



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química

EFEECTO DEL PRECURSOR Y DEL PROMOTOR EN  
CATALIZADORES DE COBALTO PARA LA  
HIDROGENACIÓN DE CO<sub>2</sub> A METANO

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Química Sostenible

AUTOR/A: Jaunarena González, Daniela Alejandra

Tutor/a: Concepción Heydorn, Patricia

Director/a Experimental: Gómez Acosta, Daviel

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

## Resumen

El dióxido de carbono es uno de los principales gases de efecto invernadero, y la creciente preocupación por el cambio climático ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías para aprovechar el CO<sub>2</sub> y reducir la huella de carbono. Entre estas tecnologías, la metanación de CO<sub>2</sub> usando H<sub>2</sub> renovable ha retomado gran interés, ya que el metano es considerado un vector energético alternativo al H<sub>2</sub> con ventajas en cuanto a su distribución, transporte y uso final. Los catalizadores convencionales para la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> están basados en Ni, Ru y Co. Los catalizadores de Ni y Ru son los más estudiados en la literatura dada su alta selectividad a metano, pero presentan ciertas limitaciones en cuanto a estabilidad, actividad y precio, respectivamente. Los catalizadores de cobalto han sido menos estudiados dado su diversidad en cuanto a distribución de productos (alcoholes, metano, CO, hidrocarburos, etc.). Por ello es importante controlar la naturaleza de los centros activos de cobalto para dirigir la selectividad al producto deseado. En este trabajo se han sintetizado diversos catalizadores basados en cobalto y analizado su comportamiento catalítico en la hidrogenación de CO<sub>2</sub>. El objetivo del trabajo se centró en estudiar conceptos importantes como: i) efecto estructural, comparando precursores laminares de tipo hidrotalcita (Co-Al) vs. sistemas invertidos partiendo de láminas de Co(OH)<sub>2</sub>, ii) adición de promotores, empleando un método de síntesis tradicional en los sistemas del tipo hidrotalcita (Co-Al-Me; Me=Ce, Zr, Ga) vs. carga inversa de intercambio iónico de los grupos hidroxilos en el hidróxido de cobalto (Me/Co(OH)<sub>2</sub>), y iii) efecto de promotores en catalizadores de cobalto. Se exploraron diferentes promotores que han demostrado propiedades interesantes en la activación y estabilización de intermedios de reacción tales como Ga, Ce y Zr. Los materiales fueron caracterizados mediante técnicas convencionales tales como difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión, reducción programada de temperatura (TPR-H<sub>2</sub>), espectroscopia infrarroja (IR) y espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos X. El estudio catalítico incluye un análisis detallado de las condiciones de reacción como la temperatura y las presiones parciales para determinar los parámetros adecuados que favorecen la formación de metano. De los resultados obtenidos, la mayor actividad a metano se observó en el material derivado de la hidrotalcita (Co-Al), mientras que el material procedente del hidróxido de cobalto es menos activo y presenta baja estabilidad en condiciones de reacción. Por otro lado, de entre los diferentes promotores, el Ga es el más prometedor. En los catalizadores procedentes de hidróxido de cobalto la al aumentar el contenido en Ga se reduce la actividad a la vez que aumenta la estabilidad del catalizador. El rendimiento a metano mostró un efecto inversamente proporcional con el contenido de Ga lo que resultó especialmente interesante. Por otro lado, en los materiales derivados de la hidrotalcita, la incorporación de Ga inicialmente inhibe la producción de metano. Sin embargo, se observa una restructuración del material en condiciones de reacción, aumentando la producción de metano. En definitiva, este trabajo de fin de Máster ha permitido explorar conceptos importantes de síntesis y su repercusión en las propiedades catalíticas de los materiales, que abrirán la puerta a un estudio más profundo para entender la naturaleza de los centros activos y finalmente al diseño de nuevos catalizadores.

Palabras clave: Hidrogenación de CO<sub>2</sub>, termocatálisis, cobalto, promotores, metano, dióxido de carbono.

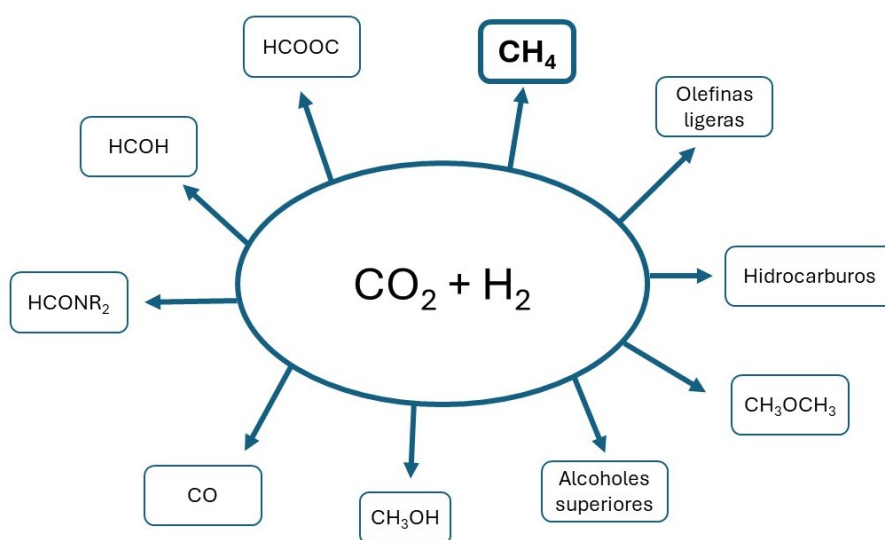
# Contenido

Resumen .....	i
1. Introducción .....	1
2. Antecedentes y fundamentos teóricos.....	2
2.1. Cobalto como metal prometedor en la síntesis de metano .....	2
3. Directrices del estudio .....	6
3.1. Hipótesis .....	6
3.2. Objetivos .....	6
3.3. Relación con la química sostenible .....	1
4. Materiales y métodos .....	2
4.1. Síntesis de materiales catalíticos .....	2
4.1.1. Síntesis hidrotermal (HT) .....	2
4.1.2. Síntesis de catalizadores invertidos por el método de intercambio iónico modificado (IE).....	2
4.2. Caracterización de catalizadores .....	3
4.2.1. Difracción de rayos X (DRX) .....	3
4.2.2. Espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP) .....	3
4.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	3
4.2.4. Reducción programada por temperatura (TPR-H <sub>2</sub> ).....	4
4.2.5. Espectroscopía infrarroja de adsorción de CO (IR-CO) .....	4
4.2.6. Espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS) .....	4
4.3. Estudio catalítico .....	5
4.3.1. Estimación de energía de activación aparente .....	6
4.3.2. Ordenes aparentes de reacción de hidrogenación de CO <sub>2</sub> .....	6
5. Resultados y discusión.....	8
5.1. Caracterización de los materiales .....	8
5.1.1. Catalizadores hidrotermales .....	8
5.1.2. Catalizadores invertidos.....	15
5.2. Estudio catalítico .....	21
5.2.1. Catalizadores hidrotermales .....	21
5.2.2. Catalizadores invertidos.....	27
5.3. Naturaleza y desempeño de los catalizadores .....	33
5.4. Efecto de la carga de Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en catalizadores invertidos de cobalto .....	36
6. Conclusiones.....	38
7. Agradecimientos .....	39
8. Bibliografía.....	40

9. Anexos .....	45
Anexo 1. Microscopía electrónica de transmisión .....	45
Anexo 2. Difracción de Rayos X (DRX) .....	46
Anexo 3. Gráficas de Arrhenius sobre la formación de CH <sub>4</sub> y CO .....	50
Anexo 4. Adsorción y desorción de CO a baja temperatura .....	55

