NTGa-Cu-PS3, NTCu-PS3) mostraron patrones de difracción similares a los observados en gráficas anteriores, con presencia de picos correspondientes a Cu, Cu<sub>2</sub>O y CuO. Sin embargo se presenta una nueva referencia la cual se atribuye al óxido de galio ya que modifica la intensidad del pico en 37°, siendo el pico mas alto el material que contiene mas cantidad de Ga.



**Figura 5.5:** XRD de catalizadores NTCu-PS3 y NTGa-Cu-PS3 reducidos a 300°C y NTCu-PS3IGa a 400 °C durante 3 h con una rampa de calentamiento de 2°C/min.

Por último, la [figura 5.7](#) muestra la evolución de los materiales de la [figura 5.5](#) después de la reacción, observando una disminución de intensidad en todos los picos con lo que se puede llegar a la siguiente conclusión as condiciones de reacción promueven la reducción del óxido de cobre.

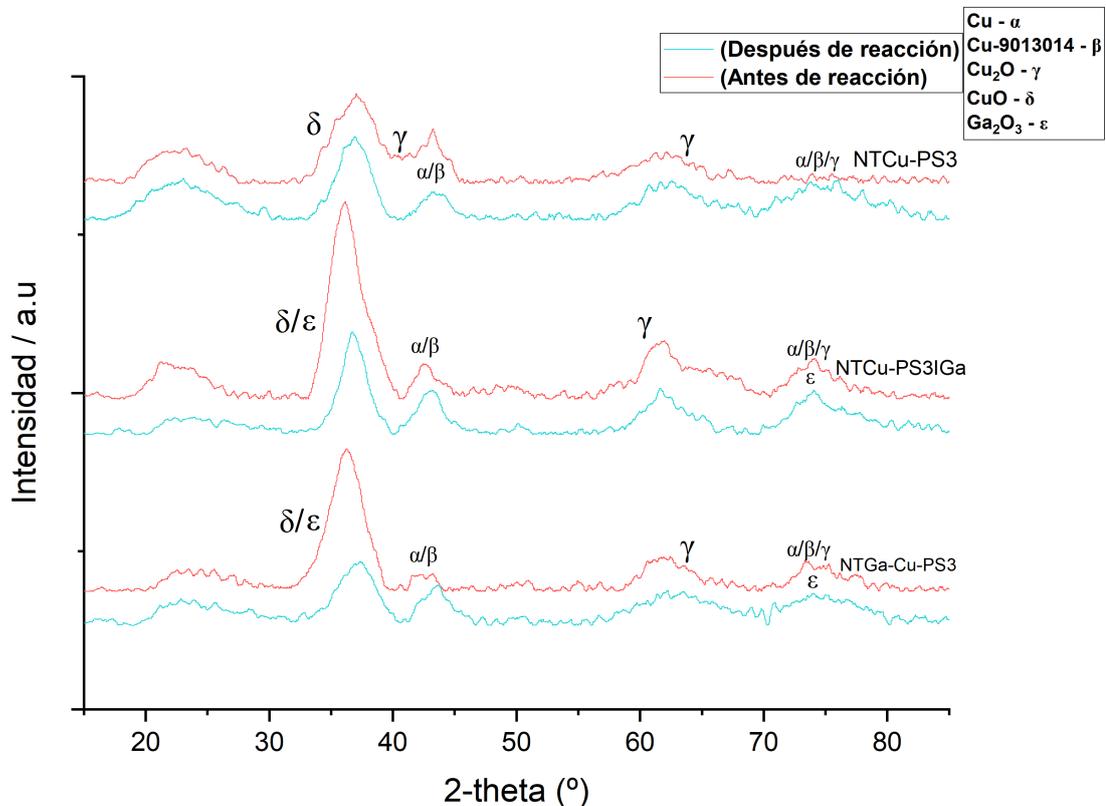


Figura 5.6: Figuras/XRD-CuContent-ARDR1.png

**Figura 5.7:** XRD de catalizadores NTCu-PS3, NTCu-PS3IGa, NTGa-Cu-PS3, NT1/2Cu-PS3 reducidos (reducidos a 300°C (NTCu-PS3, NTGa-Cu-PS3)) y después de reacción (WHSV = 30000  $\frac{ml}{g \cdot h}$ , CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> = 23:73:4, T = 220-280°C, P = 10 bar).

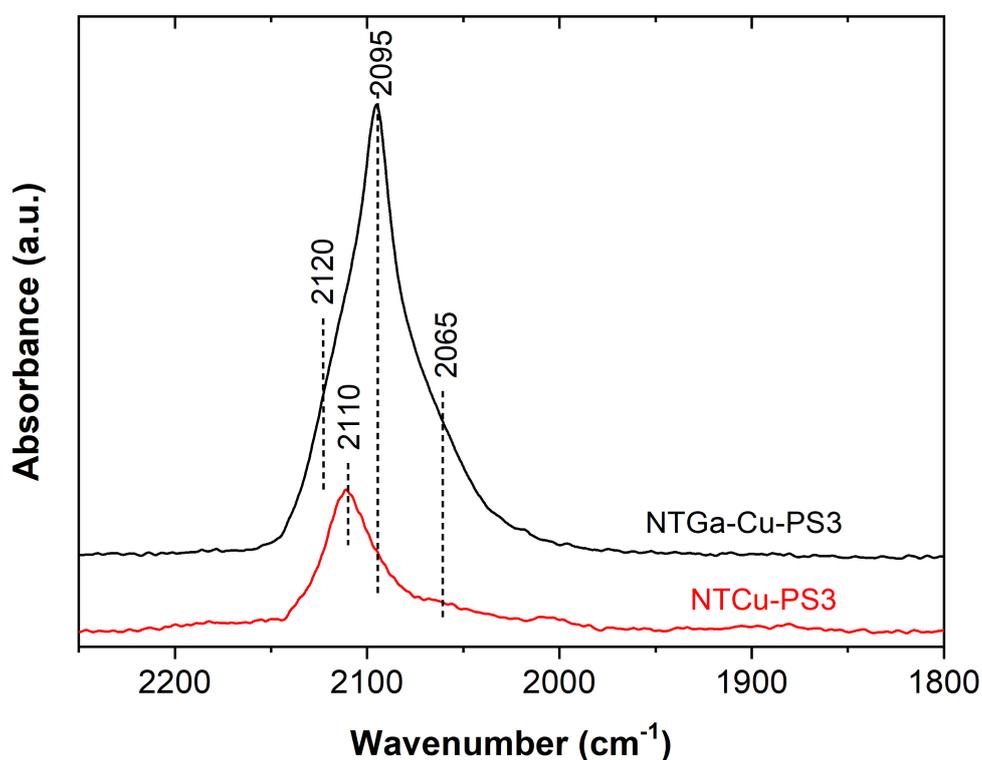
A continuación, se presenta una tabla resumen con características generales de los materiales que se han sintetizado.

**Tabla 5.1:** Composición correspondiente de los catalizadores preparados y su tamaño medio de partícula calculado a partir de resultados TEM y XRD (Promedio  $\pm$  Desviación Estándar)..<sup>a</sup> Medido mediante ICP, <sup>b</sup> Media de partículas de Cu obtenida por TEM, <sup>c</sup> Tamaño de cristal medido mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 4.1) usando difractogramas de XRD

Muestra	Cu <sup>a</sup> (wt %)	Si <sup>a</sup> (wt %)	Ga <sup>a</sup> (wt %)	dp <sup>b</sup> (nm)	dp <sup>c</sup> (nm)
Cu-PS1	33.7	24.7	-	-	-
NTCu-PS2	32.5	24.9	-	-	3.4617
NTCu-PS3	30.4	24.9	-	2.68 $\pm$ 1.66	2.3638
NTCu-PS3ICu	30.8	28.7	-	-	3.2876
NTCu-PS3IGa	30.6	25.2	4.9	-	2.9228
NT1/2Cu-PS3	19.6	29.3	-	4.240 $\pm$ 1.99	4.9299
NTGa-Cu-PS3	33.1	24.6	0.7	3.60 $\pm$ 1.15	2.8465

Los resultados de la [tabla 5.1](#) muestran que claramente la composición elemental de todos los filosilicatos nanotubulares es similar, con una carga de aproximadamente de 30 % Cu y 25 % Si, excepto que se fuerce a variar el contenido de Cu como en el caso de la muestra NT1/2Cu-PS3. La ecuación de Scherrer([Ecuación 4.1](#)) para calcular la media de tamaños de cristal en cada material y así comparar con los materiales que ha sido posible recontar en las imágenes de TEM. Se observa que los valores de media obtenidos se mantienen dentro de los rangos de incertidumbre presentados en las dispersiones anteriores([figura 5.2](#)), por lo que podemos afirmar que todos los materiales tienen tamaños similares de nanopartículas.

Se realizó un análisis IR-CO a baja temperatura para identificar la naturaleza del cobre y las especies que se encuentran en la superficie de los materiales NTCu-PS3 y NTGa-Cu-PS3.



**Figura 5.8:** Espectros IR de adsorción de CO a baja temperatura ( $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) bajo  $0,15\text{ mbar}$  de CO y condiciones de vacío en los catalizadores NTCu-PS3 y NTGa-Cu-PS3. Condiciones de activación in situ:  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) durante  $1\text{ h}$  bajo  $30\text{ mL/min}$  de  $\text{H}_2$ .

En la [figura 5.8](#) se observa el análisis IR-CO de los materiales NTCu-PS3 y NTGa-Cu-PS3. En ellos se puede observar la presencia de picos y hombros a los que se les atribuyen el estado de las fases de los centros activos en la superficie del catalizador. Se confirma la existencia de centros de cobre metálicos en ambos catalizadores debido a la presencia de los picos en  $2095\text{cm}^{-1}$  y  $2065\text{cm}^{-1}$ . El catalizador NTCu-PS3 presentó un pico en  $2110\text{cm}^{-1}$  el cual se atribuye a una especie de cobre con una oxidación parcial ( $\text{Cu}^{+\sigma}$ ), mientras que en el NTGa-Cu-PS3 se observa que este hombro se ve desplazado a  $2120\text{cm}^{-1}$  en cual se corresponde con  $\text{Cu}^+$ . (Hadjiivanov & Vayssilov, 2002)

En los gráficos de adsorción y desorción de CO en condiciones de baja presión ( $0,29\text{ mbar}$ ), se adjuntan en la [sección A](#), las [figura A.1](#) y [figura A.2](#)

Las figuras siguientes [figura A.3](#) y [figura A.4](#) indican la desorción de CO (comparación después de 60 minutos) Este gráfico compara la adsorción inmediata de CO (rojo, 0 min) con el espectro después de 60 min, que representa la desorción de CO para ambos materiales.

- Pico a  $2110\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{+\sigma}$ ) :

Este pico indica una fuerte adsorción de CO en partículas de cobre ( $\text{Cu}^+$  o  $\text{Cu}^{+\sigma}$ ). El cambio a números de onda más altos (desplazamiento a menor energía) indica

una interacción más débil del CO con los sitios metálicos oxidados. Esto indica que  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{+\sigma}$  (especies parcialmente oxidadas) juegan un papel importante en la adsorción de CO, lo que puede deberse a sitios donde el cobre tiene una carga positiva parcial o total, probablemente en la interfaz con el soporte, creando condiciones favorables para la interacción con las moléculas de CO.

- Picos a  $2095\text{ cm}^{-1}$  y  $2065\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Cu}^0$ ):

Los picos alrededor de  $2095$  y  $2065\text{ cm}^{-1}$  están relacionados con la adsorción lineal de CO en el centro de cobre metálico ( $\text{Cu}^0$ ). A medida que se adsorbe más CO, se producen interacciones dipolo-dipolo, lo que hace que las posiciones de los picos cambien ligeramente. La coexistencia de estos picos sugiere que existen diferentes entornos para el  $\text{Cu}^0$  que influyen en la energía de unión con el CO.

- Pico a  $1890\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Cu}^0$ )<sub>2</sub>=CO:

Este pico de baja frecuencia puede deberse a la formación del complejo ( $\text{Cu}^0$ )<sub>2</sub>=CO, lo que indica que dos átomos de cobre metálico están coordinados con la molécula de CO. Este tipo de partículas se caracteriza por una interacción más fuerte o puente entre el centro de CO y el centro de cobre. La evolución de los espectros muestra cómo la interacción del CO con los sitios activos del material cambia a medida que aumenta la presión parcial de CO o aumenta el tiempo de exposición al CO. La presencia de múltiples picos indica la heterogeneidad de los centros activos en la superficie, tanto con metales como con partículas parcialmente oxidadas.

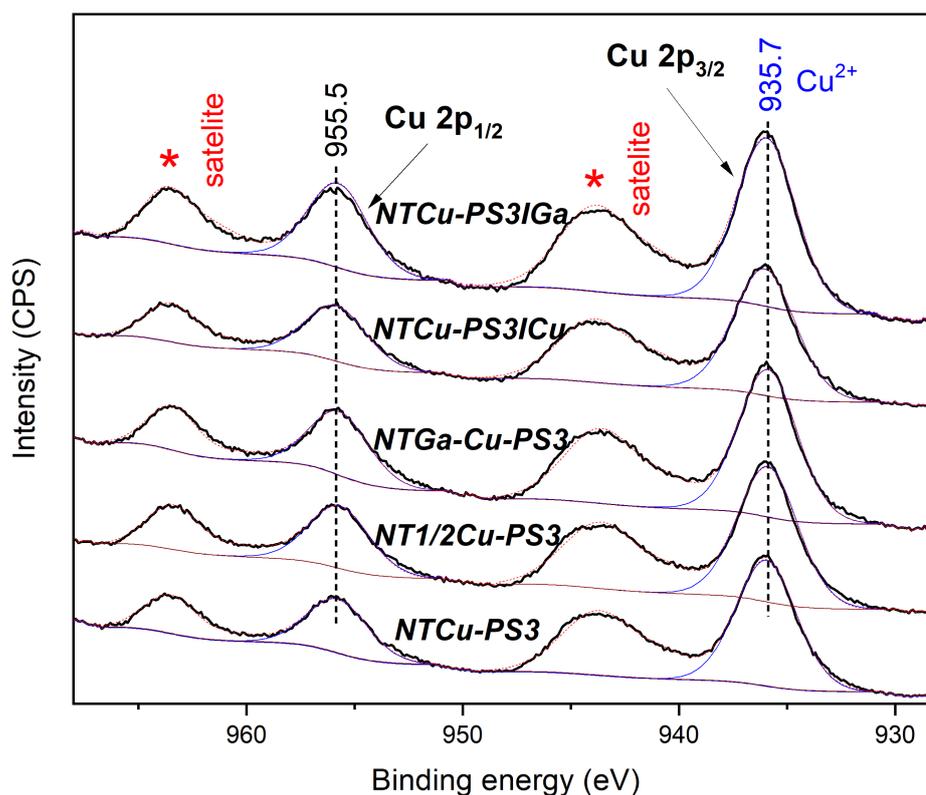
- Pico a  $2118\text{ cm}^{-1}$

El cambio del pico de  $2110\text{ cm}^{-1}$  a  $2118\text{ cm}^{-1}$  indica una interacción más débil entre el centro de monóxido de carbono (CO) y el centro de  $\text{Cu}^+$  que en el caso anterior, pudiéndose atribuir a  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Durante el proceso de adsorción este pico a  $2118\text{ cm}^{-1}$  puede tener características similares al pico observado a  $2110\text{ cm}^{-1}$ .

El análisis de estos gráficos revela varias propiedades importantes de los materiales estudiados:

Sitios activos heterogéneos: Existen tanto sitios de cobre metálico ( $\text{Cu}^0$ ) como sitios parcialmente oxidados ( $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{+\sigma}$ ), como sitios de  $\text{Cu}^+$ , y todos interactúan de forma distinta con el CO.

Estabilización de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en la superficie: Comparando ahora entre las gráficas de ambos materiales se observan las similitudes y las diferencias entre los estados de los centros, con esto se concluye que en la síntesis 3 con la adición de el 1% en peso de Ga se consigue la estabilización de centros activos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  imprescindibles en la catálisis.

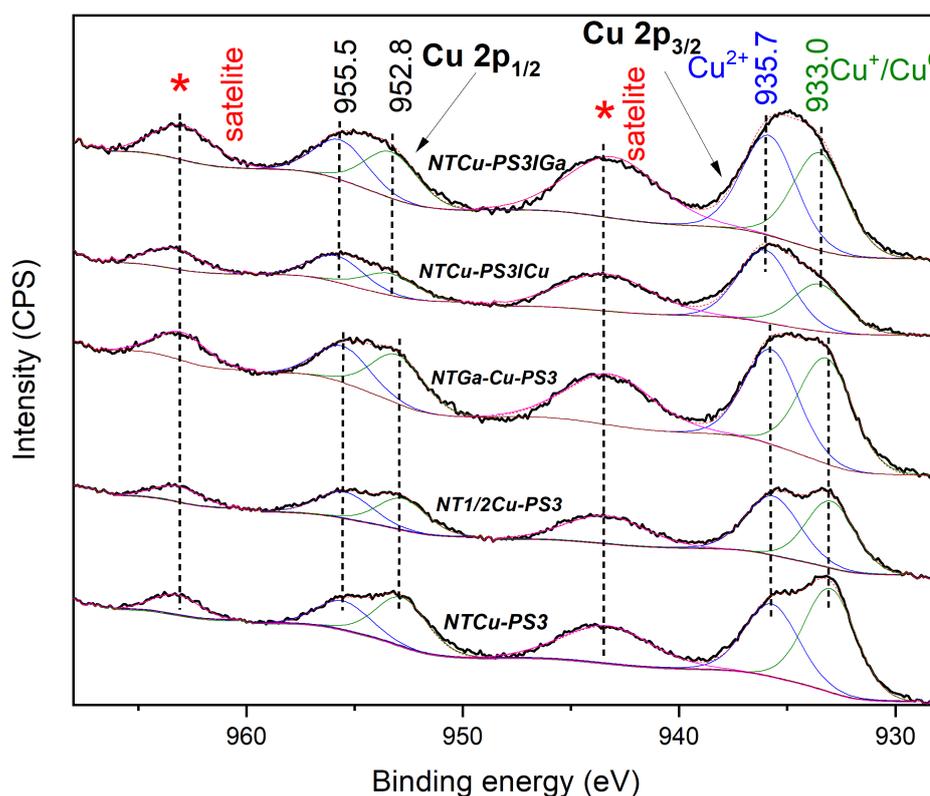


**Figura 5.9:** Espectros XPS de Cu 2p registrados sobre catalizadores NTCu-PS3, NTCu-PS3ICu, NT1/2Cu-PS3, NTCu-PS3IGa y NTGa-Cu-PS3 calcinados a 400°C.

En la [figura 5.9](#) se observan los espectros XPS de Cu 2p<sub>1/2</sub> y Cu 2p<sub>3/2</sub> para cinco muestras distintas: NTCu-PS3IGa, NTCu-PS3ICu, NTGa-Cu-PS3, NT1/2Cu-PS3 y NTCu-PS3. Estas muestras han sido sometidas al proceso de calcinación ([subsección 4.1.3](#)), que generalmente implica eliminación impurezas y favorece la oxidación de los metales presentes. Los picos más prominentes en la gráfica se encuentran alrededor de 935.7 eV para Cu 2p<sub>3/2</sub> y 955.5 eV para Cu 2p<sub>1/2</sub>, lo cual es característico del cobre en su estado de oxidación +2, es decir, Cu<sup>+2</sup>. Estos picos son consistentes con el cobre en forma de óxidos, como CuO. La presencia de satélites a la izquierda de los picos principales (indicados en rojo con un asterisco) es un indicador adicional de la presencia de Cu<sup>+2</sup>. Los satélites son característicos de compuestos donde el cobre se encuentra en un entorno de óxido o ligandos con alta energía de enlace. En cuanto a las diferencias entre las muestras, no se observa un cambio significativo en las posiciones de los picos principales de Cu 2p<sub>3/2</sub> y Cu 2p<sub>1/2</sub>, lo que sugiere que el estado de oxidación del cobre es mayoritariamente Cu<sup>+2</sup> en todas las muestras calcinadas. No obstante, la intensidad relativa de los satélites puede diferir entre las muestras, lo que podría reflejar ligeras variaciones en la química de la superficie o en la estructura cristalina ((Bagus et al., 2013), (Aronniemi et al., 2007)).

La [figura 5.10](#) muestra nuevamente los espectros XPS de Cu 2p<sub>1/2</sub> y Cu 2p<sub>3/2</sub> para las mismas muestras presentadas en la [figura 5.9](#), pero ahora tras el tratamiento de *reducción ex situ* ([subsección 4.1.3](#)). La reducción implica la eliminación de oxígeno de la superficie de los materiales, lo que puede alterar los estados de oxidación del cobre, transformando

parte del  $\text{Cu}^{2+}$  en estados de oxidación más bajos, como  $\text{Cu}^+$  o incluso  $\text{Cu}^0$ . En esta gráfica se observa una *deconvolución* de los picos, lo que permite identificar las contribuciones de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^0$ . A diferencia de los picos principales de  $\text{Cu}^{2+}$  a 935.7 eV y 955.5 eV, aparece una nueva señal en la región de 933.0 eV, atribuida a  $\text{Cu}^+$  o  $\text{Cu}^0$  los cuales son muy difíciles de diferenciar ya que sus picos son prácticamente a la misma eV. Esta componente adicional indica que en las muestras reducidas se ha generado una mezcla de diferentes estados de oxidación del cobre.