## 1. Introducción

Cada día, se emiten y acumulan en la atmósfera enormes cantidades de gases de efecto invernadero (GEI), lo que provoca el calentamiento global. En particular, el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es responsable del 72 % de las emisiones de GEI, principalmente como resultado de la combustión de grandes cantidades de recursos fósiles [1]. El aumento de la población y la industrialización a nivel global ha incrementado la demanda de energía, lo que ha conducido a un uso más intensivo de combustibles fósiles como el petróleo, el gas y el carbón. Esta tendencia ha resultado en un incremento significativo de las emisiones de  $\text{CO}_2$ , y se espera que continúe con un aumento proyectado del 35 % en la demanda de energía en el futuro cercano [2]. El aumento de las emisiones de  $\text{CO}_2$  ha contribuido tanto al calentamiento global como a la acidificación de los océanos [3], [4], lo que ha generado la necesidad de explorar formas de reducir estas emisiones. Existen tres enfoques principales para abordar la acumulación de  $\text{CO}_2$ : reducir su producción, utilizar el  $\text{CO}_2$  disponible y almacenar el exceso de  $\text{CO}_2$  [5]. Entre estas estrategias, la captura y utilización de  $\text{CO}_2$  ha ganado atención debido a su potencial para convertir las emisiones en productos químicos valiosos, contribuyendo así a la mitigación del cambio climático. Esta estrategia se considera una alternativa prometedora para enfrentar el desafío del calentamiento global y la contaminación atmosférica. Dentro de las diferentes formas de utilizar el  $\text{CO}_2$ , la hidrogenación para producir productos químicos valiosos como metano, olefinas y alcoholes destaca como una opción muy prometedora. La Figura 1 muestra los productos químicos que pueden ser obtenidos a partir de la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  [5][6].



**Figura 1.** Productos químicos obtenidos mediante la hidrogenación de  $\text{CO}_2$

La metanación del  $\text{CO}_2$  se considera una de las vías más eficientes para la conversión o utilización del  $\text{CO}_2$  permitiendo aprovechar el excedente de energía renovable y almacenarlo en un producto químico de fácil transporte y almacenamiento, lo que la convierte en una estrategia viable para un futuro sostenible. La reacción de metanación se ha utilizado ampliamente en la producción de amoníaco sintético para convertir óxidos de carbono en metano, lo cual es también un paso crucial en la producción de gas natural sintético (GNS) [7][8]. El gas natural a su vez puede utilizarse ampliamente como materia

prima para la síntesis de diversos productos de valor añadido, como metanol, ácido fórmico y ácido acético [9].

La metanación es una reacción exotérmica que implica la transformación de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub> el cual se lleva a cabo mediante la reacción de Sabatier (Ecuación 1) [10].



La conversión de CO<sub>2</sub> a metano mediante catálisis heterogénea presenta múltiples ventajas. El metano obtenido puede utilizarse como GNS, un combustible eficiente para la producción industrial, lo que podría ayudar a equilibrar la creciente disparidad entre la oferta y la demanda de gas natural, además puede almacenarse y transportarse a través de la infraestructura de gas natural existente, evitando su liberación al medio ambiente. Por otra parte, puede implementarse en industrias con altas emisiones de CO<sub>2</sub>, utilizando tecnologías avanzadas de captura y almacenamiento de carbono. Además, el hidrógeno necesario para este proceso puede producirse a partir de energía renovable mediante electrólisis del agua. El hidrógeno verde generado a partir de energías renovables facilita la producción de combustibles y productos químicos valiosos apoyando un ciclo de carbono más sostenible. Sin embargo, entre los principales desafíos se encuentran la disponibilidad limitada y el alto costo de los metales nobles más activos que han limitado su aplicación a escala industrial [11]. Además, numerosos son los mecanismos de desactivación que hacen que los catalizadores pierdan actividad en el tiempo. Por tanto, lograr la eficiencia, rentabilidad y sostenibilidad óptimas del catalizador manteniendo la producción de CH<sub>4</sub> a largo plazo para su aplicación industrial es todo un desafío para la comunidad científica [12]. Los catalizadores de cobalto, en particular, son eficaces en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> y son especialmente efectivos para activar el CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas, compitiendo con metales como el níquel (Ni) y el rutenio (Ru), de ahí el creciente interés por catalizadores de esta naturaleza [13][14]. Sin embargo, la selectividad a metano y/u otros productos (como alcoholes, hidrocarburos, etc.) depende de la naturaleza del centro activo y de las condiciones de reacción.

## 2. Antecedentes y fundamentos teóricos

### 2.1. Cobalto como metal prometedor en la síntesis de metano

Los catalizadores a base de cobalto han demostrado una gran versatilidad en la hidrogenación de CO<sub>2</sub>, siendo capaces de producir metano, olefinas C<sub>2-4</sub>, metanol y alcoholes superiores [15]. Son los catalizadores más utilizados junto con el hierro en la síntesis de Fischer-Tropsch usando gas de síntesis [16]. Por otro lado, han demostrado ser especialmente activos y selectivos para la producción de metano [17]. La versatilidad de los catalizadores de cobalto se debe a la presencia de diversos componentes activos, incluyendo el metal Co (Co<sup>0</sup>), el óxido metálico (CoO), y el carburo Co (Co<sub>2</sub>C). La composición y distribución de estas fases, influenciadas por la temperatura de reducción y la morfología del catalizador, afectan directamente el rendimiento catalítico del material [17][18][19].

Wang *et al.* [20] investigaron la optimización del cobalto para la producción eficiente de metanol utilizando un soporte de sílice. La hidrogenación de CO<sub>2</sub> se realizó en un reactor tubular de lecho fijo con 0.2 g de catalizador y 0.4 g de arena de cuarzo. La reacción se llevó a cabo a una presión de entre 1.0–4.0 MPa, 260–380 °C, con relaciones de (H<sub>2</sub>: CO<sub>2</sub>: Ar) entre 50: 25: 25 y 76 :19: 5, y WHSV de 3000–12000 mL/g<sub>Cat</sub>·h. El estudio revela que en el

catalizador Co@Si (1: 0.95), relación atómica, las especies metoxilo ( $^*CH_3O$ ) actúan como intermediarios estables en la formación de metanol, mejorando significativamente la selectividad. Los sitios activos implicados en la formación de metanol incluyen la superficie de cobalto metálico, que facilita la hidrogenación de  $CO_2$ , evita la deshidrogenación profunda y la ruptura del enlace C–O, y la fase dominante de óxido de cobalto, que minimiza las reacciones secundarias y optimiza la formación de metanol. En otro estudio, An *et al.* [21] evaluaron el rendimiento de la hidrogenación de  $CO_2$  usando catalizadores  $CoGa_xAl_{2-x}O_4/SiO_2$ . La hidrogenación de  $CO_2$  se realizó en un reactor de lecho fijo con 0.5 g de catalizador, reducido previamente a 600 °C con  $H_2$ . La reacción se llevó a cabo a 270 °C y 3 MPa, usando una mezcla de  $H_2/CO_2/N_2$  (6: 2: 1) y un WHSV de 3000 mL/g<sub>cat</sub>·h. Sin galio, el catalizador  $CoAl_2O_4/SiO_2$  produjo principalmente metano con una conversión de  $CO_2$  del 17.1%. La incorporación de Ga redujo la formación de metano y aumentó la selectividad hacia metanol y etanol hasta el 33.4% con una relación Ga/Al de 1.0. El catalizador  $CoGa_{1.0}Al_{1.0}O_4/SiO_2$  mostró buena estabilidad y alta selectividad para etanol, con un mecanismo de reacción que incluye la formación de CO y su posterior hidrogenación y acoplamiento C-C. La relación Ga/Al optimiza la formación de pares activos  $Co^0/Co^{\delta+}$ , mejorando la conversión de  $CO_2$  a etanol.

La interacción entre metal-soporte desempeña un papel crucial en la conversión catalítica del  $CO_2$ , involucrando fenómenos como la transferencia de carga, el área interfacial, la morfología de las nanopartículas, la composición química y la fuerte interacción metal-soporte (SMSI). Estas interacciones son esenciales para ajustar las especies de Co en la superficie y la sinergia entre ellas, lo que a su vez afecta la actividad y selectividad de los catalizadores a base de Co en la hidrogenación de  $CO_2$  [18]. La alúmina es el soporte más utilizado en los procesos de metanación por su amplia superficie específica y su capacidad para interactuar con la fase metálica, lo que puede mejorar la dispersión metálica y aumentar la actividad del catalizador. Además, es valorada por su disponibilidad y bajo costo [22]. Liang *et al.* [13] demostraron en su estudio que los catalizadores de  $Co/Al_2O_3$  presentan una actividad catalítica significativamente superior en la metanación de  $CO_2$  en comparación con los catalizadores de  $Ni/Al_2O_3$ , especialmente a bajas temperaturas. En el estudio se realizaron pruebas en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica, con 0.5 g de catalizador reducido a 600 °C y una mezcla de gases (15 mL/min de  $CO_2$ , 60 mL/min de  $H_2$  y 20 mL/min de  $N_2$ ) a un WHSV de 16000 h<sup>-1</sup>, la temperatura de la reacción se ajustó entre 300 y 600 °C. En el grupo de Liu *et al.* [23] se investigaron catalizadores hidrotermales de Co-Al-O preparados a partir de la reducción de óxido de Co-Al para la metanación de  $CO_2$  a bajas temperaturas. El rendimiento de la hidrogenación de  $CO_2$  se evaluó en un reactor de lecho fijo con 0.2 g de catalizador bajo condiciones de 250 °C y 2 MPa, usando una mezcla de alimentación de 20%  $CO_2$  en  $H_2$  y un WHSV de 5000 mL/g<sub>cat</sub>·h. El catalizador reducido a 600 °C mostró el mejor rendimiento, con una conversión de  $CO_2$  del 74% y una selectividad a  $CH_4$  del 99% a 250°C. Este alto rendimiento se atribuyó al elevado contenido de  $Co^0$  y a la mayor cantidad de sitios básicos efectivos para la disociación de  $H_2$  y la adsorción de  $CO_2$  manteniéndose estable tras 240 horas de operación. Se identificaron como centros activos responsables de la producción de metano a las especies de cobalto metálico, que facilitan la formación de los intermediarios formiato y carbonato esenciales para la hidrogenación de  $CO_2$  a metano. Por otra parte, Yu *et al.* [24] desarrollaron un método de microemulsión inversa para sintetizar óxido de cobalto y carburo de cobalto, que se obtuvo mediante un proceso de carburización en atmósfera  $CH_4:H_2$  a 800 °C, ambos soportados en alúmina, es decir,  $CoO/\gamma-Al_2O_3$  y  $Co_2C/\gamma-Al_2O_3$  respectivamente,

manteniendo un área superficial específica alta. Para las pruebas de reacción emplearon un reactor tubular de acero inoxidable con carga de 0.45 g de catalizador. Los materiales fueron reducidos en H<sub>2</sub> (300 mL/min) a 350 °C durante 2 horas. La reacción se llevó a cabo con una alimentación de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4 a 0.3 MPa en el rango de temperaturas de 100 a 600 °C y WHSV de 60000 mL/g<sub>cat</sub>·h. Los catalizadores de Co<sub>2</sub>C/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraron una alta actividad en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a 350° C al variar la presión (hasta 11 bar) con hasta un 89% de conversión y una selectividad del 99% a CH<sub>4</sub>, además de una mejor estabilidad comparada con los CoO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. FTIR *in situ* reveló que el CO<sub>2</sub> se adsorbe como carbonato y bicarbonato, transformándose en especies de formiato a medida que aumenta la temperatura, destacando diferencias en los mecanismos de reacción entre carburos y óxidos de cobalto. En un intento por optimizar la razón Co<sup>0</sup>/Co<sup>2+</sup> el grupo de Song *et al.* [25] investigaron catalizadores hidrotermales de Co-Al-O a distintas temperaturas. Las pruebas catalíticas se realizaron en un reactor de lecho fijo con 0.5 g de catalizador, una mezcla de 1:4 (CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>) a 2 MPa y una temperatura de 160 °C. El catalizador reducido a 550 °C mostró el mejor rendimiento, con una conversión de CO<sub>2</sub> del 29% y una producción de CH<sub>4</sub> de 0.0742 mol/g<sub>cat</sub>·h a 160 °C. La combinación de Co<sup>0</sup> y Co<sup>2+</sup> en el catalizador Co-Al-O-550 mejoró significativamente la conversión de CO<sub>2</sub> y la producción de metano a bajas temperaturas.

El efecto de los promotores de óxidos Zr y Ce en catalizadores de cobalto soportados sobre alúmina para la síntesis Fischer-Tropsch fue estudiado por Garcilaso *et al.* [26]. Los resultados indicaron que estos promotores protegen las propiedades texturales de la alúmina durante la calcinación y previenen la formación de aluminatos de cobalto menos activos, con un efecto más pronunciado en el caso del Zr. El estudio se desarrolló en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable a 210 °C y 2 MPa. Se utilizó una carga de 1.5–2.5 g de catalizador con una reducción previa *in situ* en hidrógeno a 350 °C. El catalizador Co/Zr/Al mostró el mejor rendimiento, seguido por Co/10Ce/Zr/Al, mientras que mayores cargas de Ce disminuyeron la actividad. Por otra parte, Díez-Ramírez *et al.* [2] estudiaron el efecto del soporte en el rendimiento de la hidrogenación de CO<sub>2</sub> utilizando catalizadores de Co/M<sub>x</sub>O<sub>x</sub> (M = Ce, Zr, Gd, Zn) a temperaturas entre 200 – 300 °C y a presión atmosférica. Los resultados mostraron que el catalizador Co/CeO<sub>2</sub> fue el más eficiente, alcanzando una conversión de CO<sub>2</sub> de hasta el 97% a 300 °C, y una alta selectividad hacia CH<sub>4</sub> (>90% en todas las temperaturas). El orden de rendimiento en conversión de CO<sub>2</sub> fue: Co/CeO<sub>2</sub> > Co/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Co/ZrO<sub>2</sub> > Co/ZnO. La alta actividad de Co/CeO<sub>2</sub> se atribuyó a su superior capacidad de reducción y a las interacciones entre Co y CeO<sub>2</sub>. En comparación, Co/ZnO mostró una activación progresiva y una menor conversión inicial, pero su rendimiento mejoró en ciclos de reacción sucesivos. Esta mejora se debe a la dinámica de la superficie del catalizador, donde la exposición a las condiciones de reacción (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) permite una reducción progresiva de las especies de Co, lo que resulta en una mayor población de cobalto metálico activo. Así, aunque Co/ZnO no alcanzó las altas conversiones iniciales de Co/CeO<sub>2</sub>, su capacidad de activarse durante el proceso de reacción le permitió mejorar su rendimiento en el segundo ciclo. Co/ZrO<sub>2</sub> y Co/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también presentaron una buena selectividad a CH<sub>4</sub>, con un aumento gradual en la selectividad hacia CH<sub>4</sub> a medida que la temperatura aumentaba. Todos los catalizadores demostraron estabilidad durante 24 horas a 300 °C, con variaciones mínimas en la conversión y la selectividad hacia CH<sub>4</sub>. La superioridad de Co/CeO<sub>2</sub> se explica por su capacidad de mantener una alta actividad y selectividad, gracias a la efectividad del CeO<sub>2</sub> en la formación de metano a bajas temperaturas, respaldada por propiedades redox y de superficie únicas.



Los catalizadores invertidos, formados por nanopartículas de óxidos sobre superficies metálicas, han mostrado recientemente gran interés en la catálisis heterogénea. A diferencia de los catalizadores tradicionales, facilitan una interacción óxido-metal más fuerte, lo que resulta en propiedades catalíticas únicas. Esta configuración estabiliza fases de óxidos inestables, mejorando la eficiencia en reacciones clave como la oxidación de CO y la hidrogenación de CO<sub>2</sub> [27]. El método tradicional implica la impregnación o precipitación de precursores metálicos sobre un soporte, lo que suele generar una interacción débil entre las especies activas y el soporte, y facilita la agregación y reducción de la eficiencia catalítica. En cambio, el método de carga inversa de intercambio iónico propone rodear las especies activas con el soporte para mejorar la estabilidad y la interacción. Este enfoque imita a las metaloenzimas naturales, logrando una mayor área de interfaz y estabilidad de las nanopartículas metálicas, creando catalizadores con estructura de núcleo-capa o inversa [28].