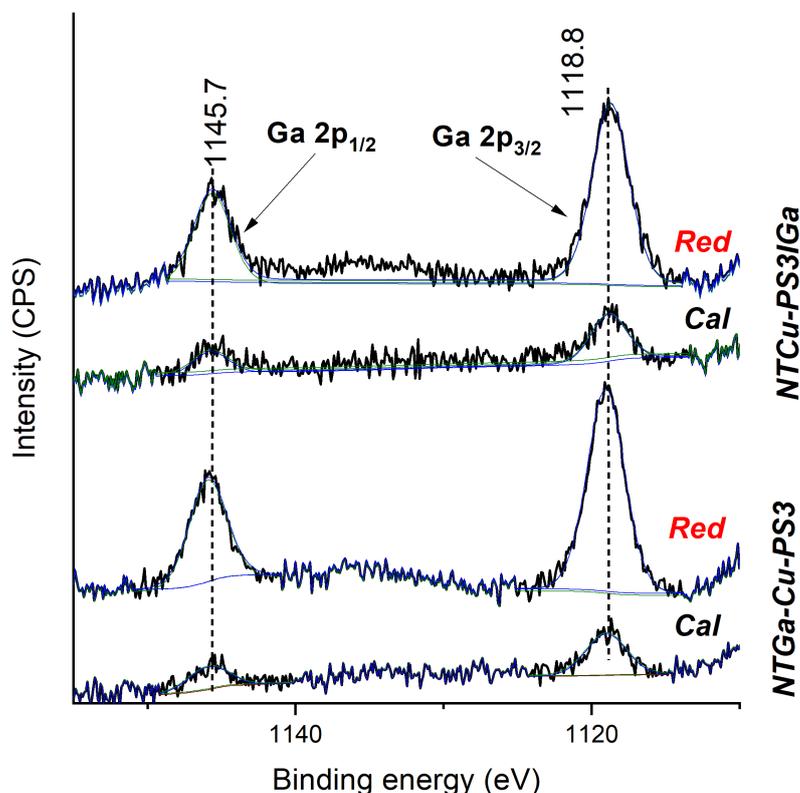


**Figura 5.10:** Espectros XPS de Cu 2p registrados sobre catalizadores NTCu-PS3, NTCu-PS3ICu, NT1/2Cu-PS3, NTCu-PS3IGa y NTGa-Cu-PS3 reducidos a 350°C, F = 50ml/min.

La comparación entre las muestras revela que, tras la reducción, se genera  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$ . En la muestra *NT1/2Cu-PS3*, la señal de  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  es más pronunciada, lo que sugiere una reducción más efectiva del cobre en esta muestra en comparación con las otras. Esto podría ser indicativo de una mayor cantidad de cobre en un estado más reducido, lo que puede influir significativamente en las propiedades catalíticas de la muestra, especialmente en reacciones la etapa de activación de hidrógeno.

Los satélites presentes en las muestras calcinadas siguen observándose, pero con menor intensidad tras la reducción, lo que sugiere que, aunque el estado  $\text{Cu}^{2+}$  sigue presente, su proporción ha disminuido en comparación con las muestras calcinadas. Esta reducción en la intensidad de los satélites es coherente con la conversión parcial de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  ((Bagus et al., 2013), (Aronniemi et al., 2007))..

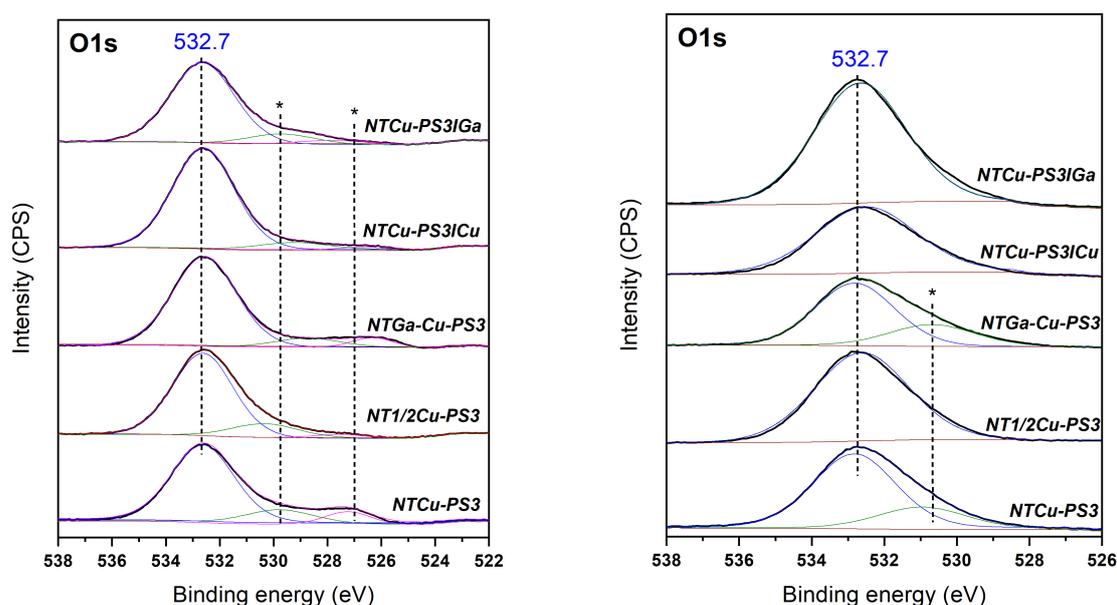
Fue posible asignar la BE 933.0 eV a especies  $\text{Cu}^+$  apoyándonos en el cálculo del parámetro Auger modificado que resultó en 1847.6 eV. La ausencia de  $\text{Cu}^0$  se podría atribuir a la oxidación superficial tras exponer la muestra reducida al ambiente, justo antes de medir XPS.



**Figura 5.11:** Espectros XPS de Ga 2p registrados sobre catalizadores  $\text{NTCu-PS3}$ ,  $\text{NTCu-PS3ICu}$ ,  $\text{NT1/2Cu-PS3}$ ,  $\text{NTCu-PS3IGa}$  y  $\text{NTGa-Cu-PS3}$  calcinados ( $400^\circ\text{C}$ ) después de reducción ( $350^\circ\text{C}$ ,  $F = 50\text{ml/min}$ ).

La [figura 5.11](#) representa los espectros XPS correspondientes a las regiones de  $\text{Ga } 2p_{1/2}$  y  $\text{Ga } 2p_{3/2}$  para las muestras  $\text{NTCu-PS3IGa}$  y  $\text{NTGa-Cu-PS3}$ , que contienen galio en su estructura. Los picos observados a 1118.8 eV ( $\text{Ga } 2p_{3/2}$ ) y 1145.7 eV ( $\text{Ga } 2p_{1/2}$ ) son indicativos de la presencia de galio en un estado de oxidación elevado, probablemente  $\text{Ga}^{3+}$ , como sería esperable en compuestos oxidados de galio o en aleaciones que contienen este metal. Además, el parámetro Auger modificado así lo confirma, con valores constantes sobre ambas muestras de 2179.8 eV.

El silicio (Si) y el oxígeno (O) desempeñan un papel estabilizador en los catalizadores. Las concentraciones de Si y O permanecieron relativamente constantes tanto durante la calcinación como después de la reducción, lo que indica que estos elementos no sufrieron cambios significativos durante el tratamiento térmico.



**Figura 5.12:** Espectros XPS de O1s registrados sobre catalizadores NTCu-PS3, NTCu-PS3ICu, NT1/2Cu-PS3, NTCu-PS3IGa y NTGa-Cu-PS3 calcinados (400°C) después de reducción (350°C, F = 50 ml/min) (\*contribución del porta).

**Tabla 5.2:** Características superficiales de los materiales estudiados calcinados y reducidos, medidos mediante XPS.

Catalizador	Trat	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Si	O	Ga	$\frac{Ga}{(Cu+Si)}$	$\frac{Cu}{(Si+O)}$	$\frac{Cu^+}{Cu_{tot}}$	$\frac{Ga}{Cu}$
NTCu-PS3	Cal	0	5.63	29.69	64.68	0	0	5.966	0	0
	Red	2.93	2.06	36.63	58.38	0	0	5.252	58.717	0
NT1/2Cu-PS3	Cal	0	3.3	33.13	63.56	0	0	3.413	0	0
	Red	1.96	1.85	29.94	66.25	0	0	3.961	51.444	0
NTGa-Cu-PS3	Cal	0	6.05	30.92	62.93	0.11	0.298	6.439	0	0.018
	Red	2.6	2.33	36.57	58.41	0.09	0.217	5.186	52.738	0.018
NTCu-PS3ICu	Cal	0	6.32	34.34	59.34	0	0	6.746	0	0
	Red	1.56	2.4	29.38	66.66	0	0	4.123	39.394	0
NTCu-PS3IGa	Cal	0	5.84	29.36	64.32	0.48	1.364	6.202	0	0.082
	Red	1.82	1.86	32.31	63.36	0.66	1.834	3.82	49.457	0.179

Para finalizar se presenta la [tabla 5.2](#) que cuantifica las características de la superficie de los catalizadores estudiados y que nos informa de factores importantes para la catálisis como la dispersión del Cu o del promotor(Ga), la relación Ga/Cu o la cantidad de cobre metálico con respecto al total en la superficie.

Esta [tabla 5.2](#) cuantifica toda la discusión anterior y la completa, siendo capaces con ella de observar el estado de los catalizadores antes y después de la reducción de forma numérica.

Se observó modificaciones significativas en la valencia del Cu tras reducir, llegando a reducirse hasta aproximadamente el 50 % de cobre metálico. Estos valores deben tomarse con precaución dado que las muestras han sido reducidas ex situ y expuestas al aire antes de su medida. Sin embargo, entre todos los catalizadores el que destaca con la mayor fracción de Cu<sup>+</sup> en superficie el catalizador NTCu-PS3.

El galio (Ga), presente en catalizadores como NTGa-Cu-PS3 y NTCu-PS3IGa, se presenta en concentraciones bajas pero significativas. En NTGa-Cu-PS3, la proporción de galio se mantuvo después de la reducción (de 0,11 % a 0,09 %), lo que muestra que el Ga permanece en la superficie incluso después de la activación del catalizador. En el caso de NTCu-PS3IGa, después de la reducción, el contenido superficial de Ga aumentó (de 0,48 % a 0,66 %), lo que puede indicar una mejor distribución superficial del galio.

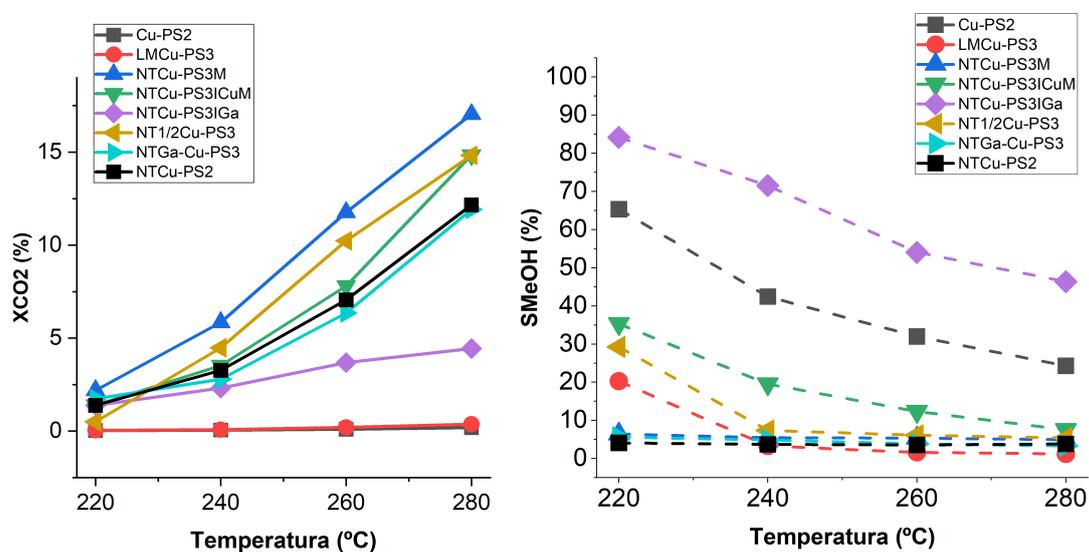
Las proporciones calculadas a partir de las fracciones superficiales proporcionan información importante sobre la distribución de elementos en la superficie del catalizador. La relación  $\frac{Cu}{(Si+O)}$  refleja la cantidad relativa de cobre en la superficie en comparación con el portador de silicio-oxígeno. Para la mayoría de los catalizadores, esta relación tiende a disminuir (por ejemplo, en NTCu-PS3 de 5,966 a 5,252), lo que indica una pequeña sinterización del cobre aunque no muy representativa. En el caso de los materiales impregnados, el de Cu si que es mayor la sinterización observada y al impregnarlo con Ga se induce una exolución del Cu y su sinterización

La relación  $Cu^+/Cu_{tot}$ , que representa la relación entre  $Cu^+$  y la cantidad total de cobre en la superficie. Este parámetro obtenido permite conocer la distribución de los estados de oxidación del cobre en la superficie de materiales calcinados y reducidos, reflejando cómo los tratamientos térmicos o reductores afectan su composición química. Con esta información, se puede evaluar la reactividad superficial, la estabilidad y el estado químico del material, cruciales para aplicaciones catalíticas, así como para comprender su susceptibilidad a la oxidación o degradación. En las muestras calcinadas se observan valores cercanos a 0 como NTCu-PS3, NT1/2Cu-PS3 y NTGa-Cu-PS3 confirman que el cobre está presente principalmente en un estado de oxidación mayor ( $Cu^{2+}$ ). Después de la reducción, esta relación aumentó significativamente en todos los catalizadores, especialmente alta en NTCu-PS3 ( $Cu^+/Cu_{tot} = 58,717\%$ ).

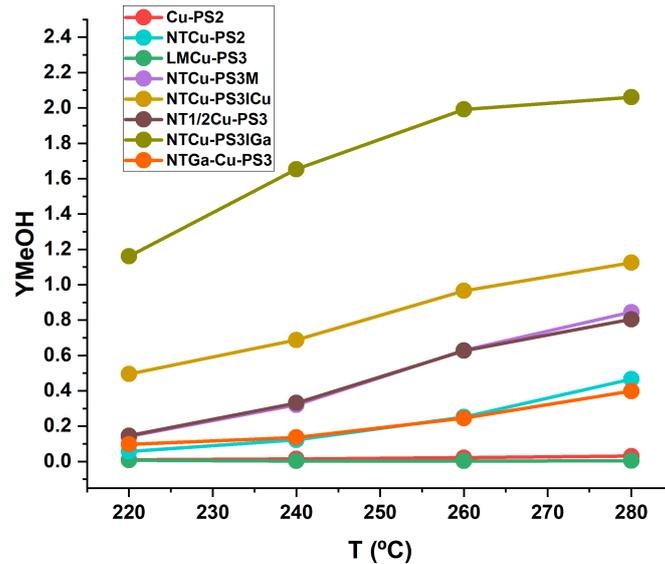
La relación Ga/Cu es especialmente importante para los catalizadores promovidos con galio porque proporciona información sobre la relación entre el promotor y el cobre. En NTGa-Cu-PS3 y NTCu-PS3IGa, después de la reducción, la relación aumentó ligeramente, similar a NTCu-PS3IGa, oscilando entre 0,082 y 0,179. Este aumento indica que el galio permanece en la superficie después de la reducción, lo que puede mejorar las propiedades catalíticas del sistema. Otro parametro a evaluar es el  $\frac{Ga}{(Cu+Si)}$ , esta relación es importante para estimar la dispersión del promotor Ga en relación con el cobre y el portador (Si). En los catalizadores sin Ga, este valor es cero, mientras que en los catalizadores con Ga (NTGa-Cu-PS3 y NTCu-PS3IGa) el valor es pequeño (0,217 y 1,834 respectivamente en la reducción), lo que indica una dispersión moderada de Ga, teniendo en cuenta que contrastando con los valores obtenidos en ICP ese valor en peso es bastante menor siendo este 0.7 % en el NTGa-Cu-PS3 y 4.9 % en el NTCu-PS3IGa, concluyendo así que el NTGa-Cu-PS3 tiene una mejor dispersión de galio ya que sus valores son mas cercanos.

## 5.2 Resultados de pruebas de actividad catalítica

En el contexto de la conversión de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) a metanol ( $\text{MeOH}$ ), el rendimiento del catalizador juega un papel clave. La evaluación de este tipo de catalizadores requiere la consideración de dos parámetros básicos con los cuales se puede medir el rendimiento de un catalizador: conversión de  $\text{CO}_2$  ( $X_{\text{CO}_2}$ ) y selectividad a metanol ( $\text{SMeOH}$ ). El producto de estos dos parámetros genera un nuevo parámetro adimensional conocido como rendimiento a metanol ( $\text{YMeOH}$ ) de cada catalizador. En este estudio, se analizaron las propiedades de diferentes catalizadores en un rango de temperatura, específicamente de  $220^\circ\text{C}$  a  $280^\circ\text{C}$ . Los catalizadores evaluados relevantes incluyen: Cu-PS2, LMCu-PS3, NTCu-PS3M, NTCu-PS3ICuM, NTCu-PS3IGa, NT1/2Cu-PS3 y NTGa-Cu-PS3.



**Figura 5.13:** Conversión de  $\text{CO}_2$  y selectividad a metanol en función de la temperatura obtenido de los test catalíticos ( $\text{WHSV} = 30000 \frac{\text{ml}}{\text{g}\cdot\text{h}}$ ,  $\text{CO}_2:\text{H}_2:\text{N}_2 = 23:73:4$ ,  $T = 220\text{-}280^\circ\text{C}$ ).



**Figura 5.14:** Rendimiento hacia metanol (YMeOH) en función de la temperatura obtenido de los test catalíticos (WHSV=  $30000 \frac{ml}{g \cdot h}$ ,  $CO_2:H_2:N_2 = 23:73:4$ ,  $T = 220-280^\circ C$ ).

En la [figura 5.13](#) se observan los resultados de los ensayos catalíticos de diferentes catalizadores en función de la temperatura, evaluados mediante la conversión de  $CO_2$  y la selectividad hacia metanol (SMeOH) y en la [figura 5.14](#) se puede observar el rendimiento a metanol de estos mismos materiales.

El [figura 5.13](#) de la izquierda muestran que la conversión de  $CO_2$  ( $X_{CO_2}$ ) aumenta con la temperatura como era de esperar en todos los catalizadores, siendo mejor en los catalizadores nanotubulares, que alcanzan valores de conversión de  $CO_2$  hasta del 15 % a  $280^\circ C$ . El más prometedor teniendo en cuenta únicamente a la conversión de  $CO_2$  es el NTCu-PS3, en cambio el que mejor rendimiento hacia metanol presenta es el NTCu-PS3IGa. En contraste, los catalizadores laminares o sin estructuras definidas muestran las menores conversiones, apenas superando el 1 % a la temperatura más alta.

En cuanto a la selectividad hacia metanol, todos los catalizadores muestran una disminución con el aumento de la temperatura debido a que la reacción RWGS se favorece termodinámicamente a altas temperaturas. El catalizador Cu-PS2 destaca por su alta selectividad inicial (65 % a  $220^\circ C$ ), pero esta disminuye rápidamente a aproximadamente 30 % a  $280^\circ C$  y teniendo en cuenta su baja conversión no se considera un buen catalizador.

Por parte de catalizadores más prometedores respecto a la selectividad a metanol alcanzada y teniendo en cuenta su conversión de  $CO_2$  que alcanzan como NTCu-PS3M o NTGa-Cu-PS3M, se observa que su selectividad se mantiene alrededor del 5 % a  $280^\circ C$ . Por lo que se intentó mejorar el que mejor resultado obtuvo (NTCu-PS3M). Con este material de partida se obtuvieron 3 nuevos materiales NTCu-PS3ICu, NTCu-PS3IGa y NT1/2Cu-PS3.