Li *et al.* [29] investigaron un catalizador híbrido para la síntesis de metanol, compuesto por nanopartículas de MnO soportadas sobre óxido de cobalto mesoporoso (m-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Este catalizador denominado "catalizador invertido", exhibió una alta actividad y selectividad hacia la síntesis de metanol, con una actividad intrínseca (TOF) de 0.18 s<sup>-1</sup> a 4 bar y 250 °C, superando significativamente a catalizadores tradicionales como Cu/ZnO. La hidrogenación de CO<sub>2</sub> se llevó a cabo a 6 bar con una mezcla de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/He (6.4/ 20.7/ 16.7) en un rango de temperatura de 200 a 450 °C. El estudio destacó que la interfaz MnO/CoO es esencial para la actividad catalítica, facilitando la formación de metanol y etileno a partir de CO<sub>2</sub>. Además, el catalizador invertido mostró un rendimiento comparable al de los mejores catalizadores actuales, pero en condiciones más suaves, lo que lo convierte en una opción prometedora para aplicaciones industriales debido a su alta eficiencia y menor impacto ambiental. Por otra parte, Thibanyane *et al.* [30] estudiaron el impacto de la promoción inversa con manganeso (Mn) en catalizadores de cobalto soportados sobre sílice para la síntesis de hidrocarburos de cadena larga a través del proceso Fischer-Tropsch. Los resultados indicaron que la promoción con Mn mejora la selectividad hacia productos pesados (C<sub>5</sub><sup>+</sup>) y reduce la producción de metano, con el catalizador 10%Co/0.25%Mn-SiO<sub>2</sub> mostrando la mayor selectividad a C<sub>5</sub><sup>+</sup> (94.4%). El estudio se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable, a 220 °C y 2 MPa, con una carga de 1.0 g de catalizador. Se utilizó una reducción previa *in situ* en H<sub>2</sub> a 350 °C durante 20 horas. El Mn inhibió la interacción metal-soporte, mejorando la selectividad de productos deseados y la estabilidad del catalizador, aunque mayores concentraciones de Mn disminuyeron la actividad catalítica.

La conversión de CO<sub>2</sub> a metano es un proceso crítico en la búsqueda de soluciones sostenibles para la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. En este contexto, los catalizadores de cobalto (Co) han surgido como una alternativa prometedora debido a su accesibilidad y eficacia. En particular, el cobalto metálico (Co<sup>0</sup>) actúa como el centro activo principal, permitiendo la activación del CO<sub>2</sub> y del hidrógeno para su conversión en metano. Aunque el Co<sup>2+</sup> puede estar presente como precursor, no es el responsable directo de la formación de metano. Los estudios en la literatura resaltan la importancia del Co<sup>0</sup> para la actividad y selectividad hacia metano, mostrando que la proporción de Co<sup>0</sup> en la superficie del catalizador es crucial para esta conversión. Además, los promotores como el galio, cerio y zirconio son esenciales, ya que pueden influir en la estabilidad del Co<sup>0</sup> y, por lo tanto, en la selectividad del producto. Por tanto, basándonos en los resultados reportados en la literatura, se concluye que tanto el precursor como el

uso de promotores son factores claves a tener en cuenta durante el diseño mejorado de catalizadores basados en cobalto para la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  a metano. Este trabajo combina conceptos fundamentales para el rendimiento catalítico tales como: i) la síntesis de materiales a partir de precursores tridimensionales de tipo hidrotalcitas y bidimensionales de tipo nanohojas de  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , ii) la adición de promotores mediante el método de síntesis tradicional y carga inversa de intercambio iónico, y iii) el efecto de los promotores galio, cerio y zirconio en catalizadores a base de cobalto. La investigación se centra en el estudio preliminar de estos factores en el comportamiento catalítico de los materiales, apoyada en caracterizaciones estructurales y estudios catalíticos específicos, con el fin de trazar una nueva estrategia de síntesis que facilite el diseño de nuevos catalizadores de cobalto efectivos en la producción de metano.

Considerando las premisas anteriores, se plantean las siguientes hipótesis y objetivos de la tesis.

### **3. Directrices del estudio**

#### **3.1. Hipótesis**

- Las propiedades catalíticas de los materiales se pueden optimizar manipulando variables tales como; los precursores de síntesis, la presencia de promotores y el método de incorporación de dichos promotores.
- Los catalizadores pueden reestructurar bajo condiciones de reacción, modificando su comportamiento catalítico.
- Los centros activos de los catalizadores de cobalto son modulables mediante las condiciones de reacción, el método de síntesis y la incorporación de promotores.

#### **3.2. Objetivos**

##### 3.2.1. Objetivo General

Estudiar el comportamiento catalítico de diferentes catalizadores basados en cobalto, identificando los requerimientos estructurales que determinan la actividad y explicar el efecto de los promotores Ce, Zr y Ga en la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  a metano.

##### 3.2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar catalizadores de cobalto por diferentes métodos para modular la sinergia metal – soporte.
- Evaluar el efecto de los promotores Ce, Zr y Ga en la actividad y estabilidad de los catalizadores.
- Identificar las condiciones de reacción que permiten aumentar la producción de metano.
- Identificar la relación existente entre estructura, composición y propiedades de los catalizadores (este objetivo no fue alcanzado y dará lugar a investigaciones posteriores).

### **3.3. Relación con la química sostenible**

El presente trabajo se enmarca en el ámbito de la química sostenible, un enfoque que busca reducir el impacto ambiental de los procesos químicos y promover el uso eficiente de los recursos. La transformación del dióxido de carbono en metano mediante la hidrogenación es un claro ejemplo de cómo la química puede contribuir a la sostenibilidad.

El CO<sub>2</sub>, un importante gas de efecto invernadero, representa un desafío significativo en la lucha contra el cambio climático. La conversión de este gas en metano no solo ayuda a reducir su concentración en la atmósfera, sino que también transforma un subproducto nocivo en un recurso valioso, que puede ser utilizado en diversas aplicaciones industriales y energéticas. Este proceso de metanación se presenta como una estrategia efectiva para mitigar el calentamiento global al capturar y utilizar CO<sub>2</sub>.

En cuanto a los catalizadores utilizados en este proceso, el uso de metales no nobles tales como el cobalto y la mejora de estos con la adición de promotores como cerio, zirconio y galio refleja un avance hacia una mayor eficiencia y sostenibilidad. Estos promotores tienen como objetivo aumentar la actividad y estabilidad de los catalizadores de cobalto, permitiendo una mayor conversión de CO<sub>2</sub> en metano y mayor estabilidad temporal. Esto no solo incrementa la eficiencia del proceso, sino que también disminuye el impacto ambiental asociado con la producción y el uso de catalizadores. La investigación de catalizadores más eficientes y sostenibles es fundamental para reducir el consumo de recursos y minimizar el desperdicio, dos principios clave en la química sostenible.

El estudio también aborda la mejora de las condiciones de reacción, un aspecto crucial para la sostenibilidad del proceso. Al identificar y ajustar parámetros como la temperatura, la presión y la relación de gases se puede operar el proceso en condiciones más favorables, reduciendo el consumo energético y, por tanto, los costos operativos. Estas mejoras contribuyen no solo a la viabilidad económica del proceso, sino también a una reducción significativa del impacto ambiental, al hacer el proceso más eficiente y menos dependiente de recursos energéticos.

Un aspecto relevante en este contexto es el uso de hidrógeno verde, generado a partir de fuentes renovables como la electrólisis del agua usando energía solar o eólica. Al emplear hidrógeno verde en la reacción de metanación, se maximiza el enfoque sostenible del proceso, ya que no solo se reutiliza el CO<sub>2</sub>, sino que se minimiza la huella de carbono global al utilizar una fuente de hidrógeno no contaminante y libre de emisiones.

La caracterización de los catalizadores mediante técnicas como la difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja de adsorción de CO (IR-CO) y la espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS) proporciona información sobre su estructura y composición. Este conocimiento permite el diseño de catalizadores con mayor eficiencia y estabilidad, promoviendo el uso racional de los materiales y mejorando la sostenibilidad del proceso. Al entender mejor la naturaleza de los centros activos y las interacciones metal-soporte, se puede avanzar en el desarrollo de tecnologías químicas que sean más limpias y respetuosas con el medio ambiente.