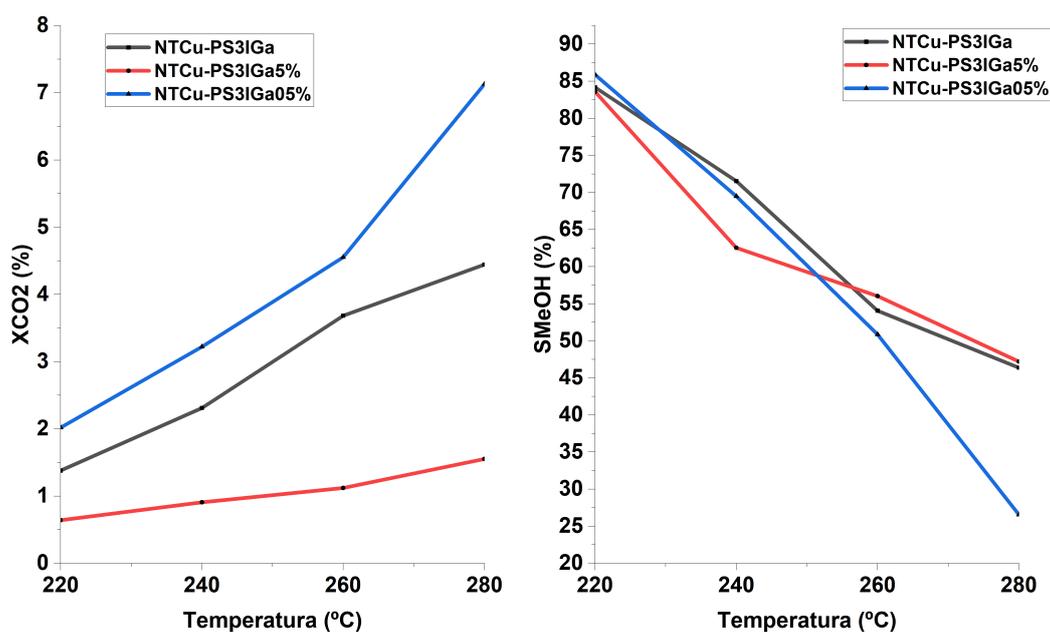
El NTCu-PS3M se intentó mejorar en síntesis probando la mitad de carga de cobre, obteniendo el NT1/2Cu-PS3, curiosamente se obtuvo unos resultados de conversiones y selectividades similares al material de partida (NTCu-PS3).

NTCu-PS3ICu se realizó impregnando el material de partida (NTCu-PS3) con Cu, para aumentar el número de centros de cobre metálico al que se le atribuye la capacidad de activar hidrógeno y el cual es necesario para la formación de metanol. Sus resultados fueron una conversión a 280°C de alrededor del 15 % y una selectividad del 35 % (220°C) al 8 % (280°C).

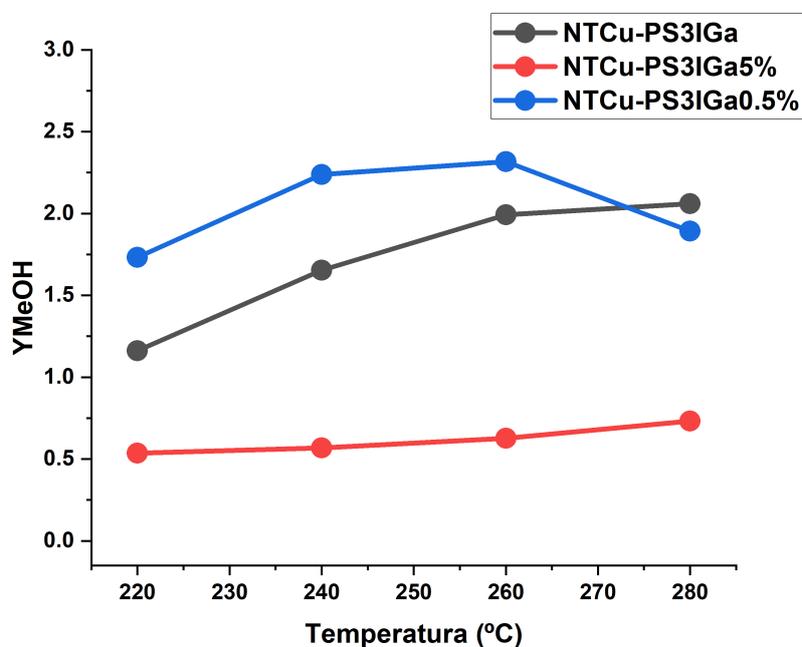
NTCu-PS3IGa se realizó impregnando el material de partida (NTCu-PS3) con Ga, con el objetivo de añadir un promotor a los centros activos de Cu en la estructura del catalizador y favorecer la estabilización de especies  $\text{Cu}^+$  para aumentar la formación de metanol. Sus resultados fueron una conversión final de alrededor del 5 % 280°C y una selectividad del 87 % (220°C) al 50 % (280°C). Se considera que la bajada tan drástica de conversión se debe al cambio de productos obtenidos, los más formados el metanol, propano - propileno y el formiato de metilo. Además cabe destacar la poca cantidad de CO que se obtuvo.

Como se puede comprobar en la [figura 5.13](#), los dos mejores catalizadores en cuanto a rendimiento hacia metanol son estos dos materiales impregnados, pero como se puede ver la diferencia entre los dos es bastante notable, siendo el NTCu-PS3IGa muy superior, en concreto a 280°C el catalizador impregnado con Ga mejora el rendimiento un 81.8 % con respecto al impregnado con Cu.

Observando estos resultados, se plantea otra mejora sobre la cantidad de Ga impregnada. En el catalizador NTCu-PS3IGa se impregna con una disolución un 1 % en peso de Ga, por lo que realizan una serie de impregnaciones con disoluciones 0.5 % y 5 % en peso de Ga.



**Figura 5.15:** Conversión de CO<sub>2</sub> y selectividad a metanol en función de la temperatura obtenido de los test catalíticos para los catalizadores NTCu-PS3IGa, NTCu-PS3IGa5% y NTCu-PS3IGa0.5% (WHSV= 30000  $\frac{ml}{g \cdot h}$ , CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> = 23:73:4, T = 220-280°C, P = 10 bar).



**Figura 5.16:** Rendimiento hacia metanol (YMeOH) en función de la temperatura obtenido de los test catalíticos para los catalizadores NTCu-PS3IGa, NTCu-PS3IGa5% y NTCu-PS3IGa0.5% (WHSV= 30000  $\frac{ml}{g \cdot h}$ , CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> = 23:73:4, T = 220-280°C, P = 10 bar).

Los resultados muestran una clara tendencia hacia el aumento de la temperatura, lo que se espera en las reacciones catalíticas porque la velocidad de reacción aumenta a medida que aumenta la temperatura. El catalizador que contenía 0,5 % de Ga (NTCu-PS3IGa0,5 %) mostró la mayor conversión en todas las temperaturas probadas, lo que sugiere que esta cantidad de Ga contribuye a una actividad catalítica más eficiente que con otras fórmulas. La muestra que contenía 5 % Ga (NTCu-PS3IGa5 %) tuvo la menor actividad, lo que podría deberse a una posible saturación de Ga en el sistema catalítico o a una reducción en el número de centros de cobre activos disponibles.

Para todos los catalizadores, la selectividad al metanol disminuyó al aumentar la temperatura. Este es un fenómeno común en los sistemas catalíticos porque las temperaturas más altas conducen a la formación de subproductos no deseados como CO o CH<sub>4</sub>. El catalizador de Ga al 0,5 % volvió a mostrar una mejor selectividad a bajas temperaturas, mientras que a temperaturas más altas su selectividad disminuyó drásticamente. En muestras con mayor contenido de Ga (5 %), la disminución en la selectividad es menos pronunciada, por lo que un mayor contenido de Ga estabiliza mejor productos secundarios como propano, propileno y formiato de metilo a medida que aumenta la temperatura, mientras que un menor contenido de Ga a altas temperaturas empieza a perder rendimiento con una tendencia más drástica, perdiendo mucho rendimiento hacia metanol por la RWGS y generando CO.

El contenido de Ga parece jugar un papel importante y los resultados muestran que una concentración más baja de Ga (0,5 %) mejora la conversión a bajas temperaturas en comparación con los otros porcentajes de Ga, pero compromete la selectividad a temperaturas más altas. Esto puede deberse a la dispersión y sinergia de las partículas de Cu y Ga en la superficie del catalizador.

Aún así, se ha obtenido en esta [figura 5.15](#) el mejor resultado en todo el trabajo, consiguiendo mejorar el rendimiento del catalizador NTCu-PS3IGa a 260°C en un 16.08 % reduciendo la cantidad de Ga a la mitad, pero teniendo en cuenta que este cambio en el catalizador es mucho más influyente de forma negativa a mayores temperaturas empeorando el rendimiento a 280°C en un 9 %.

Como en el caso anterior se realizaron XRD para observar el estado de los catalizadores antes y después de la reacción.

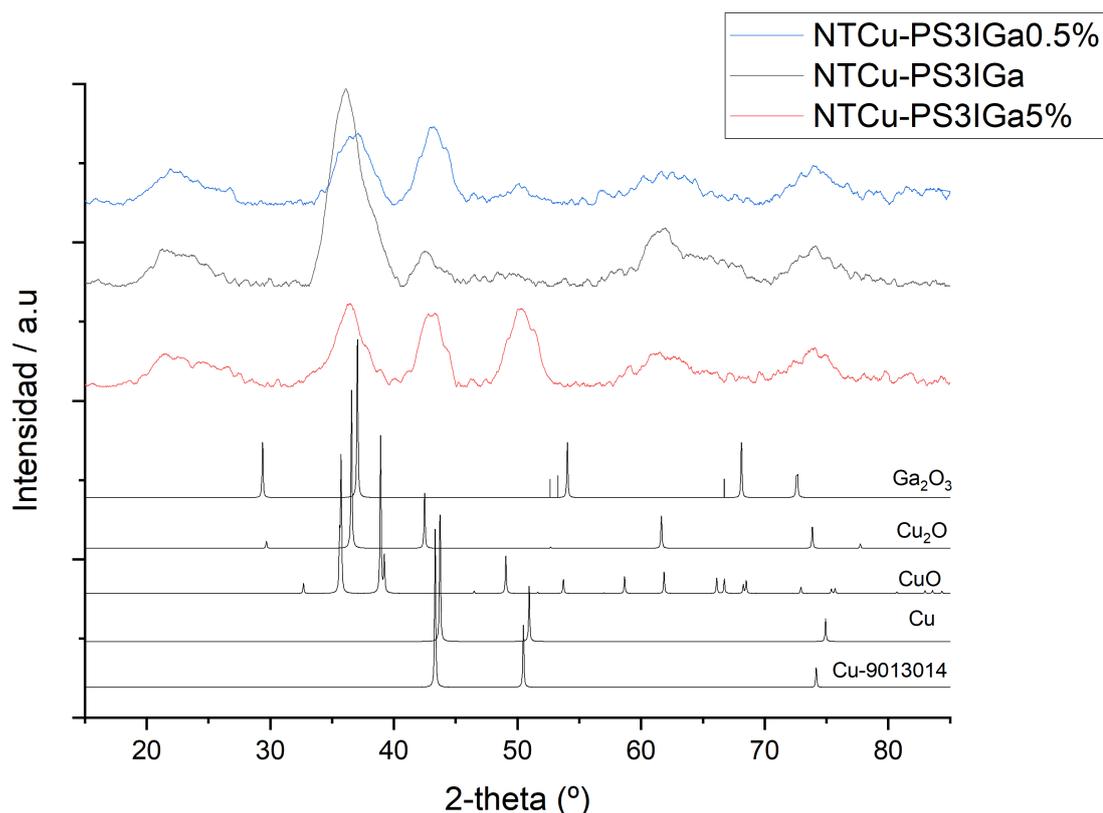


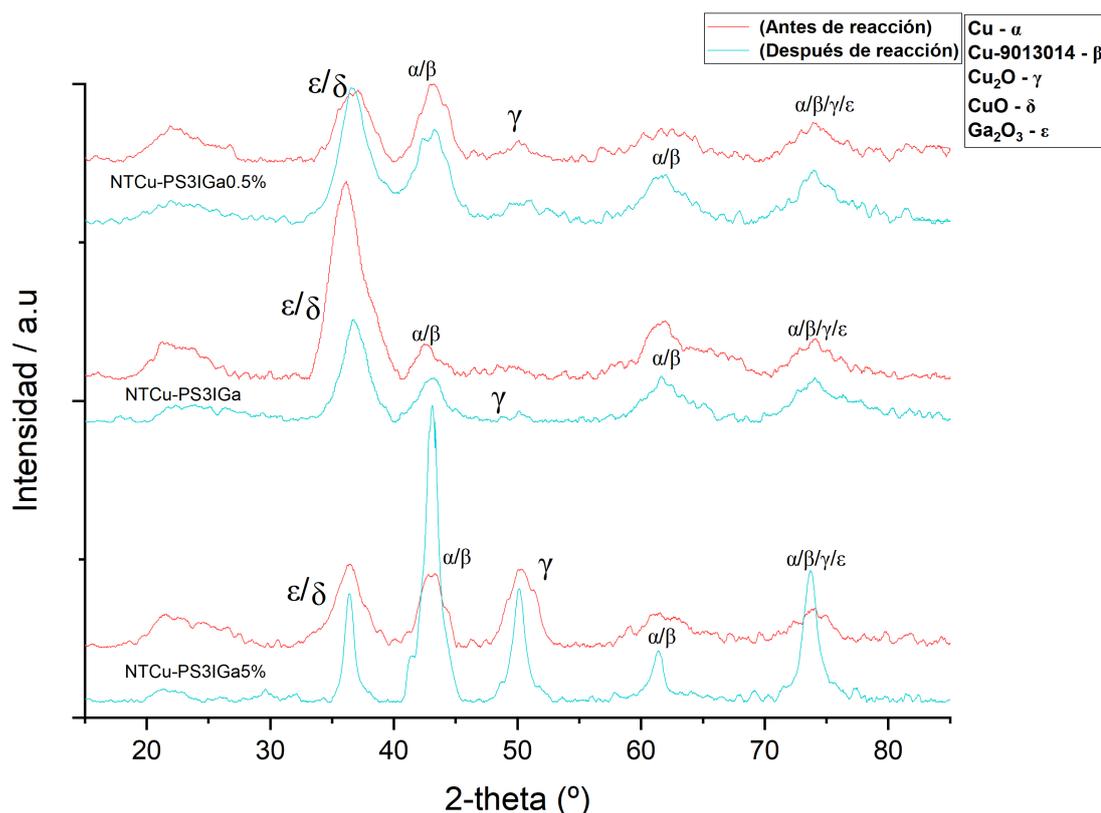
Figura 5.17: Figuras/XRD-GaContent-AR1.png

**Figura 5.18:** XRD de catalizadores NTCu-PS3IGa, NTCu-PS3IGa0.5 % y NTCu-PS3IGa0.5 % a 400°C durante 3 h con una rampa de calentamiento de 2°C/min.

La figura 5.18 muestra patrones de difracción de rayos X para tres muestras (NTCu-PS3IGa, NTCu-PS3IGa5 % y NTCu-PS3IGa0,5 %) en comparación con los picos de referencia de varias fases de cobre (Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Los patrones de difracción indican la presencia de múltiples fases de cobre y galio, y los picos más pronunciados alrededor de 40° y 50° parecen corresponder principalmente a fases de Cu, CuO y Cu<sub>2</sub>O.

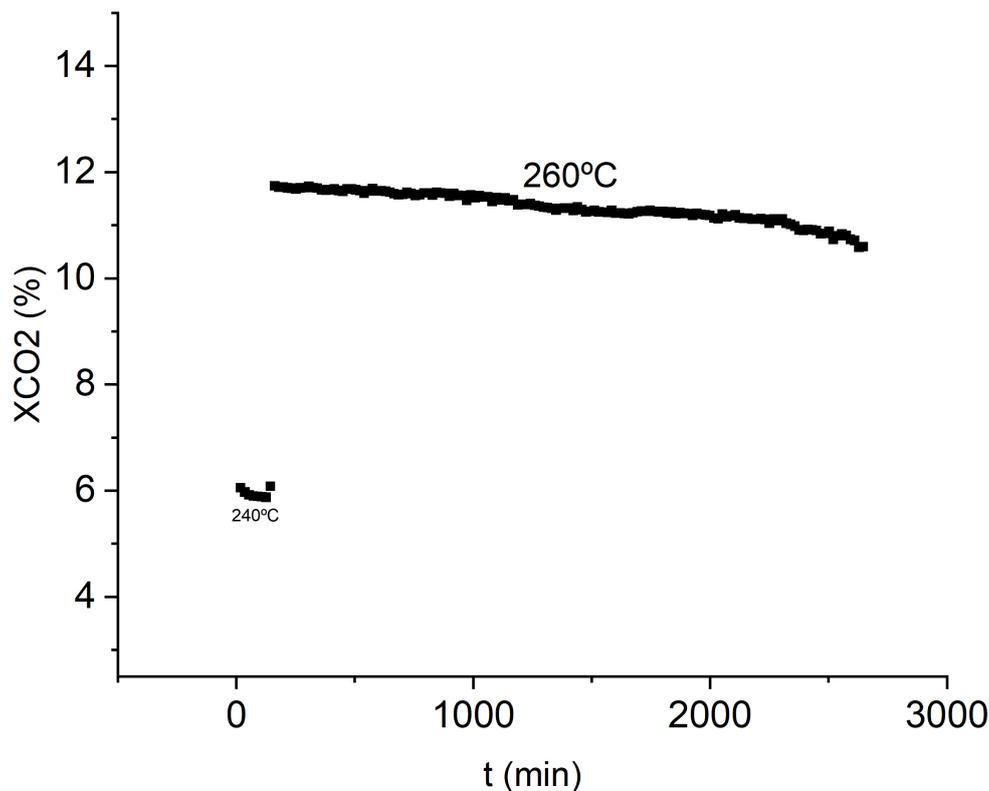
La incorporación de Ga parece alterar la estructura cristalina de los nanotubos de cobre, posiblemente cambiando la interacción entre Cu y Ga. El hecho de que los patrones difractométricos varíen con el contenido de Ga sugiere que hay una interacción estructural significativa entre los componentes, lo que podría explicar las diferencias en la actividad catalítica.



**Figura 5.19:** XRD de catalizadores NTCu-PS3IGa, NTCu-PS3IGa0.5 %, NTCu-PS3IGa5 % reducidos a 400°C) y después de reacción (WHSV= 30000  $\frac{ml}{g \cdot h}$ , CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> = 23:73:4, T = 220-280°C, P =10 bar).

La [figura 5.19](#) muestra el patrón de difracción de rayos X de las muestras antes y después de la reacción catalítica. En la mayoría de los casos se observó una disminución en la intensidad de los picos asociados a las fases de Cu, lo que indica la reducción de Cu durante la reacción. También es visible la formación de fases secundarias de óxido de Cu (CuO, Cu<sub>2</sub>O), lo que indica que se producen procesos redox durante la reacción. Además, las fases unidas a Ga (denotadas como  $\epsilon$ ) parecen ser estables durante la reacción, lo que puede deberse a la función promotora de Ga en la estabilización de las fases activas de Cu<sup>+</sup>.

Los resultados catalíticos de la [figura 5.13](#) sugieren que los catalizadores NTCu-PS3M y NT1/2Cu-PS3 son prometedores para aplicaciones donde se requiere una alta conversión de CO<sub>2</sub>, aunque su baja selectividad a metanol a temperaturas elevadas indica la formación de otros subproductos de interés como por ejemplo el CO.



**Figura 5.20:** Test de estabilidad de NTCu-PS3M.  $T=260^{\circ}C$ ,  $t=48\ h=2880\ min$ ,  $WHSV=30000\frac{ml}{g\cdot h}$ ,  $CO_2:H_2:N_2=23:73:4$ ,  $P=10\ bar$ .

Se llevó a cabo un exhaustivo estudio de estabilidad del material NTCu-PS3 con el propósito de evaluar su rendimiento a lo largo de un uso prolongado en la reacción de Reverse Water Gas Shift (RWGS) y determinar si el catalizador experimentaba desactivación significativa, lo que podría llevar a una reducción considerable en la conversión de  $CO_2$ . Los resultados obtenidos fueron muy alentadores: al inicio del ensayo, la conversión de  $CO_2$  fue del 11.74 %, mientras que al cabo de 48 horas de operación continua, esta disminuyó ligeramente a un 10.59 %. Esta reducción del 10 % en la actividad catalítica es considerada aceptable para este tipo de procesos, mostrando una notable estabilidad a lo largo del tiempo.

Lo más destacable del ensayo es que, a pesar de esta pequeña desactivación, el NTCu-PS3 logró mantener una selectividad superior al 94 % hacia la formación de CO durante todo el experimento, lo que es especialmente relevante dado que el ensayo se realizó a temperaturas relativamente bajas en comparación con las condiciones de operación típicas para la RWGS. Este comportamiento contrasta significativamente con los catalizadores reportados en la literatura, los cuales suelen mostrar una disminución tanto en conversión como en selectividad bajo condiciones similares, menor actividad catalítica (Ai et al., 2022), (Kiani et al., 2024), (Hadjiivanov & Vayssilov, 2002). Los sorprendentes resultados obtenidos sugieren que el catalizador NTCu-PS3 no solo es eficiente en la conversión de

CO<sub>2</sub> a CO, sino que además podría representar una solución viable y prometedora para aplicaciones industriales donde se requiera una alta eficiencia a bajas temperaturas y po tanto menor gasto energético, mejorando la sostenibilidad y los costos operativos del proceso.