## 4. Materiales y métodos

### 4.1. Síntesis de materiales catalíticos

En este trabajo se abordaron dos métodos de síntesis principales, el método hidrotermal y el método de intercambio iónico para modular la sinergia entre los promotores y el cobalto. Los detalles de cada método de síntesis se describen a continuación.

#### 4.1.1. Síntesis hidrotermal (HT)

La síntesis del catalizador se realizó siguiendo la bibliografía [23]. Se disolvieron  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (8.73 g, 30 mmol) y  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (3.75 g, 10 mmol) en agua desionizada (100 ml), y la solución se trató con urea (18.02 g, 300 mmol) y se agitó durante 30 min. Después de agitar, la suspensión se transfirió a una autoclave de acero inoxidable revestido de teflón para un tratamiento hidrotermal de 12 h a 120 °C bajo presión autógena. El precipitado se filtró, se lavó con agua desionizada hasta que el pH de los lavados alcanzó 7 y se secó a 80 °C durante la noche (para obtener Co-Al LDH). El óxido de Co-Al se obtuvo calcinando Co-Al LDH en aire a 400 °C durante 4 h y rampa 3 °C/min. El resto de los catalizadores con los diferentes promotores (Ga, Ce, Zr) se sintetizaron empleando el mismo método. En la tabla 1 se muestran los porcentajes molares de cada uno de los elementos presentes en los distintos catalizadores sintetizados. Se utilizó como formato de nomenclatura los metales empleados durante la síntesis del material seguido por el término HT que representa el método de “síntesis hidrotermal”.

**Tabla 1.** Porcentajes teóricos de carga molar de cada elemento.

Catalizador	Razón molar %				
	Co	Ga	Ce	Al	Zr
CoAl <sub>HT</sub>	74.97	-	-	25.03	-
CoGaAl <sub>HT</sub>	35.38	40.49	-	24.13	-
CoCeAl <sub>HT</sub>	37.31	-	37.29	25.40	-
CoCeZrAl <sub>HT</sub>	37.31	-	29.83	25.40	7.46

#### 4.1.2. Síntesis de catalizadores invertidos por el método de intercambio iónico modificado (IE)

##### *i. Síntesis de nanohojas de $\text{Co}(\text{OH})_2$*

Las nanohojas de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  se prepararon siguiendo la metodología descrita en bibliografía con algunas modificaciones [28] [31]. Se disolvieron 1.6 g de MgO comercial y 14.55 g de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 100 ml de agua milliQ. Después de agitar (500 rpm) durante 48 horas a 30 °C, se obtuvo un producto de color verde oscuro de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  con un pH de 6.66, que se separó mediante filtración, se lavó con agua desionizada siete veces y se secó a 80 °C durante la noche.

##### *ii. Síntesis de catalizador invertido $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$*

La muestra de  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  se sintetizó siguiendo un método de intercambio iónico modificado [31]. Se disolvieron 1.86 g de muestra de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  en una solución de 40 ml que contenía 0.17 g de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con agitación magnética (500 rpm) durante 48 horas a 30 °C. Luego el precipitado se filtró y se lavó con agua desionizada hasta pH neutro y se secó en el horno al aire a 80 °C durante 6 h. Posteriormente la muestra se transfirió a un crisol y se colocó en una mufla a 400 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min en atmósfera de aire durante 2 h. El resto de los catalizadores con los diferentes promotores (Ga y Ce-Zr)

se prepararon siguiendo el mismo protocolo. En la tabla 2 se muestran los porcentajes molares de cada uno de los elementos cargados en los diferentes catalizadores sintetizados.

**Tabla 2.** Porcentajes teóricos de carga molar de cada elemento

Catalizador	Razón molar %				
	Co	Ga	Ce	Mg	Zr
Co(OH) <sub>2</sub>	53.6	-	-	46.4	-
CeO <sub>2</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	98.2	-	1.8	-	-
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	98.2	1.8	-	-	-
CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	98.2	-	1.44	-	0.36
1%Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	99.1	0.9	-	-	-
3%Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	97.3	2.7	-	-	-

Todos los materiales se redujeron ex situ a 600 °C (10°C/min) durante 3 h bajo un flujo de hidrogeno de 50 ml/min.

## 4.2. Caracterización de catalizadores

### 4.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

Las mediciones se llevaron a cabo utilizando la geometría de Bragg-Brentano en un difractor CUBIX de PANalytical, equipado con un detector PANalytical X'Celerator. Se empleó radiación de rayos X Cu K $\alpha$  ( $\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$ , I<sub>2</sub>/I<sub>1</sub> = 0.5), con un voltaje de tubo de 45 kV y una intensidad de 40 mA. El rango de medición fue de 3.5° a 90.0° (2 $\theta$ ), con un incremento de 0.02°/s. La identificación de la fase cristalina se desarrolló a través de un procedimiento de tipo búsqueda-coincidencia con el software Mercury 3.7, usando Crystallography Open Database (COD) [32]. El tamaño medio de los cristales se estimó usando la ecuación de Scherrer que se muestra a continuación:

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

donde L representa el tamaño de cristal,  $\theta$  posición angular del pico máximo, K factor de forma y  $\lambda$  longitud de Rayos X.

### 4.2.2. Espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP)

El contenido metálico (Co, Ce, Ga, Zr, Al, Mg) se analizó mediante Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) utilizando un espectrómetro Varian 715-ES. La preparación de las muestras consistió en disolver los catalizadores sólidos en una solución acuosa de HNO<sub>3</sub>/HCl. Los resultados se expresan en fracción másica (% peso).

### 4.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Todos los catalizadores se observaron mediante microscopía electrónica de transmisión después de depositar el material en una rejilla de cobre. Los análisis TEM se realizaron utilizando un microscopio electrónico JEOL JEM 2010 trabajando a 200 kV con una resolución puntual de 2.35 Å. La configuración de microscopía electrónica de transmisión de barrido de campo oscuro anular de alto ángulo (STEM) y la espectroscopía de rayos X de

energía dispersiva (EDX) se utilizaron simultáneamente para desarrollar los análisis elementales, empleando un analizador elemental Euro EA3000 (EuroVector) con sulfanilamida como referencia.

#### 4.2.4. Reducción programada por temperatura (TPR-H<sub>2</sub>)

La reducción a temperatura programada se realizó en un instrumento Micromeritics Autochem 2910, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Aproximadamente 100 mg de catalizador previamente calcinado se colocaron en un reactor de cuarzo en forma de U y se redujeron en una mezcla de 10% vol. de H<sub>2</sub>/Ar (20 ml/min) hasta 500 °C (5 °C/min), registrándose continuamente la señal del TCD.

#### 4.2.5. Espectroscopía infrarroja de adsorción de CO (IR-CO)

La adsorción de CO a baja temperatura (-160 °C) se estudió en una celda de transmisión con ventanas de KRS-5, acoplada a un espectrómetro FTIR Nicolet iS50 equipado con un detector DTGS. Se estableció una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y se realizaron 32 escaneos. La muestra previamente calcinada y reducida fue activada *in situ* a 300 °C (a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min) bajo un flujo de gas H<sub>2</sub> (30 mL/min) durante 1 hora. Posteriormente, la celda fue evacuada hasta alcanzar 10<sup>-8</sup> MPa en vacío dinámico a la misma temperatura de activación durante 1 hora. Finalmente, se redujo la temperatura a -160 °C en vacío dinámico y se dosificó CO. Los espectros se registraron de manera continua durante la adsorción y desorción de CO. Para procesar los espectros se utilizó el software Omnic 9.1.