### 5.3 Estudios de actividad

La energía de activación aparente ( $E_{app}$ ) de cada material para la reacción, empleando la ecuación de Arrhenius linealizada (sección B.) para obtener así a partir de valores experimentales los parámetros que componen esta ecuación.

Tras su obtención, se plantea la figura figura 5.21 que se compone de la energía de activación para cada catalizador en la reacción de estudio. Curiosamente así que el material con la energía de activación más baja es el catalizador más activo. En el caso del metanol, el más activo es el NTCu-PS3IGa5 % el cual tiene una energía de activación aparente de 11.603 *kJ/mol* y para CO es el NTGa-Cu-PS3 seguido muy cerca del NTCu-PS3 teniendo 75.417 y 78.63 *kJ/mol* respectivamente.

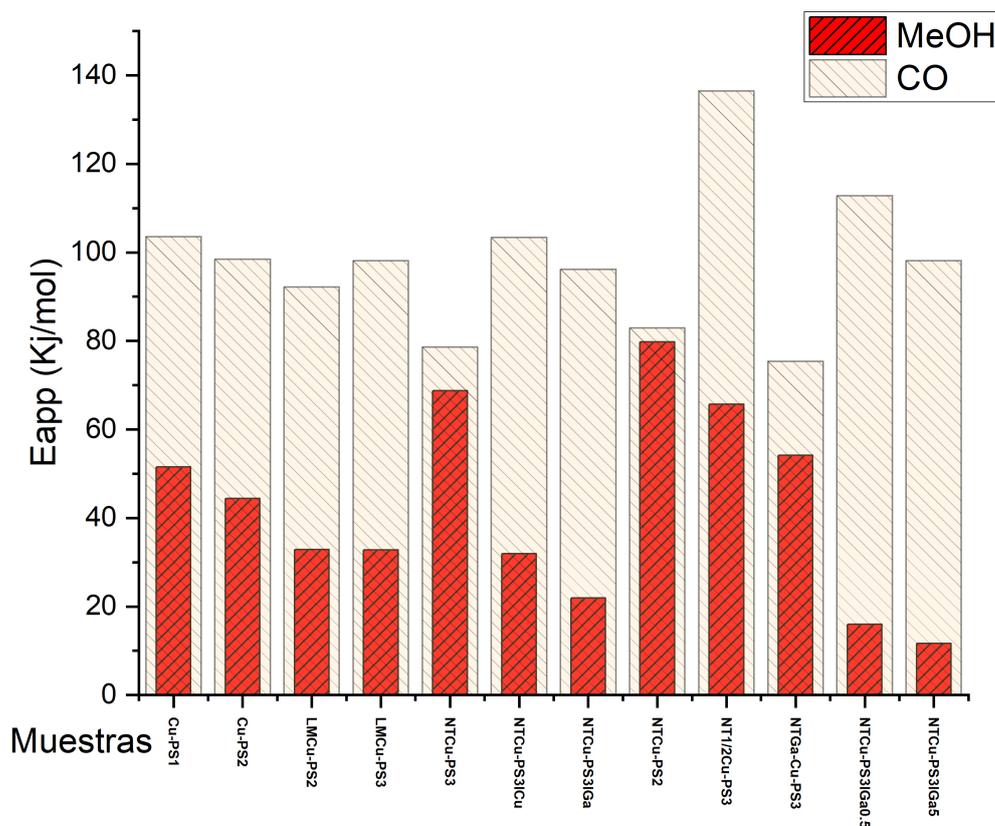


Figura 5.21: Energías de activación aparente para metanol y CO por material.

## 6 Conclusiones

El desarrollo de diferentes catalizadores para la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  a metanol muestra importantes variaciones morfológicas dependiendo de las condiciones de síntesis, afectando directamente la dispersión y el tamaño de las nanopartículas de cobre en el material probado. Aunque algunas muestras contenían nanopartículas bien distribuidas, otras mostraron aglomeración, lo que indica la necesidad de optimizar las condiciones de síntesis. Este comportamiento morfológico es importante para comprender cómo mejorar las propiedades catalíticas de los silicatos de cobre en capas, materiales con un gran potencial para convertir  $\text{CO}_2$  en productos valiosos como el metanol.

El análisis de composición elemental realizado por ICP confirma que los materiales sintetizados son filosilicatos de cobre con una proporción de cobre y silicio correspondiente a la proporción de estos materiales. Además, la cantidad de galio detectada varió según el método de inserción utilizado, mostrando que este promotor puede incorporarse en mayores proporciones cuando se emplean métodos específicos de síntesis, lo que puede mejorar las propiedades catalíticas.

El estudio de espectroscopia infrarroja de adsorción de CO reveló que las especies de cobre presentes en la superficie de los materiales eran principalmente  $\text{Cu}^+$  debido a su posición de adsorción de CO, siendo las interacciones  $\text{Cu}^+$  más débiles que las que se observaron en el sitio del cobre metálico ( $\text{Cu}^0$ ). La coexistencia de diferentes picos en el espectro indica la presencia de diferentes centros activos en la superficie del catalizador, lo que lleva a una heterogeneidad de los centros activos tanto en el cobre metálico como en las partículas de cobre oxidadas.

El análisis de los catalizadores mediante XPS (espectroscopia fotoelectrónica de rayos X) permitió cuantificar diferentes grados de oxidación del cobre en muestras antes y después de la reducción. Después de la reducción, se observó un aumento significativo en el contenido de  $\text{Cu}^+$ , lo que indica la activación de los catalizadores en condiciones reductoras. Por otro lado, el galio permanece en la superficie incluso después de la reducción, lo que hace que este elemento desempeña un papel importante en la mejora de la actividad catalítica.

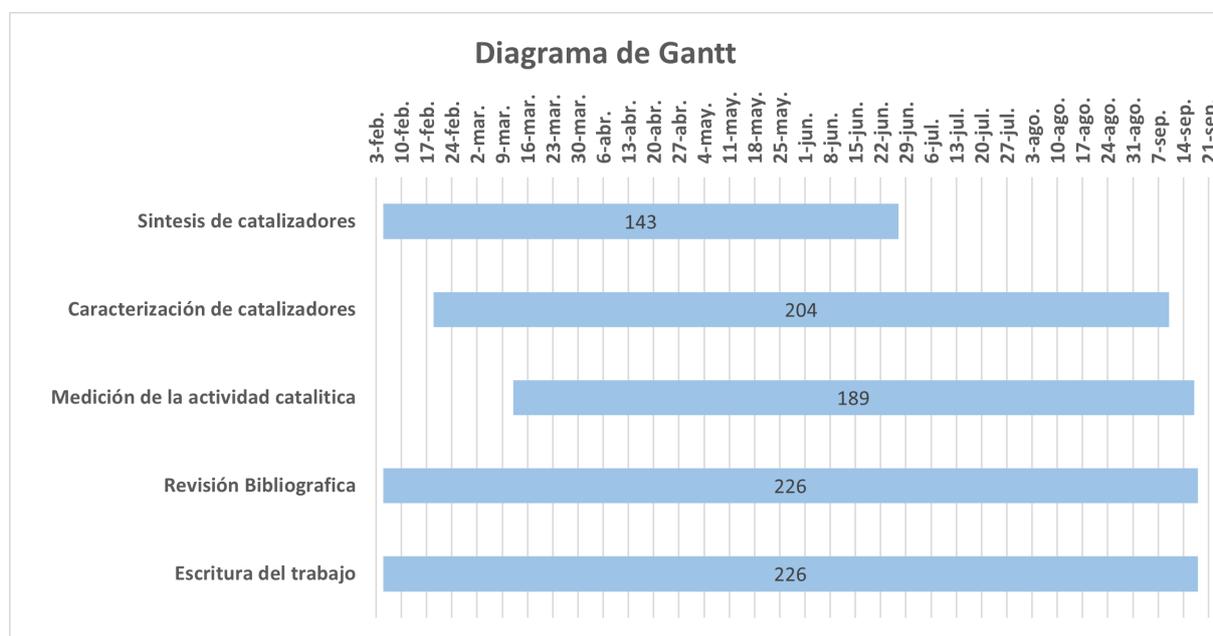
El material NTCu-PS3 mostró una conversión del 15 % a  $280^\circ\text{C}$ , lo que lo convierte en uno de los catalizadores más prometedores. Sin embargo, la selectividad del metanol disminuye

al aumentar la temperatura, favoreciéndose la RWGS lo cual se puede asociar a sus centros de  $\text{Cu}^{+\sigma}$  vistos en IR-CO cuya interacción con el CO es débil. Se realizó un estudio de estabilidad sobre el material NTCu-PS3, el cual demostró que el catalizador mantiene estable la capacidad de conversión de  $\text{CO}_2$  después de un uso prolongado con una pérdida de actividad mínima al final de la prueba. Esto muestra que los catalizadores desarrollados no sólo son activos en la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  sino que también son estables durante largos períodos de uso, lo cual es importante para sus posibles aplicaciones.

Las estructuras nanotubulares (NT) demostraron ser superiores en comparación con otras morfologías, especialmente cuando se utilizó una impregnación posterior con cobre (Cu), lo que mejoró su rendimiento.

Los catalizadores dopados con galio mostraron una mejora significativa, especialmente el catalizador de galio impregnado al 0,5%, que mostró una mayor conversión de  $\text{CO}_2$  y una buena selectividad al metanol. Por lo que se puede afirmar que el galio (Ga) actúa como un promotor eficaz, destacándose este catalizador impregnado con Ga como el más eficiente por alcanzar el mayor rendimiento a  $260^\circ\text{C}$ . De acuerdo con los análisis XPS, se observó una disminución en el contenido de Cu después de la reducción, lo que sugiere una posible interacción Cu-Ga o una segregación del galio sobre la superficie del Cu, aunque con las técnicas actuales aún no se puede concluir con certeza. Sin embargo, el catalizador con mayor contenido de galio (5%) no mostró el mismo comportamiento, lo que puede explicarse por la saturación de galio en la superficie, que reduce el número de sitios activos de cobre.

# 7 Carta Gantt



# Bibliografía

- Ai, X., Xie, H., Chen, S., Zhang, G., Xu, B., & Zhou, G. (2022). Highly dispersed mesoporous Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for RWGS reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(33), 14884-14895 (vid. pág. 39).
- Aronniemi, M., Sainio, J., & Lahtinen, J. (2007). Aspects of using the factor analysis for XPS data interpretation. *Surface science*, 601(2), 479-489 (vid. págs. 27, 28).
- Bagus, P. S., Ilton, E. S., & Nelin, C. J. (2013). The interpretation of XPS spectra: Insights into materials properties. *Surface Science Reports*, 68(2), 273-304 (vid. págs. 27, 28).
- Bian, Z., & Kawi, S. (2020). Preparation, characterization and catalytic application of phyllosilicate: A review. *Catalysis Today*, 339, 3-23 (vid. pág. 19).
- Chen, T.-Y., Cao, C., Chen, T.-B., Ding, X., Huang, H., Shen, L., & Han, Y.-F. (2019). Unraveling highly tunable selectivity in CO<sub>2</sub> hydrogenation over bimetallic In-Zr oxide catalysts. *Acs Catalysis*, 9(9), 8785-8797 (vid. pág. 4).
- Congress, G. C. (2015). *Geely announces 'blue Geely Initiative' for all its future internal combustion engine (ICE) vehicles to be hybrids, PHEVs or EVs; \$90B RMB in investment in green tech over next 10 years.* <https://www.greencarcongress.com/2015/07/20150708-geely.html> (vid. pág. 2).
- Cored, J., Mazarío, J., Cerdá-Moreno, C., Lustemberg, P. G., Ganduglia-Pirovano, M. V., Domine, M. E., & Concepción, P. (2022). Enhanced Methanol Production over Non-promoted Cu-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Materials with Ex-solved 2 nm Cu Particles: Insights from an Operando Spectroscopic Study. *ACS Catalysis*, 12(7), 3845-3857 (vid. págs. 4, 5).
- Cortés-Reyes, M., Azaoum, I., Molina-Ramírez, S., Herrera, C., Larrubia, M. A., & Alemany, L. J. (2021). NiGa Unsupported Catalyst for CO<sub>2</sub> Hydrogenation at Atmospheric Pressure. Tentative Reaction Pathways. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(51), 18891-18899 (vid. pág. 4).

- de Estándares y Tecnología (NIST), I. N. (n.d.). NIST [<https://www.nist.gov/>]. (Vid. pág. 14).
- Dong, X., Li, F., Zhao, N., Xiao, F., Wang, J., & Tan, Y. (2016). CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared by precipitation-reduction method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 191, 8-17 (vid. pág. 4).
- Fernández-Villanueva, E., Lustemberg, P. G., Zhao, M., Soriano Rodriguez, J., Concepción, P., & Ganduglia-Pirovano, M. V. (2024). Water and Cu+ Synergy in Selective CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol over Cu-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 146(3), 2024-2032 (vid. págs. 4, 5).
- Fornero, E. L. (2014). Análisis del desempeño (actividad y selectividad) de catalizadores para la producción de combustibles líquidos por reciclado de CO<sub>2</sub> (vid. pág. 4).
- García Baldoví, H. (2014). Generación fotocatalítica de hidrógeno a partir de mezclas agua/metanol usando como sensibilizador grafenos halogenados (vid. pág. 2).
- Hadjiivanov, K. I., & Vayssilov, G. N. (2002). Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule (vid. págs. 25, 39).
- Jangam, A., Hongmanorom, P., Hui Wai, M., Jeffry Poerjoto, A., Xi, S., Borgna, A., & Kawi, S. (2021). CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol over Partially Reduced Cu-SiO<sub>2</sub>P Catalysts: The Crucial Role of Hydroxyls for Methanol Selectivity. *ACS Applied Energy Materials*, 4(11), 12149-12162 (vid. pág. 5).
- Kanai, Y., Watanabe, T., Fujitani, T., Uchijima, T., & Nakamura, J. (1996). The synergy between Cu and ZnO in methanol synthesis catalysts. *Catalysis letters*, 38, 157-163 (vid. pág. 4).
- Kiani, M. R., Kamandi, R., Nozarian, K., & Rahimpour, M. R. (2024). Introducing a novel catalyst for efficient conversion of CO<sub>2</sub> into syngas through reverse-water-gas-shift (RWGS) reactions based on highly mesoporous structures MCM-41: Influence of the Fe incorporation. *Energy Conversion and Management*, 304, 118247 (vid. pág. 39).
- Martín, O., Martín, A. J., Mondelli, C., Mitchell, S., Segawa, T. F., Hauert, R., & Pérez-Ramírez, J. (2016). Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Angewandte Chemie*, 128(21), 6369-6373 (vid. pág. 4).
- MMSA Global Methanol Supply and Demand Balance. (2023). (Vid. pág. 2).
- Nakamura, J., Nakamura, I., Uchijima, T., Kanai, Y., Watanabe, T., Saito, M., & Fujitani, T. (1996). A surface science investigation of methanol synthesis over a Zn-deposited polycrystalline Cu surface. *Journal of Catalysis*, 160(1), 65-75 (vid. pág. 4).

- Nakamura, J., Uchijima, T., Kanai, Y., & Fujitani, T. (1996). The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts. *Catalysis Today*, *28*(3), 223-230 (vid. pág. 4).
- Phongprueksathat, N., Ting, K. W., Mine, S., Jing, Y., Toyoshima, R., Kondoh, H., & Urakawa, A. (2023). Bifunctionality of Re Supported on TiO<sub>2</sub> in Driving Methanol Formation in Low-Temperature CO<sub>2</sub> Hydrogenation. *ACS catalysis*, *13*(16), 10734-10750 (vid. pág. 4).
- Quiñones, M. F. S., & Ron, A. R. (2023). Producción de metanol a pequeña escala a partir de gas natural. *ENERLAC. Revista de energía de Latinoamérica y el Caribe*, *7*(2) (vid. pág. 3).
- Saito, M., Fujitani, T., Takeuchi, M., & Watanabe, T. (1996). Development of copper/zinc oxide-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen. *Applied Catalysis A: General*, *138*(2), 311-318 (vid. pág. 4).
- Singh, J. A., Cao, A., Schumann, J., Wang, T., Nørskov, J. K., Abild-Pedersen, F., & Bent, S. F. (2018). Theoretical and Experimental Studies of CoGa Catalysts for the Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol. *Catalysis Letters*, *148*, 3583-3591 (vid. pág. 4).
- Toyir, J., de la Piscina, P. R., Fierro, J. L. G., & Homs, N. (2001). Highly effective conversion of CO<sub>2</sub> to methanol over supported and promoted copper-based catalysts: influence of support and promoter. *Applied Catalysis B: Environmental*, *29*(3), 207-215 (vid. pág. 4).
- Vergara, T., Gómez, D., de Oliveira Campos, B. L., Delgado, K. H., Concepción, P., Jiménez, R., & Karelovic, A. (2023). Combined role of Ce promotion and TiO<sub>2</sub> support improves CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol on Cu catalysts: Interplay between structure and kinetics. *Journal of Catalysis*, *426*, 200-213 (vid. págs. 4, 5).
- Vu, T. T. N., Desgagnés, A., Fongarland, P., & Iliuta, M. C. (2022). Development of highly efficient Cu-based catalyst derived from a metallurgical waste for the reverse water-gas shift reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, *47*(90), 38170-38184 (vid. pág. 4).
- Wang, X., Zhuang, J., Chen, J., Zhou, K., & Li, Y. (2004). Thermally stable silicate nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition*, *43*(15), 2017-2020 (vid. pág. 11).
- Wang, Z. Q., Xu, Z. N., Peng, S. Y., Zhang, M. J., Lu, G., Chen, Q. S., & Guo, G. C. (2015). High-performance and long-lived Cu/SiO<sub>2</sub> nanocatalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation. *ACS Catalysis*, *5*(7), 4255-4259 (vid. pág. 4).
- Yue, H., Zhao, Y., Zhao, S., Wang, B., Ma, X., & Gong, J. (2013). A copper-phyllsilicate core-sheath nanoreactor for carbon-oxygen hydrogenolysis reactions. *Nature communications*, *4*(1), 2339 (vid. pág. 11).

- Zamora Blanco, S. (2017). *TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE METANOL SOBRE CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS MIXTOS METÁLICOS* [Tesis doctoral, Universitat Politècnica de València]. (Vid. pág. 5).
- Zhang, J., Ding, G., Jin, Y., Wei, L., Li, X., Wang, D., Zhu, Y., & Li, Y. (2023). Stabilizing the interfacial Cu<sup>0</sup>-Cu<sup>+</sup> dual sites toward furfural hydrodeoxygenation to 2-methylfuran via fabricating nest-like copper phyllosilicate precursor. *Fuel*, 337, 127212 (vid. págs. 6, 11).
- Zhao, D., Han, S., & Kondratenko, E. V. (2023). CO<sub>2</sub> Hydrogenation to CH<sub>3</sub>OH over Cu-Based Catalysts: Primary and Side Reactions. *ChemCatChem*, 15(20), e202300679 (vid. págs. 3-5).
- Zhong, J., Yang, X., Wu, Z., Liang, B., Huang, Y., & Zhang, T. (2020). State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Chemical Society Reviews*, 49(5), 1385-1413 (vid. págs. 4, 6).
- Zimmerli, N. K., Rochlitz, L., Checchia, S., Müller, C. R., Copéret, C., & Abdala, P. M. (2024). Structure and role of a Ga-promoter in Ni-based catalysts for the selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol. *JACS Au*, 4(1), 237-252 (vid. pág. 5).
- Zuo, J., Chen, K., Zheng, J., Ye, L., & Yuan, Y. (2021). Enhanced CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over La oxide-modified Cu nanoparticles socketed on Cu phyllosilicate nanotubes. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 52, 101699 (vid. págs. 6, 11).