#### 4.2.6. Espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS)

Se utilizó XPS para determinar el estado químico del Co, Ga, Ce y Zr en los catalizadores calcinados y reducidos *ex situ*. Los espectros se registraron al vacío (10<sup>-9</sup> mbar) y a 25 °C con un analizador PHOIBOS 150 MCD 9 de SPECS y una energía de rayos X Alka no monocromática de 1486.60 eV. La energía de enlace se corrigió utilizando la componente Al 2p (74.4 eV) o C 1s (284.6 eV) como referencias. El análisis de datos se realizó con el software CasaXPS (Casa Software Ltd) utilizando la biblioteca NIST [33]. Los catalizadores calcinados se redujeron *ex situ* bajo 50 mL/min de H<sub>2</sub> a 600 °C (10 °C/min) durante 3 hora y posteriormente se introdujeron en la línea de vacío del XPS para su medición.

### 4.3. Estudio catalítico

La hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub> se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable. Aproximadamente 0.25 g de muestra previamente reducidas *ex situ* se mezclaron con 5.5 g de SiC (con un lecho en la base de 0.5 g de SiC para evitar efecto de “hot pot”). Los materiales se activaron *in situ* a 400 °C (10 °C/min) durante 2 h bajo un flujo de H<sub>2</sub> (30 mL/min) antes de cada reacción. Posteriormente, la temperatura se ajustó a 200 °C y el catalizador se expuso a una mezcla de gases de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>= 3 (100 mL/min), empleando N<sub>2</sub> (5 mL/min) como estándar interno (Figura 2) y WHSV de 24000 mL/g<sub>Cat</sub>·h. Se utilizó un regulador de presión de acumulación para operar a 2 MPa. La temperatura se varió entre 200 y 320°C con incrementos de 40 °C. Los reactivos y los productos de reacción se analizaron en línea con un cromatógrafo de gases Agilent 8860 equipado con un detector TCD (HP-Plot/Q plus HP-Molesieve) y un FID (HP-Plot/U). Todas las líneas de productos se calentaron a 150 °C para evitar la condensación de subproductos. La cuantificación del producto se realizó utilizando factores de respuesta cromatográfica referenciados al N<sub>2</sub> como estándar interno.

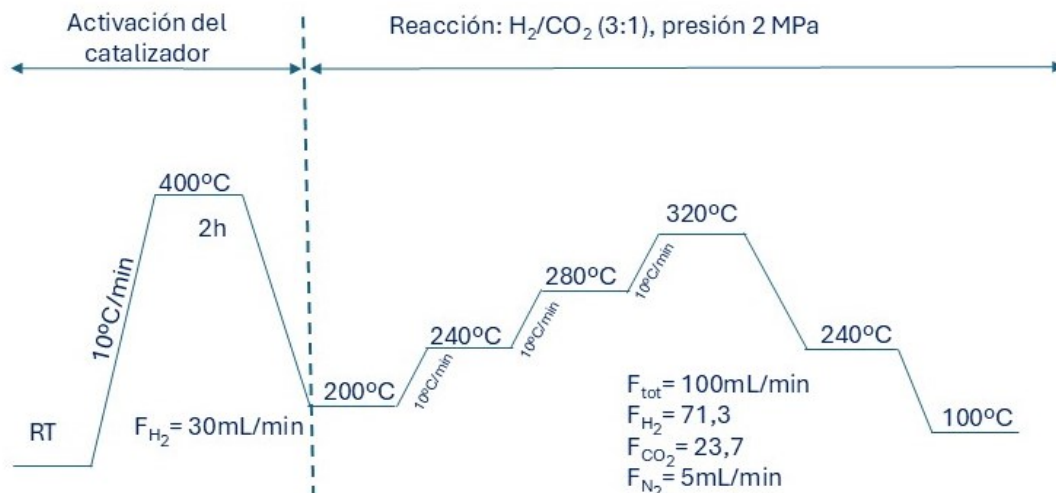
La conversión de CO<sub>2</sub> (X<sub>CO<sub>2</sub></sub>), la selectividad del producto (S) y el rendimiento espacio-tiempo de producto (STY) se calcularon de acuerdo con,

$$X_{CO_2} = \left( \frac{F_{CO_{out}} + F_{CH_4_{out}} + F_{CH_3OH_{out}} + F_{DME_{out}} + F_{C_2H_6_{out}}}{F_{CO_{out}} + F_{CO_{out}} + F_{CH_4_{out}} + F_{CH_3OH_{out}} + F_{DME_{out}} + F_{C_2H_6_{out}}} \right) * 100 \text{ (\%)} \quad (3)$$

$$S_i = \left( \frac{F_{i_{out}}}{F_{CO_{out}} + F_{CH_4_{out}} + F_{CH_3OH_{out}} + F_{DME_{out}} + F_{C_2H_6_{out}}} \right) * 100 \text{ (\%)} \quad (4)$$

$$STY_i \text{ (mol/g}_{Cat}h) = \frac{V_{CO_2} * X_{CO_2} * S_i * 60}{V_m * m_{cat}} \quad (5)$$

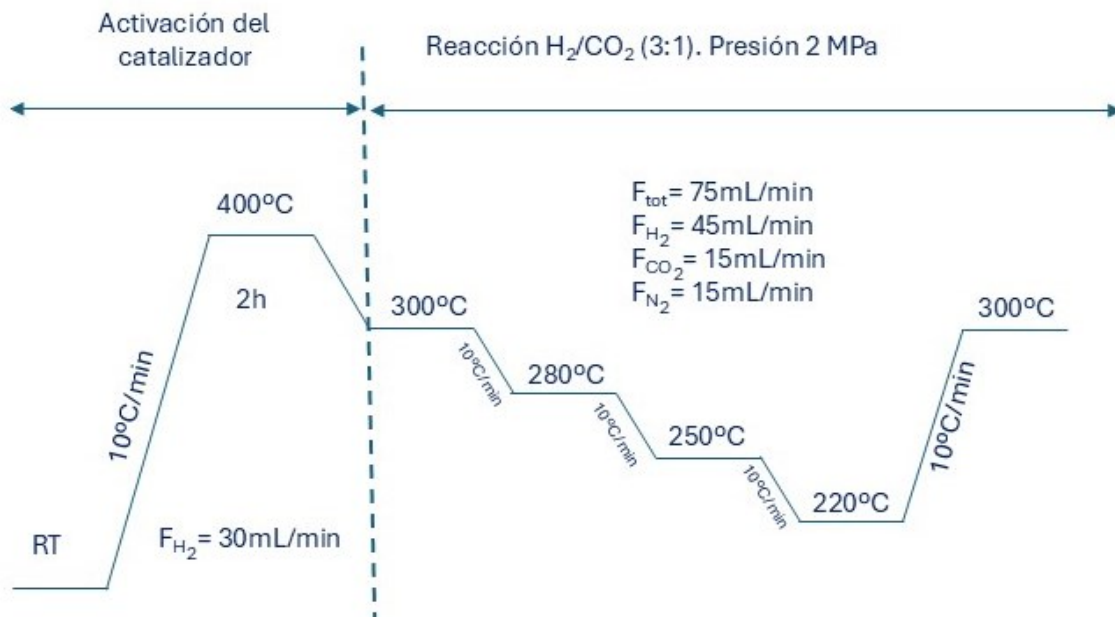
donde F<sub>i</sub> representa el flujo molar del compuesto i, V<sub>CO<sub>2</sub></sub> es el flujo volumétrico de CO<sub>2</sub>, V<sub>m</sub> es el volumen molar de gas ideal a temperatura y presión estándar, m<sub>cat</sub> es la masa del catalizador utilizado.



**Figura 2.** Esquema experimental de estudio catalítico estándar desarrollado en todos los materiales sintetizados.

#### 4.3.1. Estimación de energía de activación aparente

Para determinar la energía de activación aparente ( $E_{app}$ ) de formación de  $CH_4$  y  $CO$  se desarrolló el ensayo que se describe a continuación. Aproximadamente 0.02 g de muestra previamente reducidas *ex situ* se mezclaron con 0.5 g de  $SiC$ . Los materiales se activaron *in situ* a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  ( $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) durante 2 h bajo un flujo de  $H_2$  ( $30\text{ mL}/\text{min}$ ). Luego, la temperatura se ajustó a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  y el catalizador se expuso a una mezcla de gases de  $H_2/CO_2=3$  ( $60\text{ mL}/\text{min}$ ), empleando  $N_2$  ( $15\text{ mL}/\text{min}$ ) como estándar interno (Figura 3) y WHSV de  $225000\text{ mL}/\text{gCat}\cdot\text{h}$ . Se utilizó un regulador de presión de acumulación para operar a  $2\text{ MPa}$ . La temperatura se varió entre  $300$  y  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Durante todo el experimento se garantizó operar por debajo del equilibrio termodinámico de la reacción y en régimen de control cinético.