# Anexos



## A. Adsorción y desorción de CO medido con IR-CO

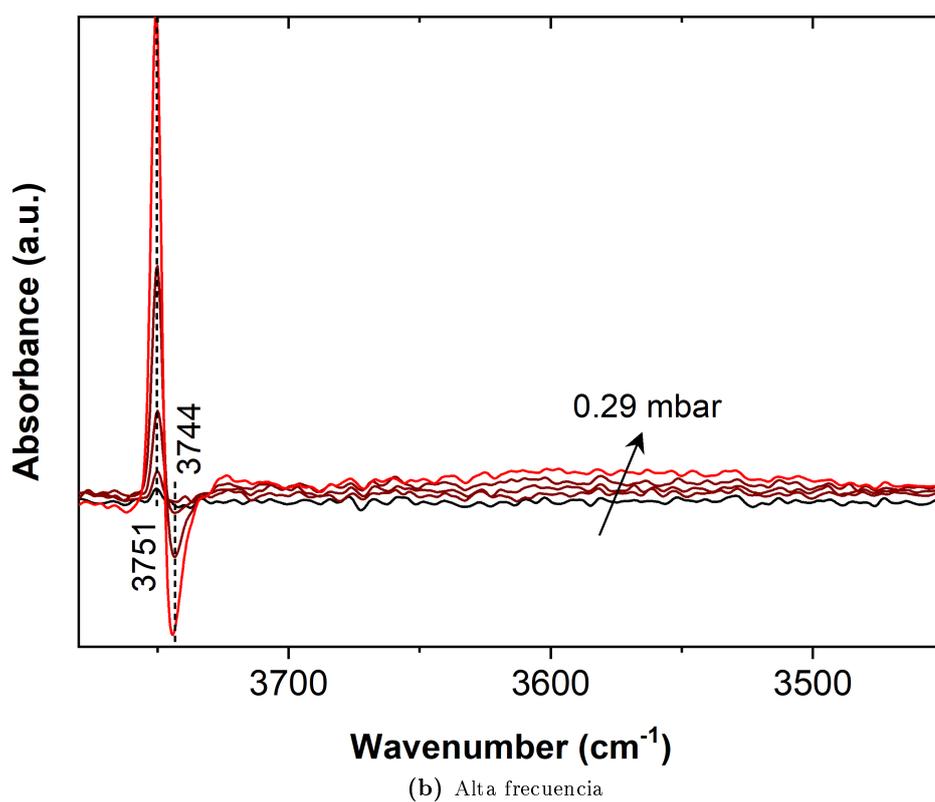
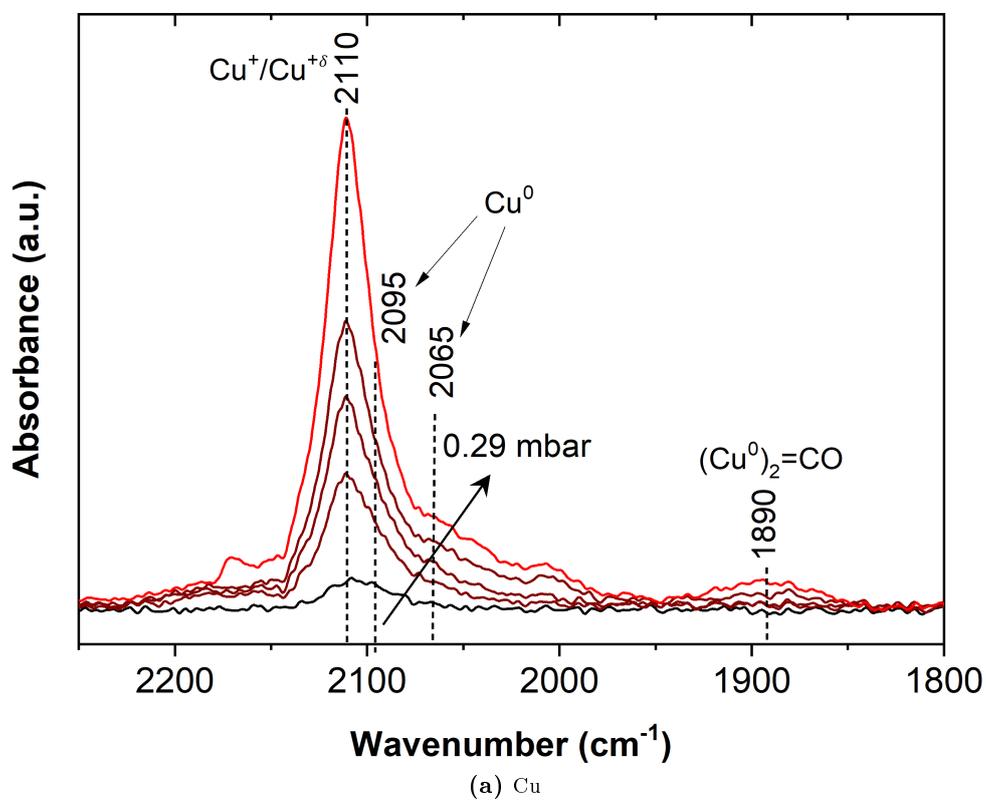


Figura A.1: Adsorción de CO durante IR-CO en NTCu-PS3.

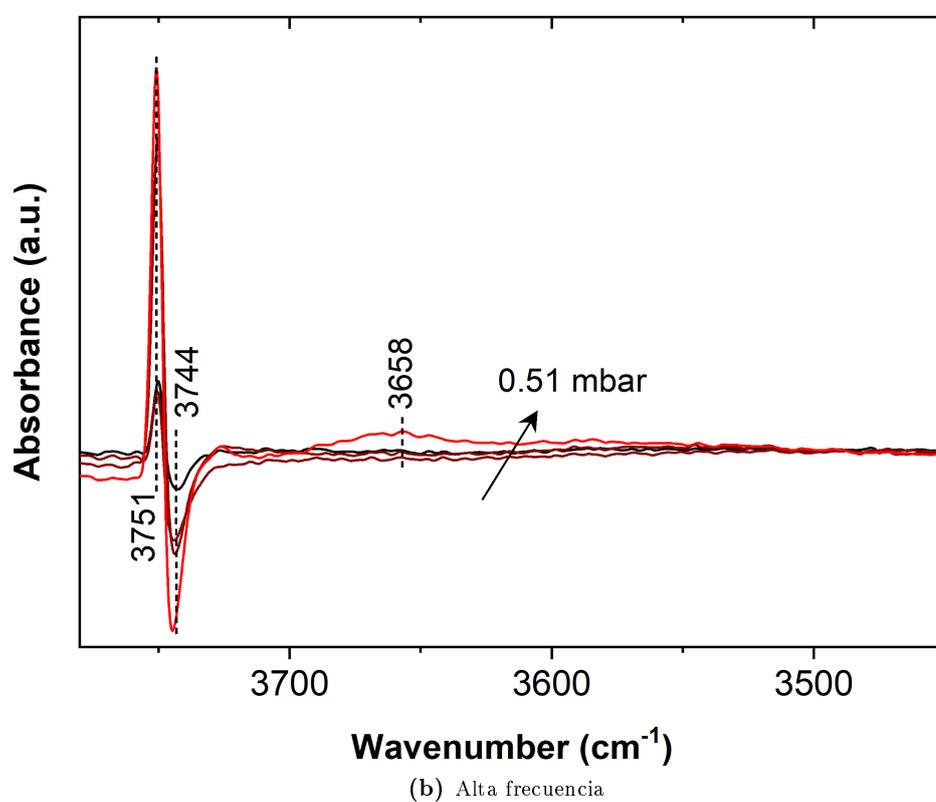
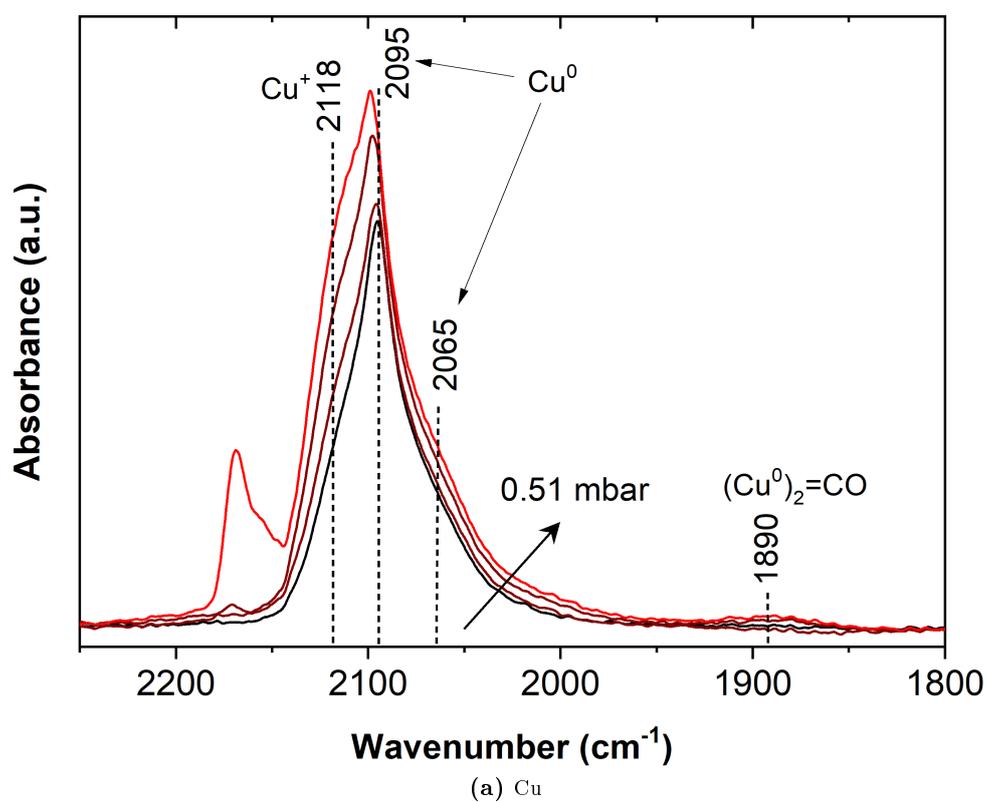


Figura A.2: Adsorción de CO durante IR-CO en NTGa-Cu-PS3.

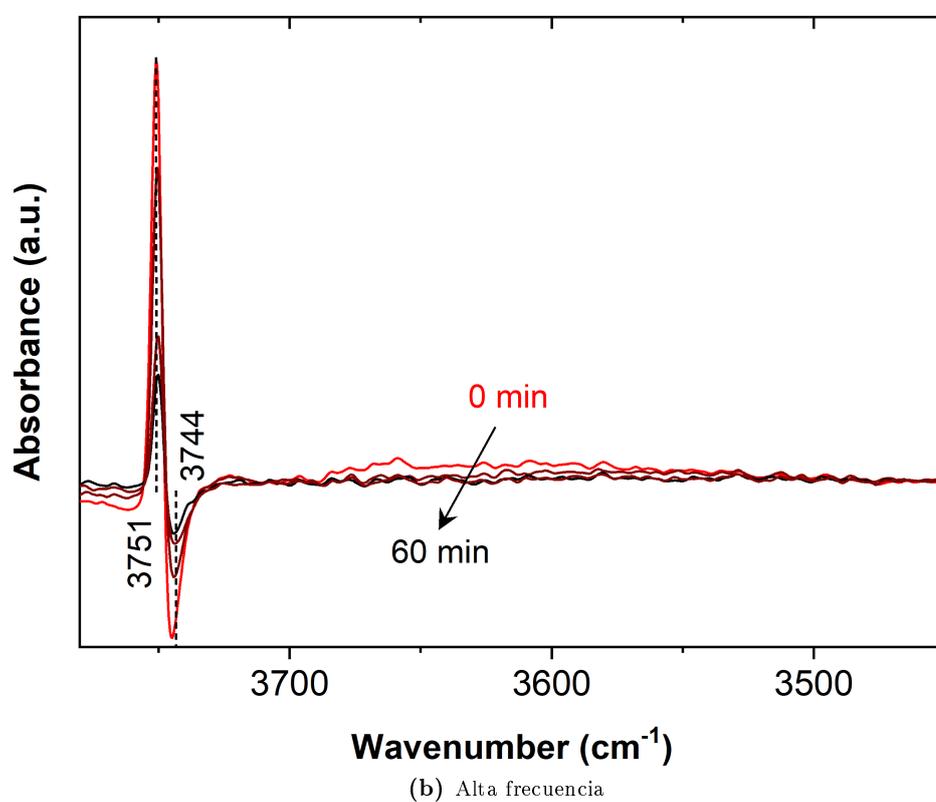
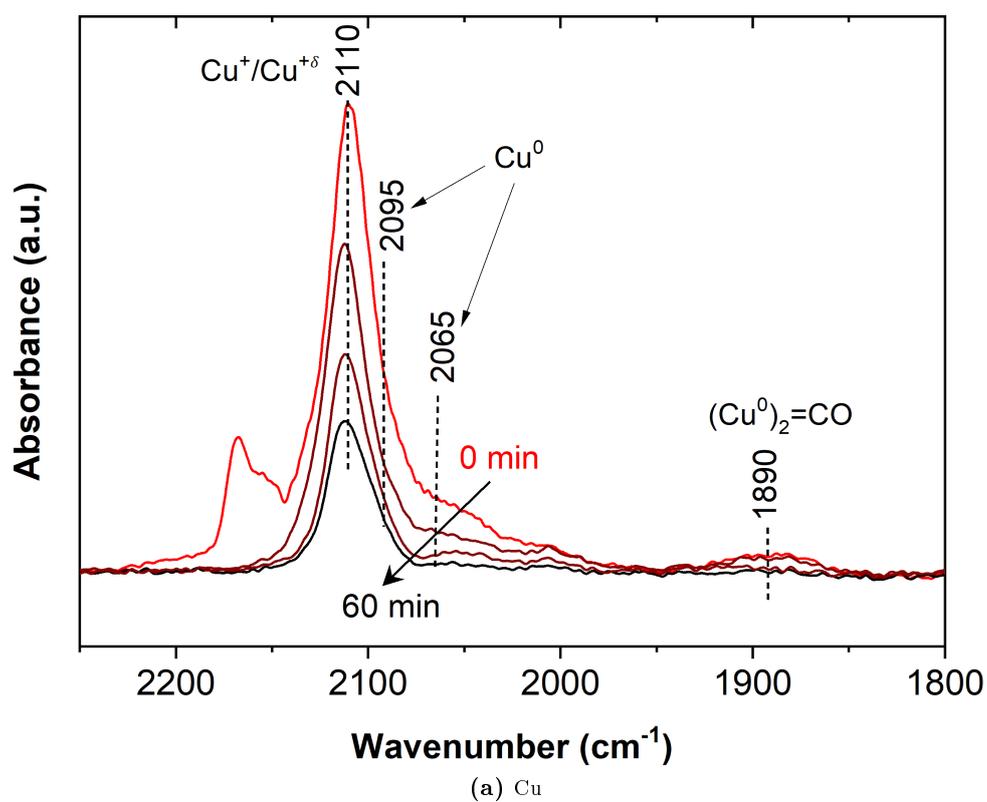


Figura A.3: Desorción de CO durante IR-CO en NTCu-PS3.

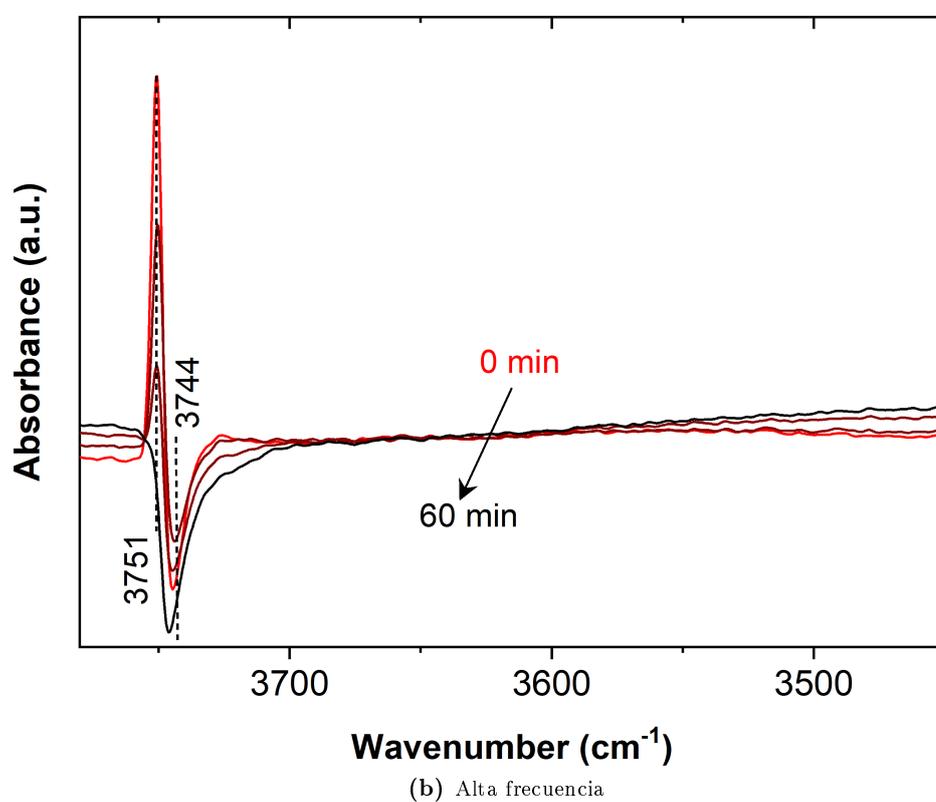
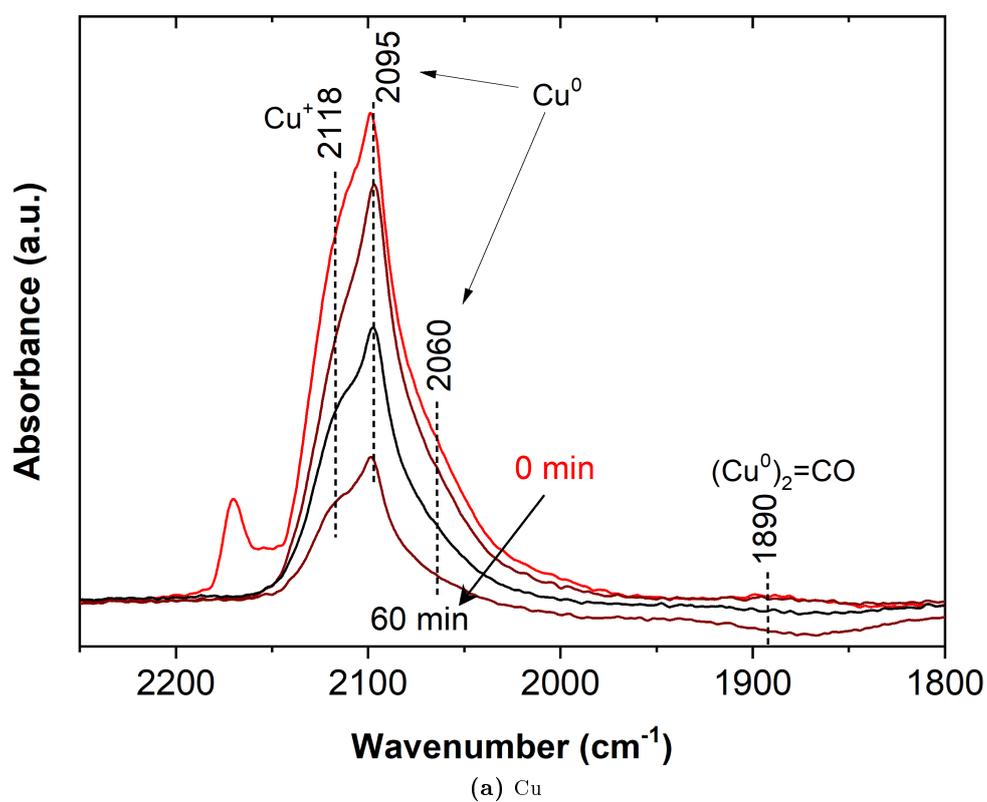
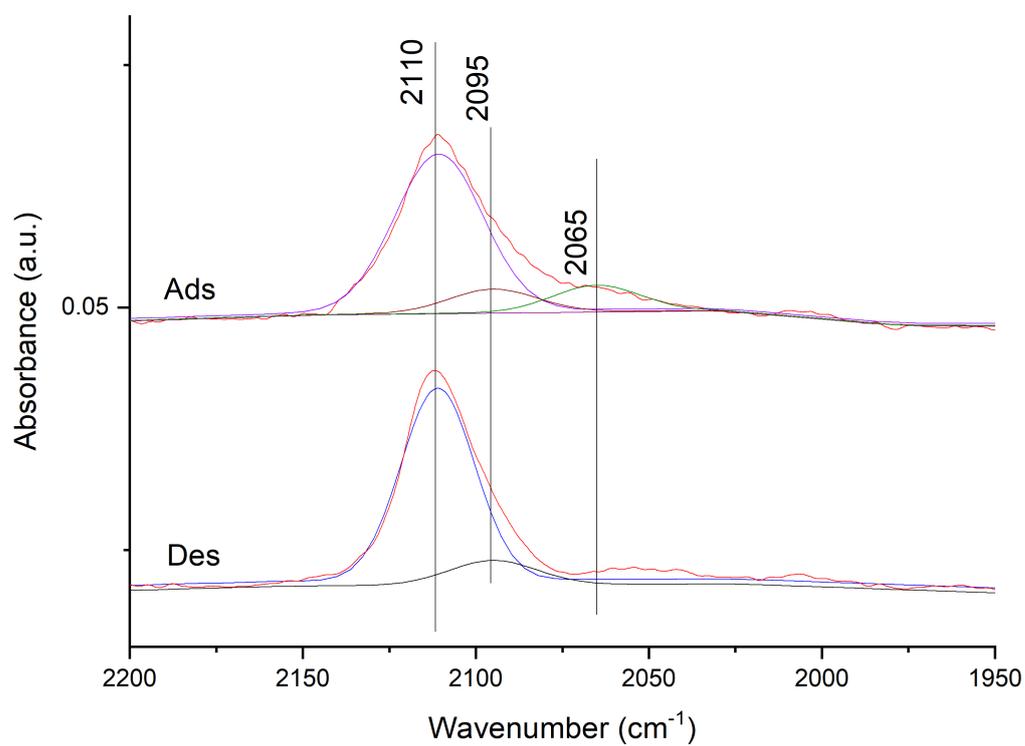
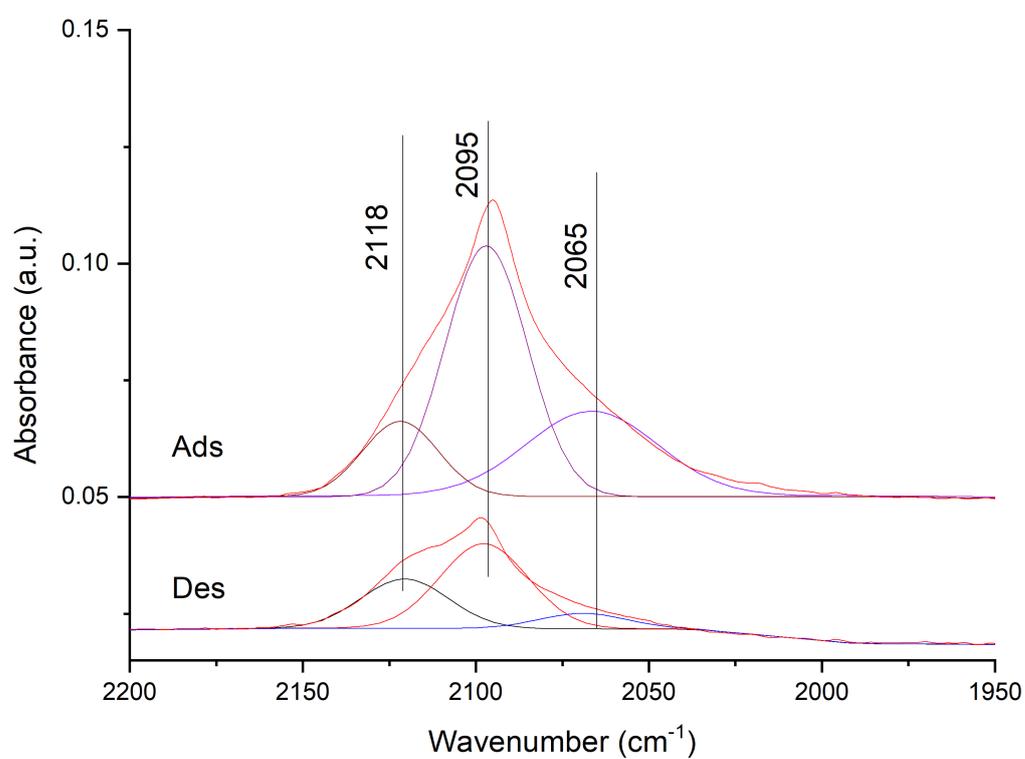