**Figura 3.** Esquema experimental de estudio catalítico para la obtención de la energía de activación aparente de  $CH_4$  y  $CO$  sobre todos los catalizadores.

#### 4.3.2. Ordenes aparentes de reacción de hidrogenación de $CO_2$

Se desarrollaron experimentos con presión parcial de  $H_2$  y  $CO_2$  variable a una temperatura constante de  $260\text{ }^\circ\text{C}$ . Para estudiar el efecto de las presiones parciales en la formación de metano y  $CO$  se ajustó la relación  $H_2/CO_2$  entre 1 y 6, utilizando  $N_2$  como gas de sacrificio para diluir la mezcla y mantener un control preciso sobre las presiones parciales. Esto permitió mantener constantes las presiones parciales de  $H_2$  ( $P_{H_2}$ ) y  $CO_2$  ( $P_{CO_2}$ ) en cada experimento, facilitando el estudio del efecto de  $P_{CO_2}$  y  $P_{H_2}$ , respectivamente, tal como se detalla a continuación en la tabla 3.



**Tabla 3.** Diseño experimental para el estudio de efecto de presiones parciales de  $H_2$  y  $CO_2$  en la hidrogenación de  $CO_2$  a 260 °C y 2 MPa.

Parámetro	Ratio $H_2/CO_2$	Flujo de Gases reactantes (mL/min)		
		$CO_2$	$H_2$	$N_2$
Efecto de $P_{CO_2}$	3	20	60	20
	2	30	60	10
	1,5	40	60	0
	6	10	60	30
Efecto de $P_{H_2}$	3	20	60	20
	4	20	80	0
	2	20	40	40
	1	20	20	60

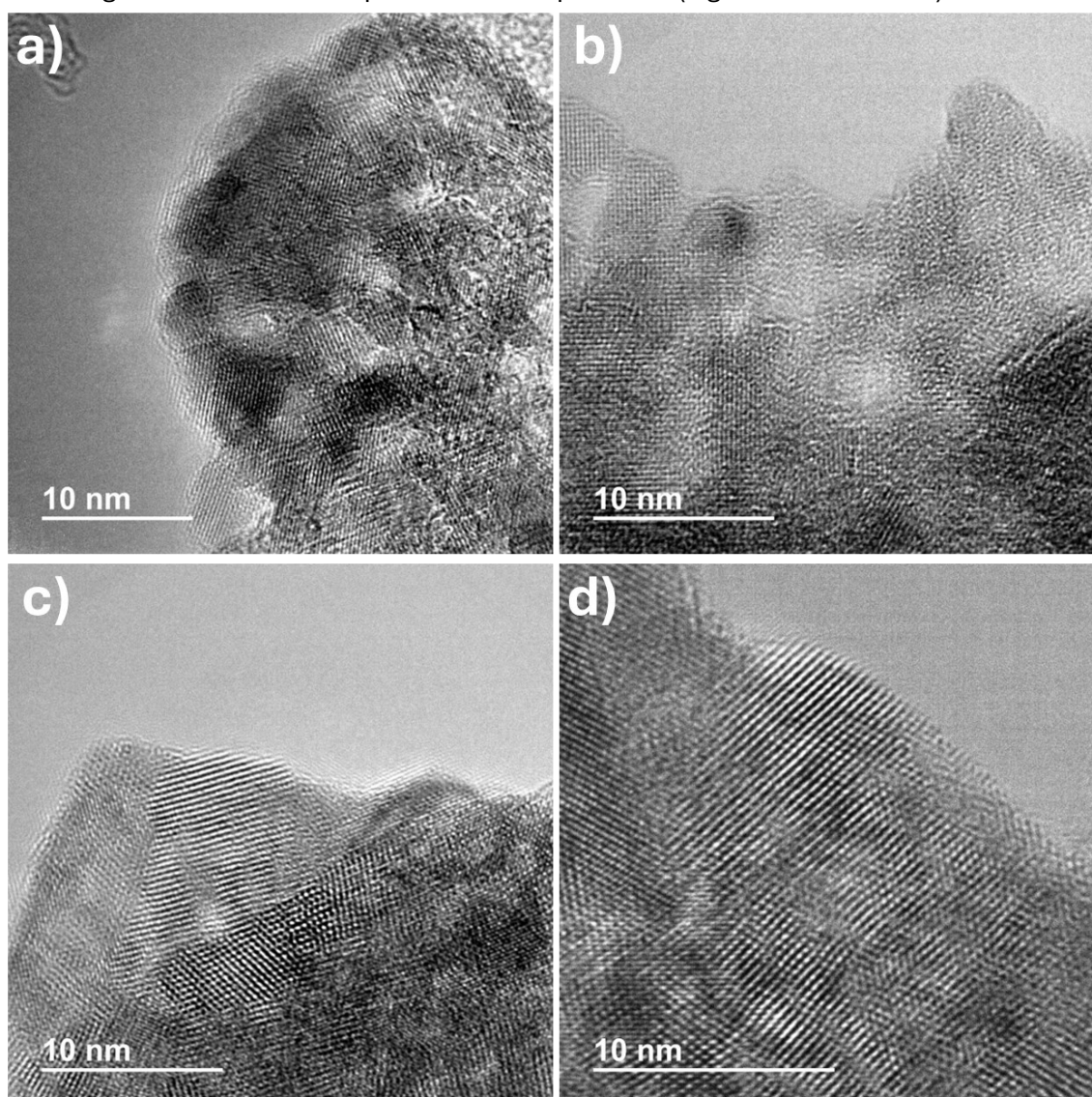
Las velocidades de formación de metano y CO medidas se ajustaron mediante un modelo cinético de ley de potencia siguiendo la expresión:  $r_i = k P_{H_2}^\alpha P_{CO_2}^\beta$ , donde  $r_i$  corresponde a la velocidad de formación de metano o CO,  $\alpha$  y  $\beta$  corresponden a los órdenes de reacción aparentes con respecto a las presiones parciales de  $H_2$  y  $CO_2$ , respectivamente.