Figura A.4: Desorción de CO durante IR-CO en NTGa-Cu-PS3.



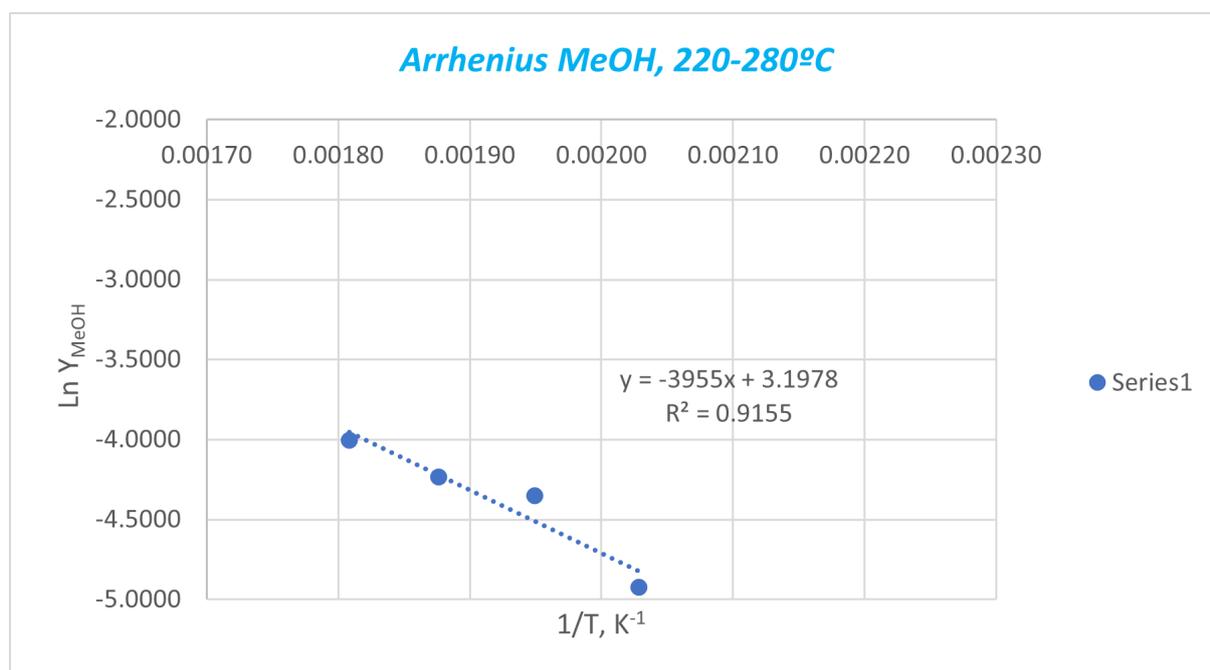
(a) NTCu-PS3



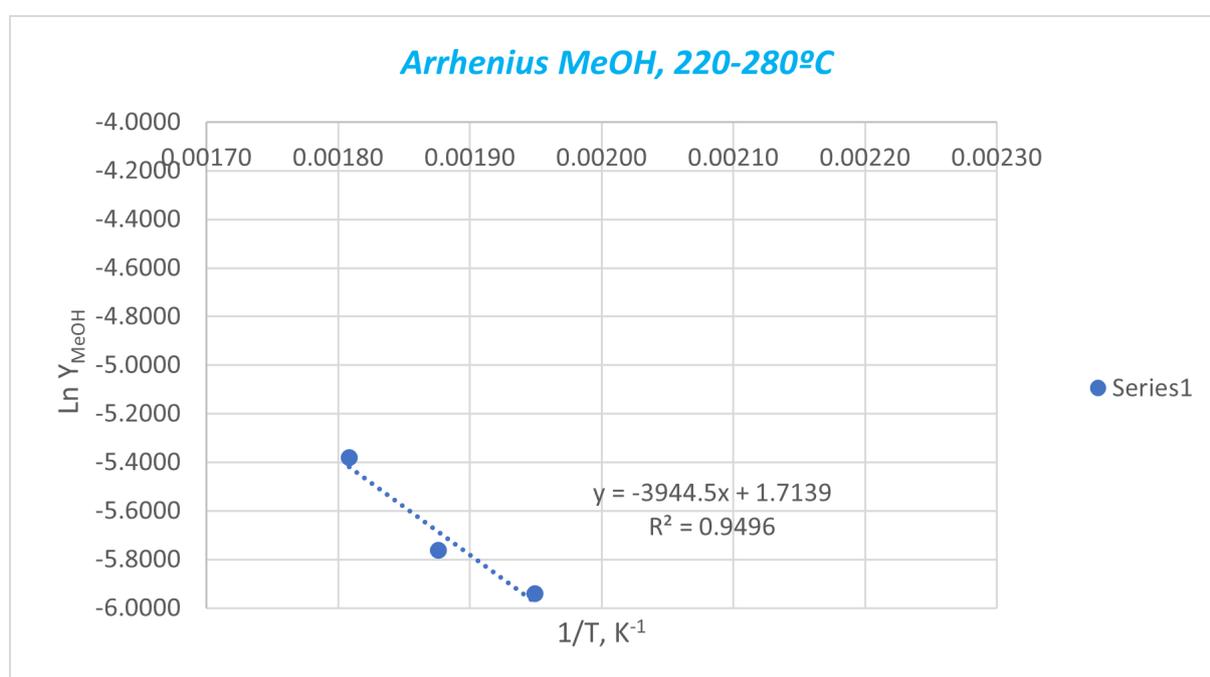
(b) NTGa-Cu-PS3

**Figura A.5:** Deconvolución de CO durante IR-CO en NTGa-Cu-PS3.

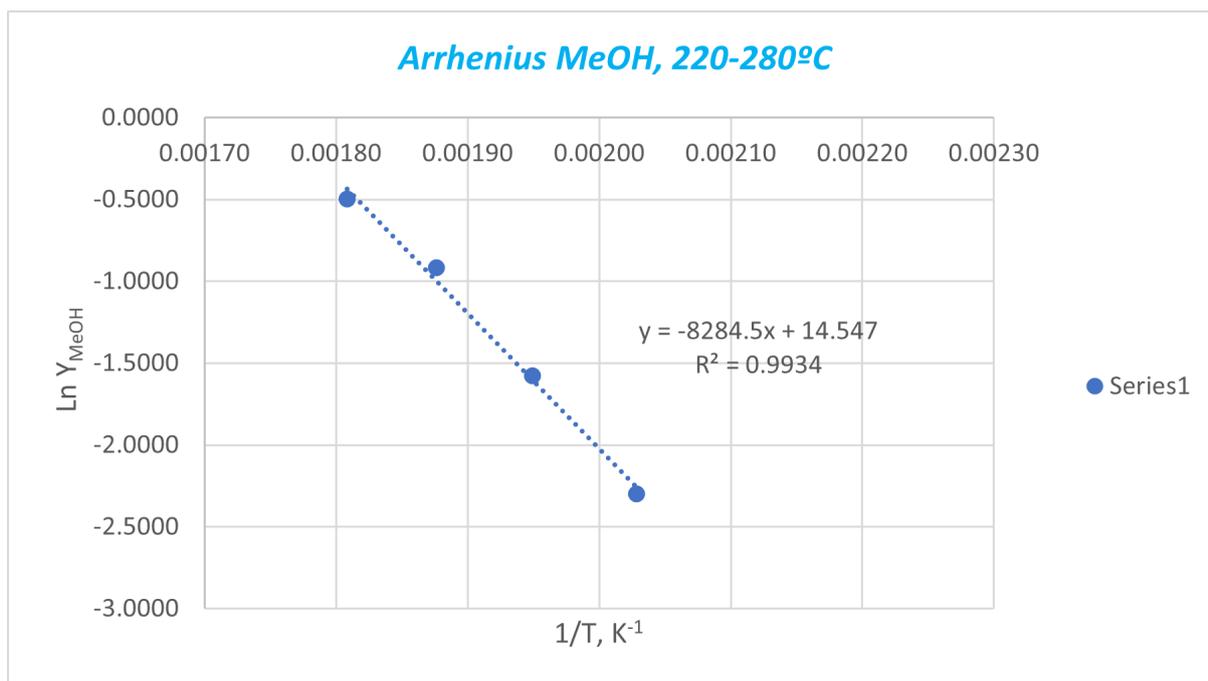
## B. Gráficos de Arrhenius



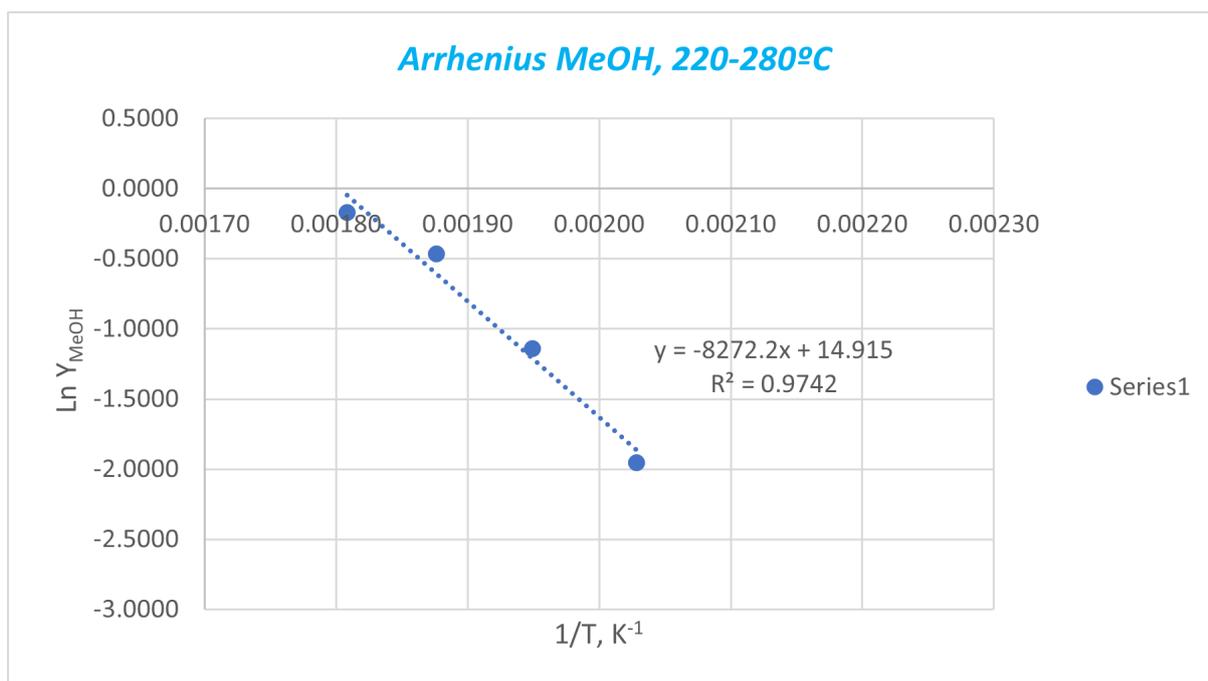
**Figura B.6:** Gráfico de Arrhenius linealizado de LMCu-PS2 para MeOH.



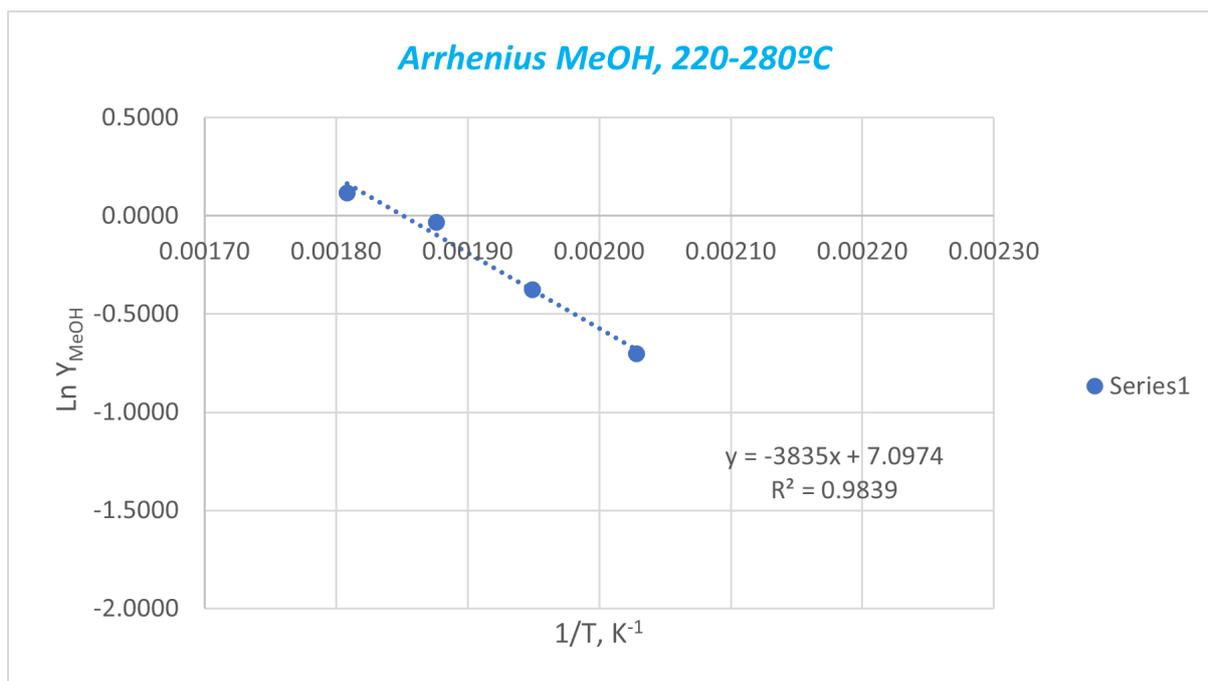
**Figura B.7:** Gráfico de Arrhenius linealizado de LMCu-PS3 para MeOH.



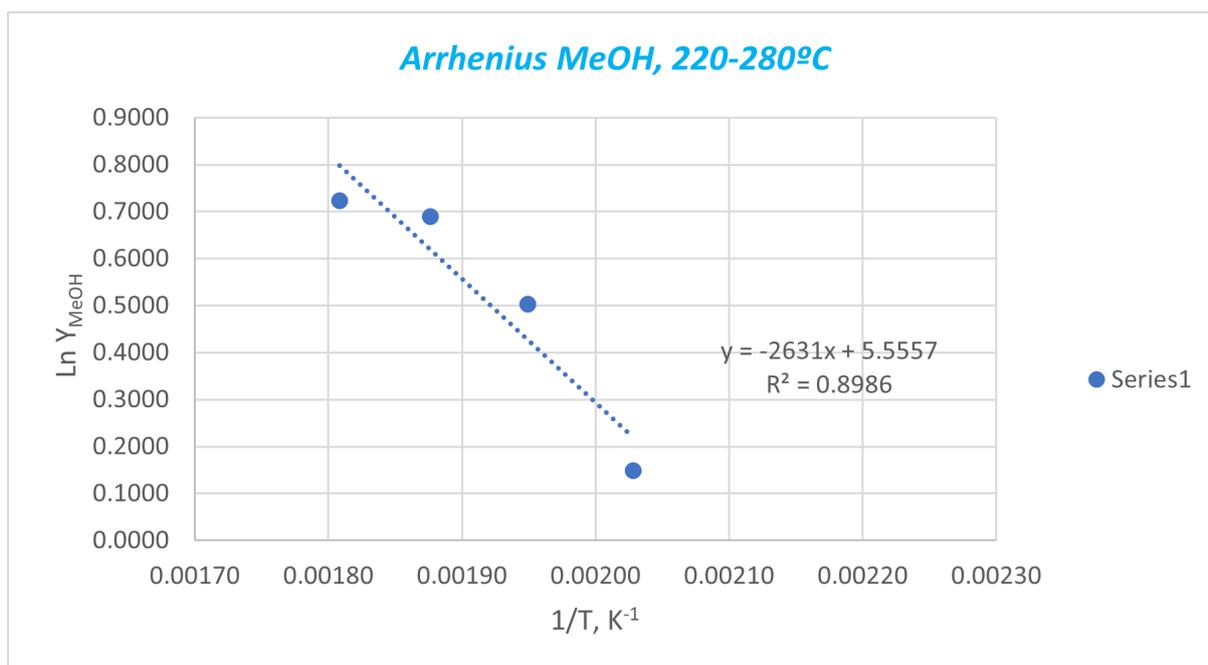
**Figura B.8:** Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS3A para MeOH.



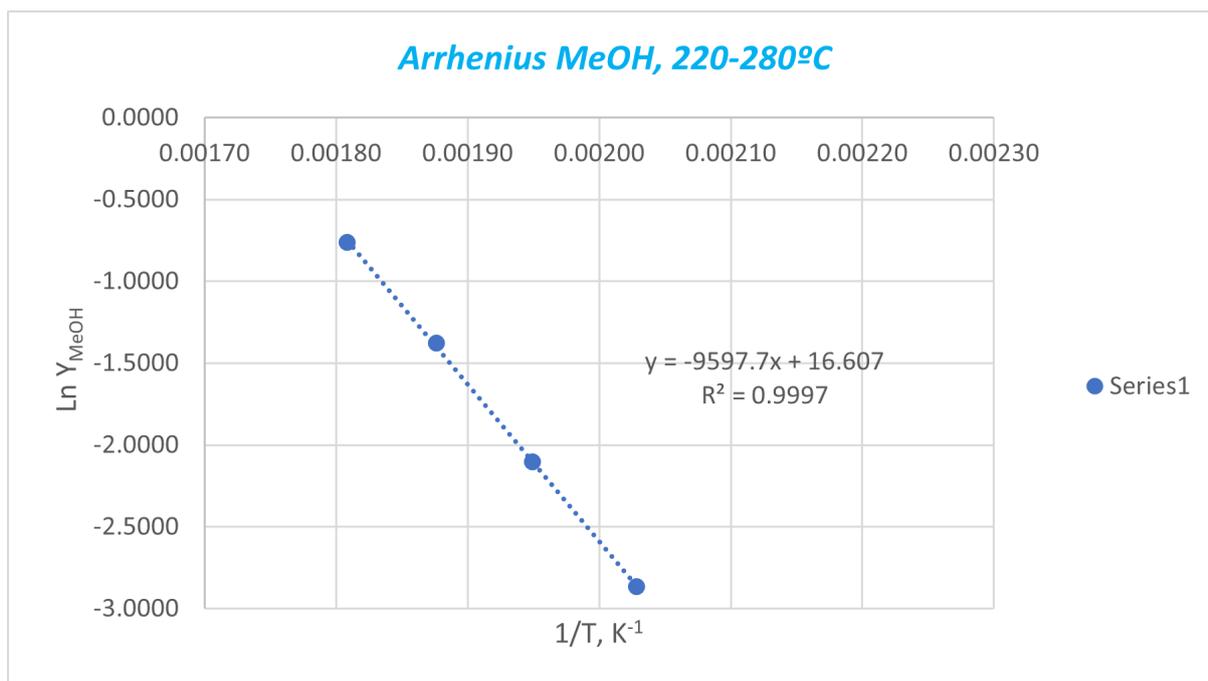
**Figura B.9:** Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS3M para MeOH.



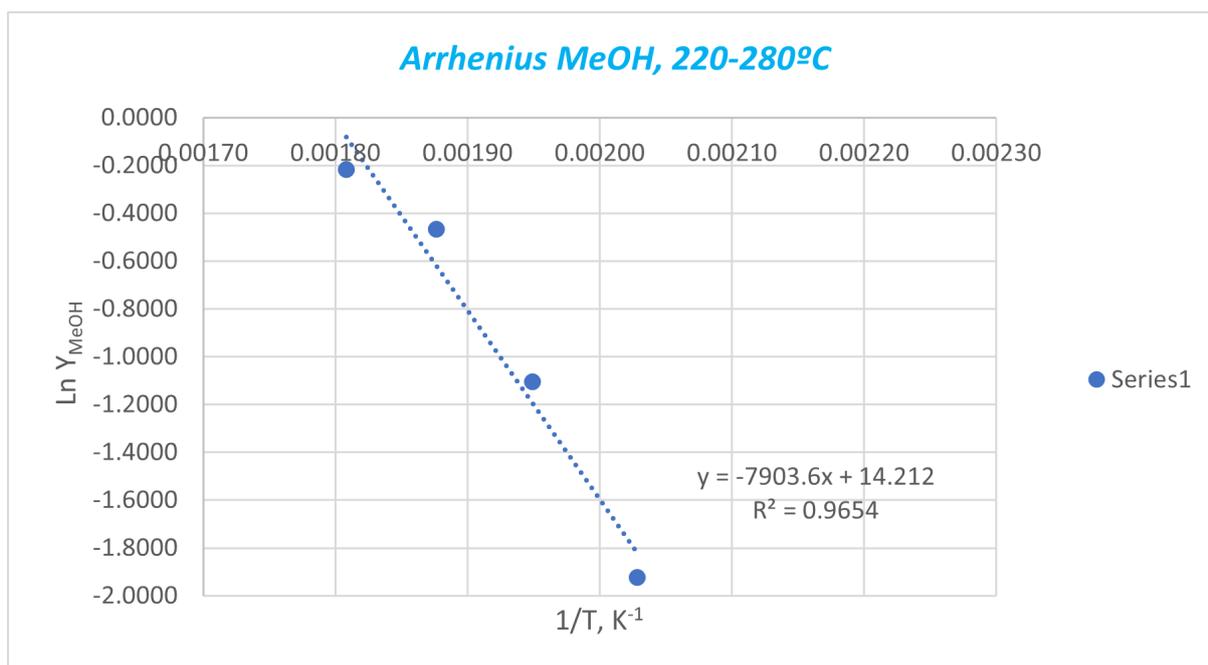
**Figura B.10:** Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS3ICu para MeOH.



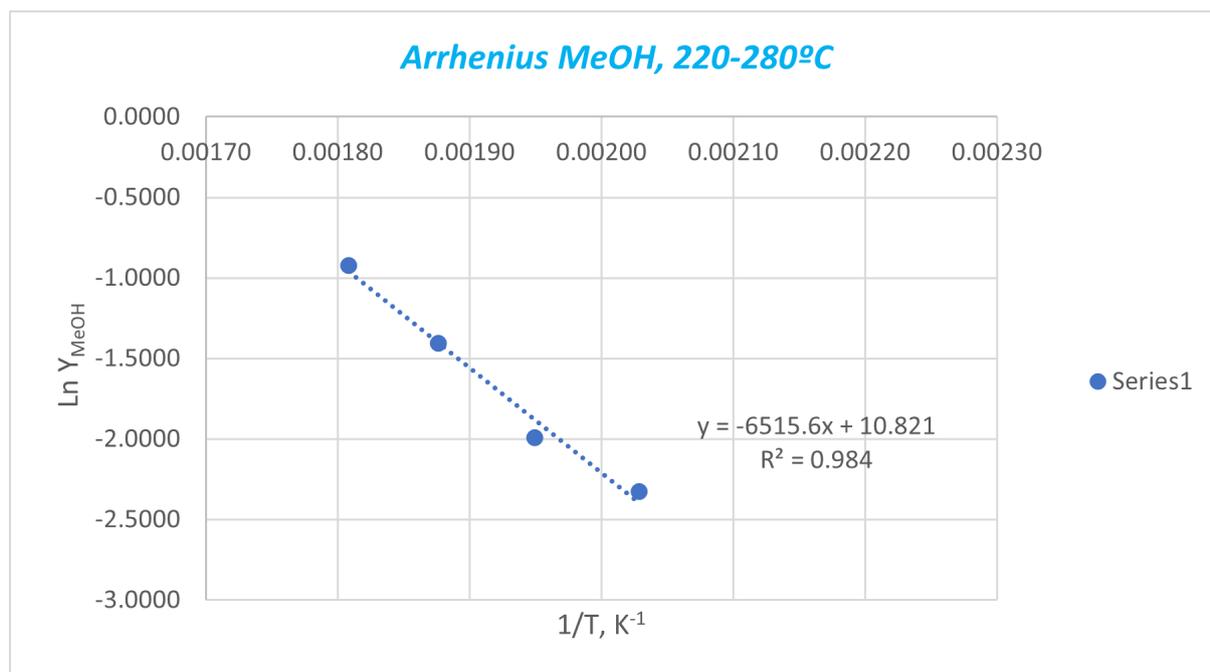
**Figura B.11:** Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS3IGa para MeOH.



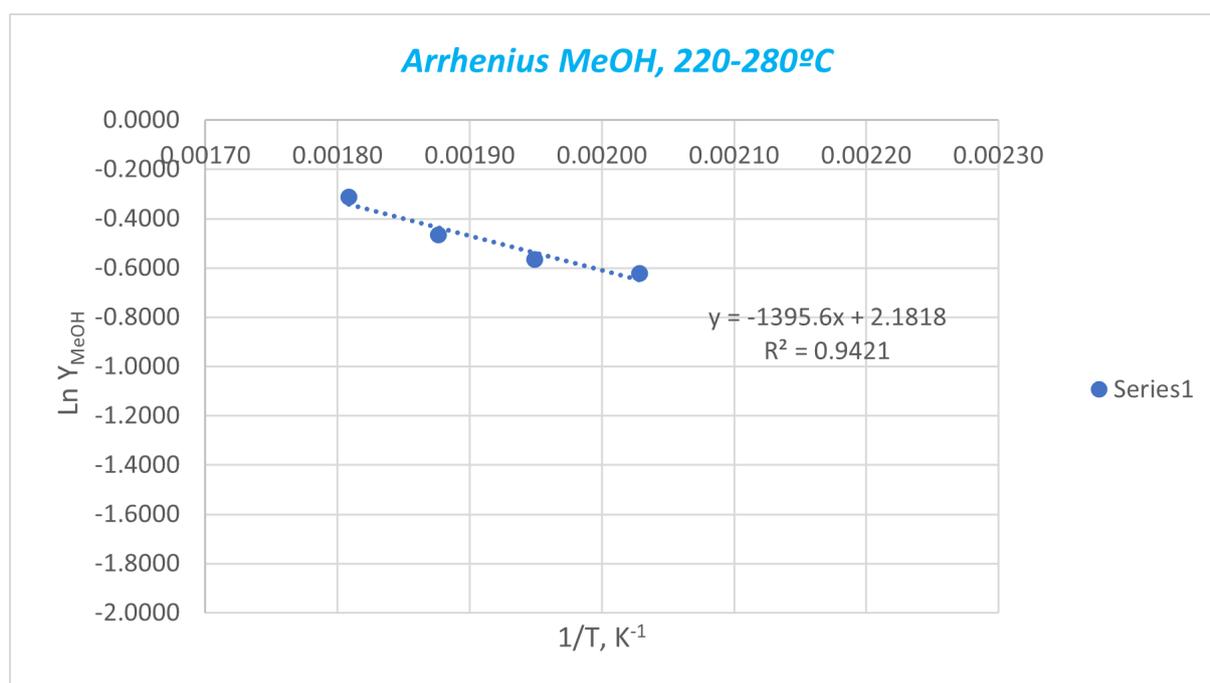
**Figura B.12:** Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS2 para MeOH.



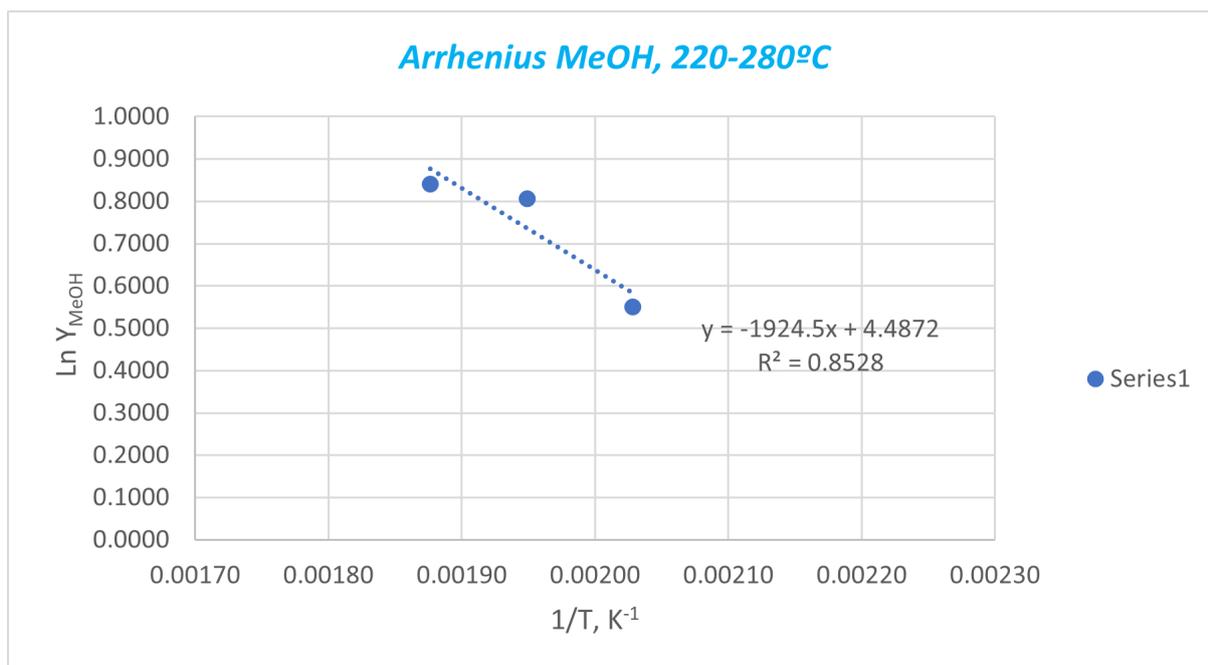
**Figura B.13:** Gráfico de Arrhenius linealizado de NT1/2Cu-PS3 para MeOH.



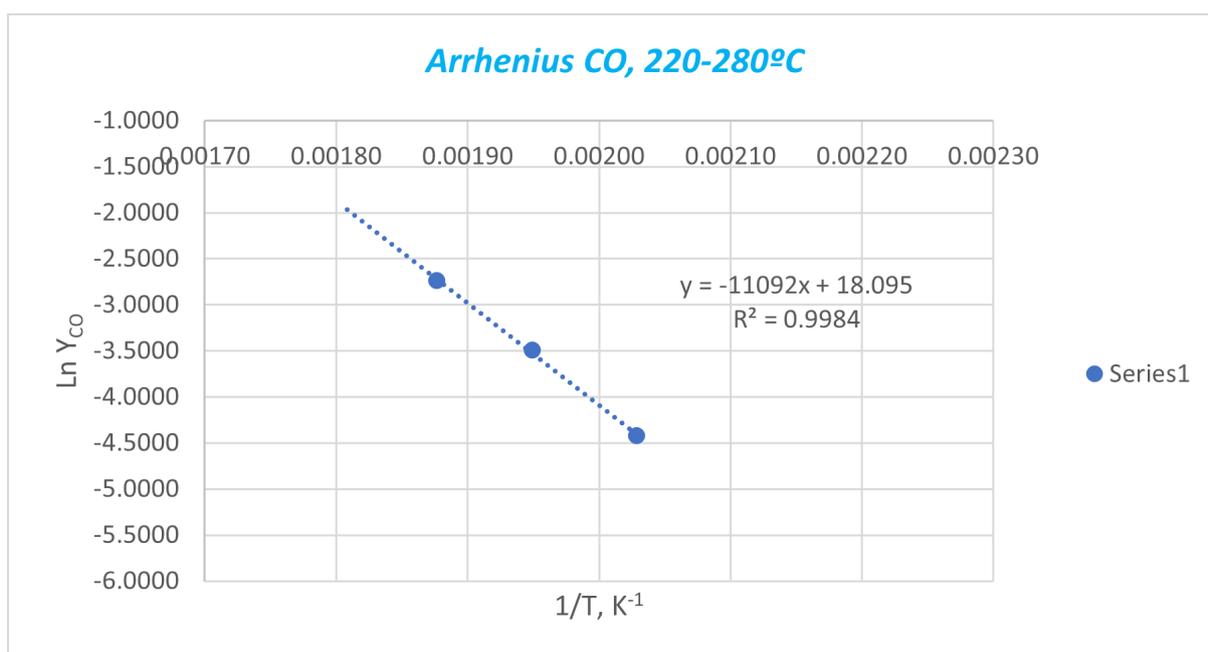
**Figura B.14:** Gráfico de Arrhenius linealizado de NTGa-Cu-PS3 para MeOH.



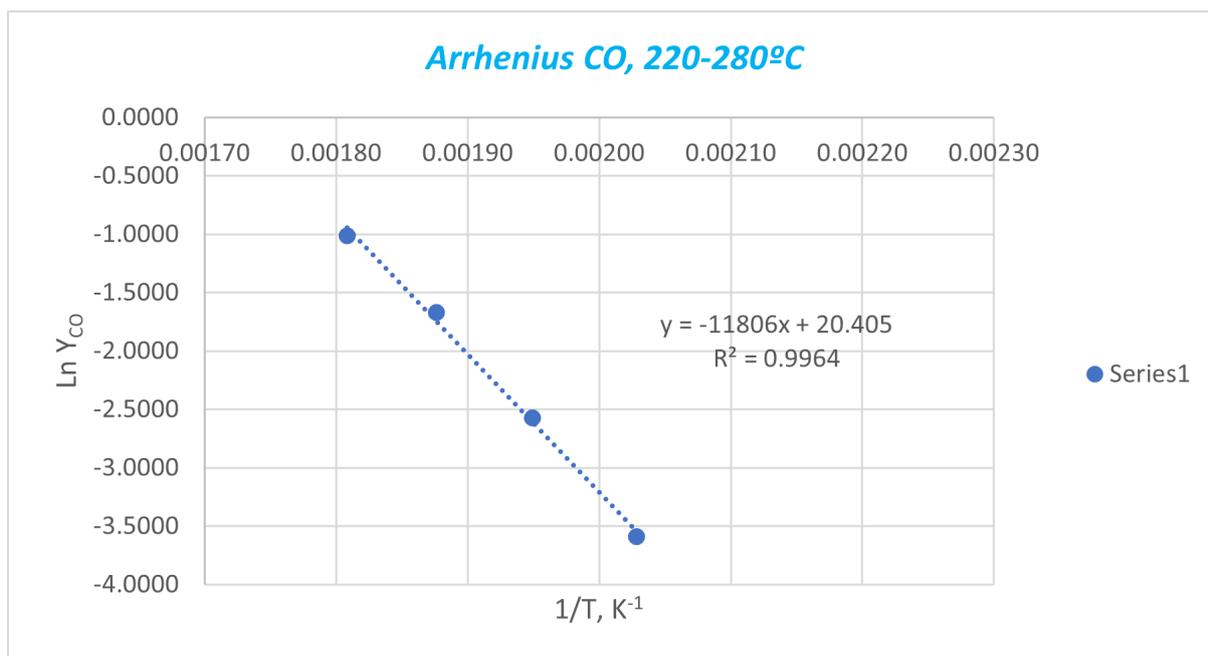
**Figura B.15:** Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS3IGa5 para MeOH.



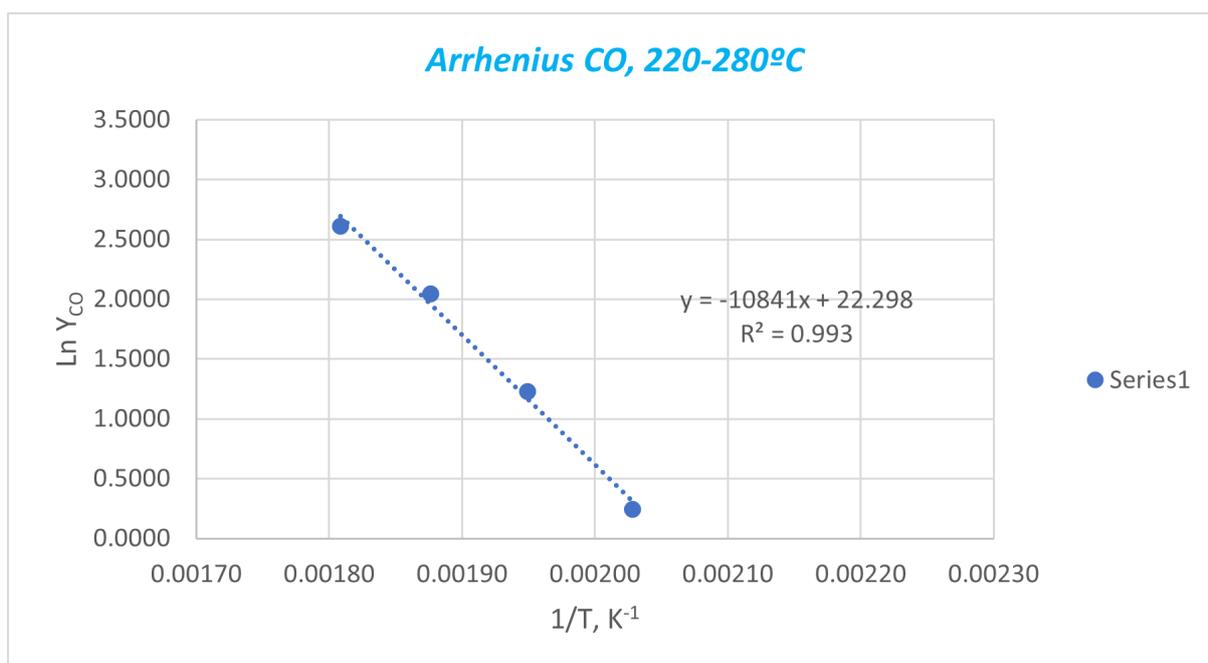
**Figura B.16:** Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS3IGa05 para MeOH.



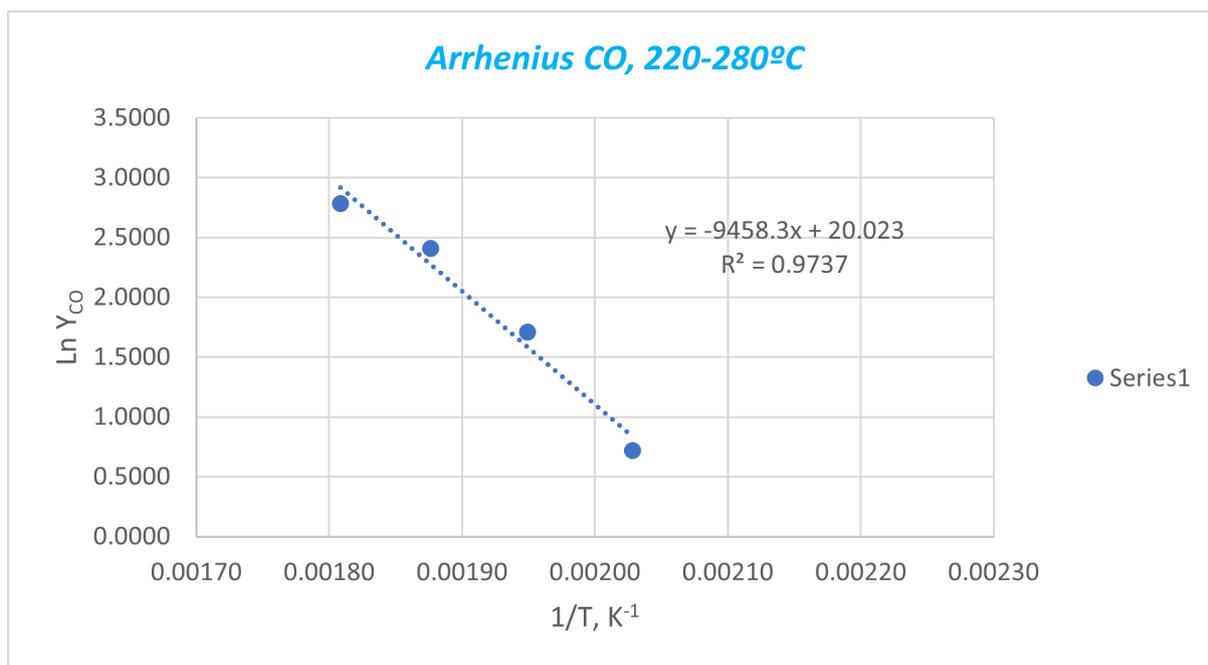
**Figura B.17:** Gráfico de Arrhenius linealizado de LMCu-PS2 para CO.



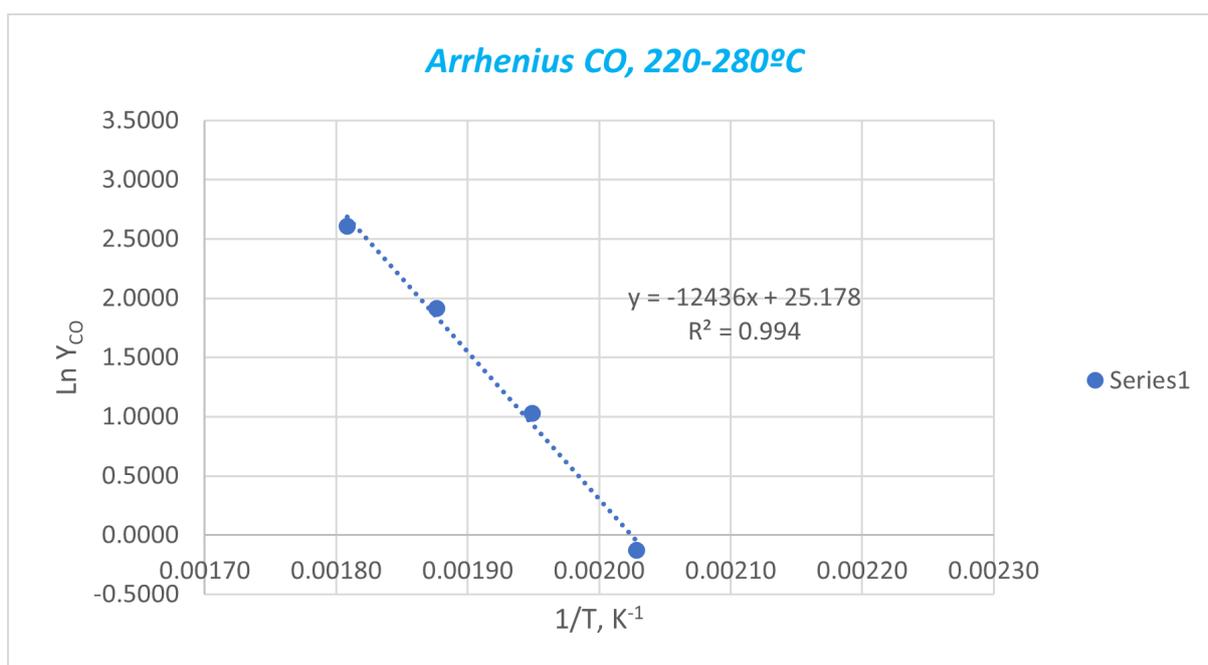
**Figura B.18:** Gráfico de Arrhenius linealizado de LMCu-PS3 para CO.



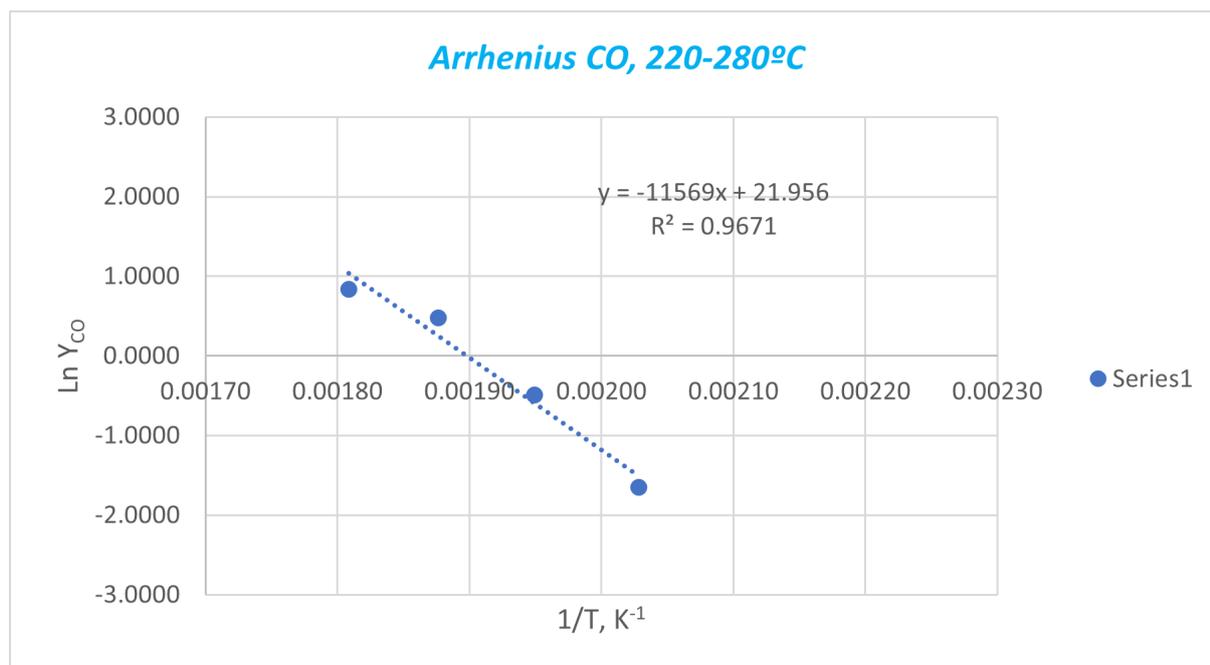
**Figura B.19:** Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS3A para CO.



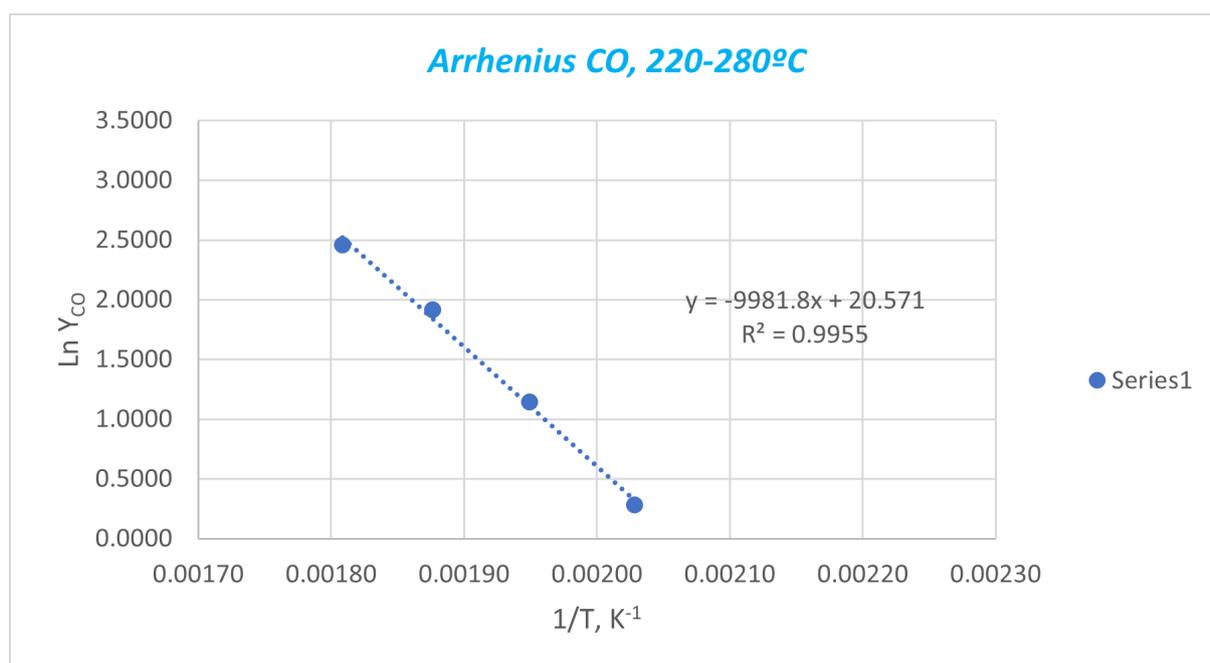
**Figura B.20:** Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS3M para CO.



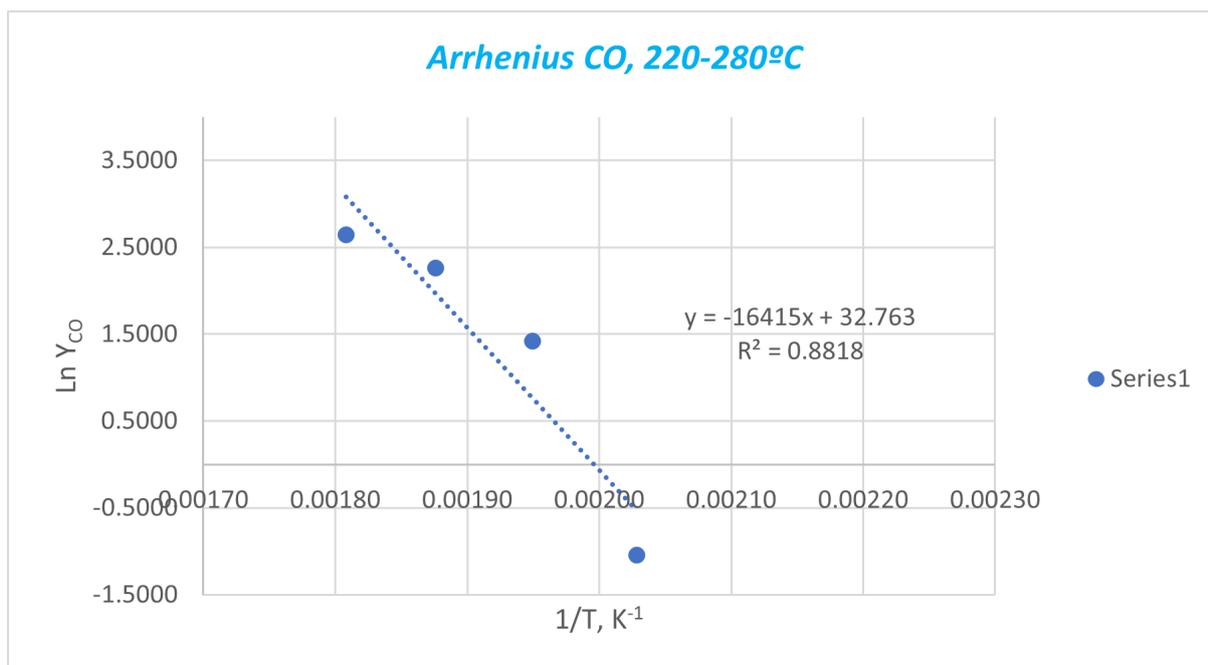
**Figura B.21:** Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS3ICu para CO.



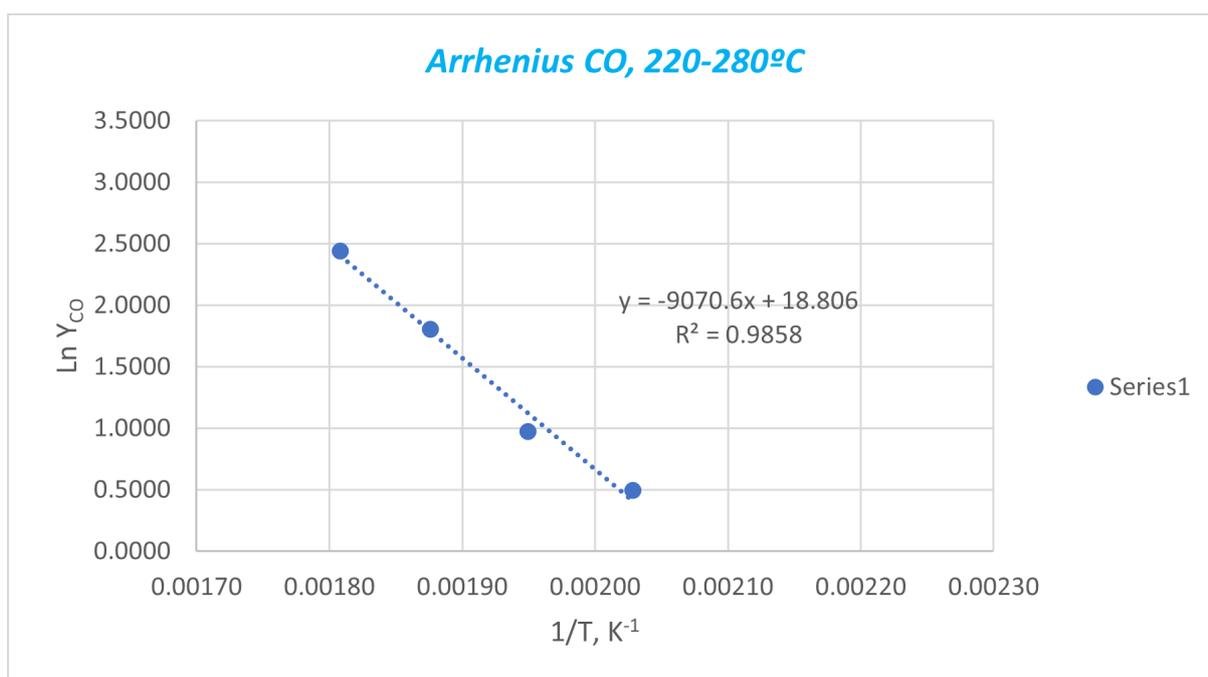
**Figura B.22:** Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS3IGa para CO.



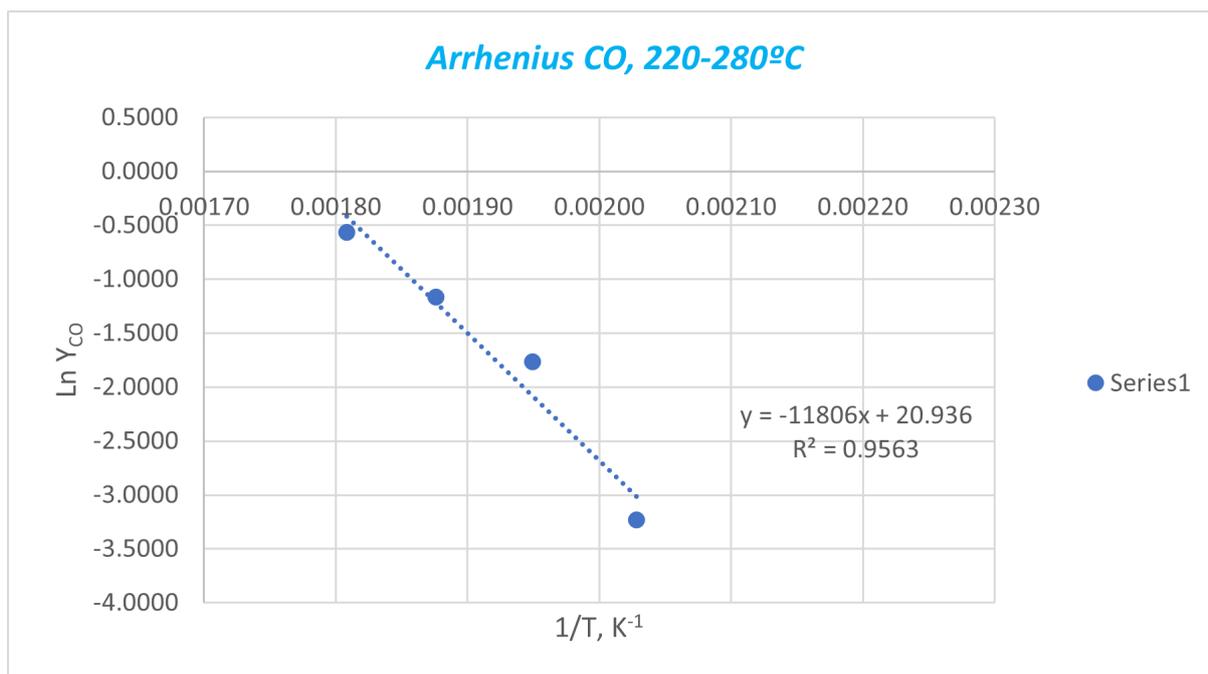
**Figura B.23:** Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS2 para CO.



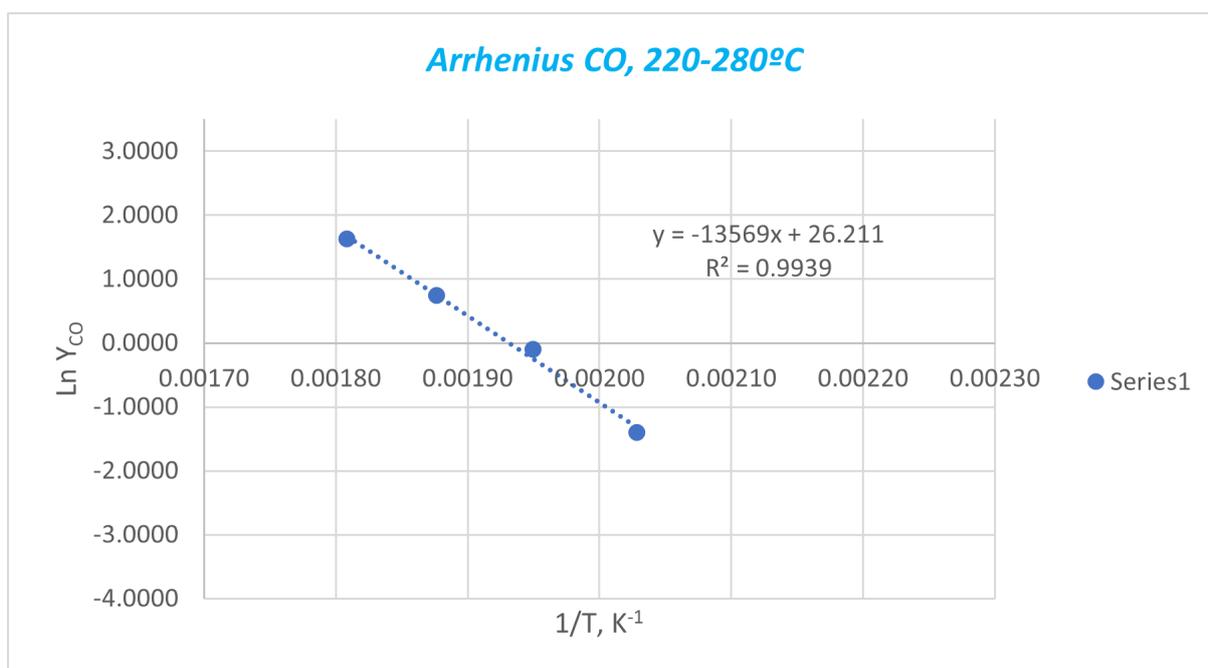
**Figura B.24:** Gráfico de Arrhenius linealizado de NT1/2Cu-PS3 para CO.



**Figura B.25:** Gráfico de Arrhenius linealizado de NTGa-Cu-PS3 para CO.



**Figura B.26:** Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS3IGa5 para CO.



**Figura B.27:** Gráfico de Arrhenius linealizado de NTCu-PS3IGa05 para CO.