## 5. Resultados y discusión

### 5.1. Caracterización de los materiales

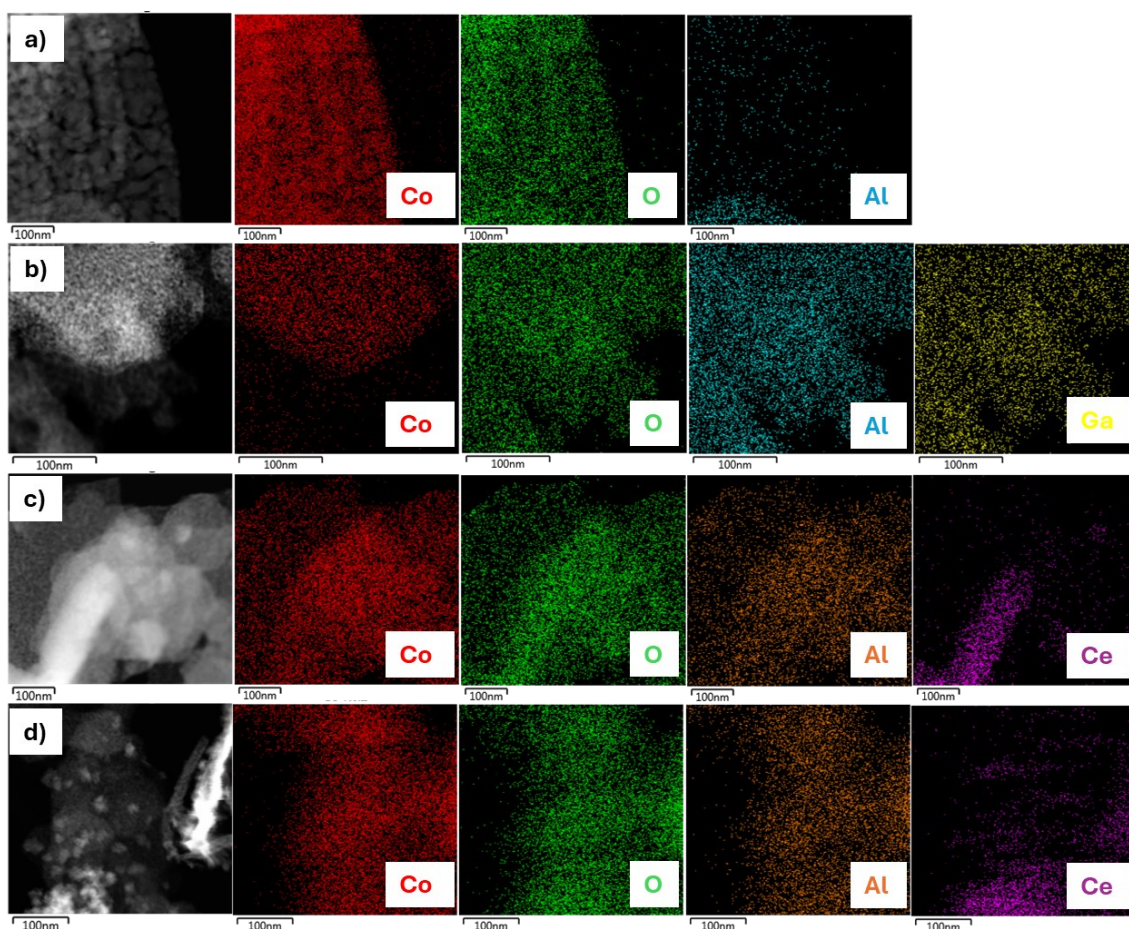
#### 5.1.1. Catalizadores hidrotermales

La Figura 4 presenta imágenes obtenidas mediante TEM de los materiales de cobalto y los materiales promovidos con galio (Ga), cerio (Ce) y una combinación de cerio y zirconio (Ce-Zr), los cuales fueron sintetizados utilizando el método hidrotermal y calcinados a 400° C durante 4h. El análisis de estas imágenes revela que todos los materiales muestran una estructura cristalina bien definida. Sin embargo, las imágenes TEM no proporcionan suficiente información para identificar la presencia las nanopartículas individuales de cobalto o de los promotores (Ga o Zr). Solo en los materiales con cerio se observó la formación de grandes cristales de CeO<sub>2</sub> lo que confirma que este método de síntesis no fue eficaz logrando una buena dispersión de este promotor (Figura A1 en Anexo 1).



**Figura 4.** Imágenes TEM de los materiales a) CoAl<sub>HT</sub>, b) CoGaAl<sub>HT</sub>, c) CoCeAl<sub>HT</sub> y d) CoCe-ZrAl<sub>HT</sub> sintetizados por el método hidrotermal y calcinados a 400° C durante 4 h.

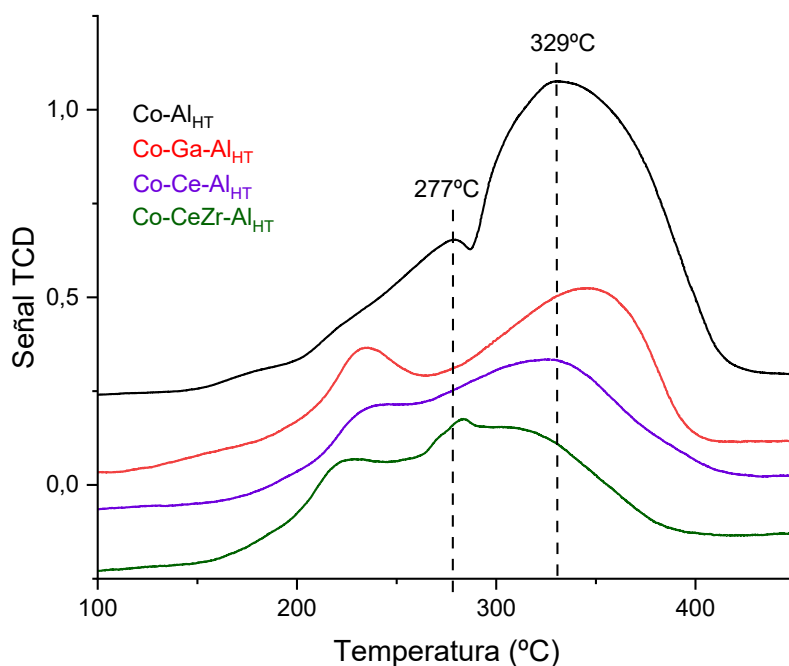
Para comprender mejor la distribución del cobalto y promotores, se realizaron mediciones STEM-EDX como se muestra en la Figura 5. En los catalizadores  $\text{CoAl}_{\text{HT}}$  y  $\text{CoGaAl}_{\text{HT}}$ , los análisis revelan que ambos elementos están distribuidos de manera uniforme, con el galio mostrando una dispersión homogénea sin formación de agregados. Sin embargo, los catalizadores que incluyen cerio, tales como los  $\text{CoCe}_{\text{HT}}$  y  $\text{CoCeZr}_{\text{HT}}$ , una vez más exhiben una clara formación de grandes cristales de  $\text{CeO}_2$ . Esto sugiere que el cerio no se dispersa de manera uniforme y tiende a formar grandes agrupaciones de cristales, lo que probablemente se deba a la alta proporción de cerio utilizada durante la síntesis (razón molar  $\text{Co/Al/Ce} = 1/1/1$ ) (Figura A2 de Anexo 1). En el caso del catalizador que contiene zirconio ( $\text{CoCeZr}_{\text{HT}}$ ), no se detectó la presencia de zirconio en las mediciones STEM-EDX, probablemente debido a la combinación de la baja proporción en la mezcla (razón molar  $\text{Co/Al/Ce/Zr} = 1/1/0.8/0.2$ ) y su alta dispersión en superficie.



**Figura 5.** Imágenes STEM-EDX de los materiales a)  $\text{CoAl}_{\text{HT}}$ , b)  $\text{CoGaAl}_{\text{HT}}$ , c)  $\text{CoCeAl}_{\text{HT}}$  y d)  $\text{CoCe-ZrAl}_{\text{HT}}$  sintetizados por el método hidrotérmal y calcinados a 400 °C durante 4 h.

El análisis de TPR proporcionó información sobre la capacidad de reducción de los catalizadores y la interacción entre el metal y el soporte (Figura 6). En el catalizador  $\text{CoAl}_{\text{HT}}$  se identificaron dos máximos a 277 °C y 329 °C que según la literatura se puede atribuir a la reducción de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  que se produce en dos etapas principales: la primera a baja temperatura asignada a la reducción de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{CoO}$ , y la segunda a temperatura más alta, asignada a la reducción de  $\text{CoO}$  a  $\text{Co}^0$  [23]. En el caso particular del catalizador dopado con galio, el primer pico de reducción se presenta a temperaturas más bajas en comparación

con el catalizador sin Ga. Esto indica que el galio facilita la reducción de  $\text{Co}^{3+}$  a temperaturas inferiores ( $\sim 230$  °C), promoviendo una mayor reducibilidad. Sin embargo, el segundo pico que corresponde a la reducción de  $\text{CoO}$  a  $\text{Co}^0$  se encuentra a una temperatura superior a la del catalizador  $\text{CoAl}_{\text{HT}}$ . Por tanto, la presencia de Ga promueve la reducción del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pero a su vez estabiliza iones de  $\text{Co}^{2+}$  a temperaturas menores a  $350$  °C [21] [34]. Por otra parte, la incorporación de  $\text{CeO}_2$  mejora la reducibilidad de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  al desplazar los picos de reducción a temperaturas más bajas, mientras que este efecto se ve aún más marcado con la adición de  $\text{ZrO}_2$ , desplazando el pico de reducción de  $\text{CoO}$  a temperaturas menores a los  $300$  °C.



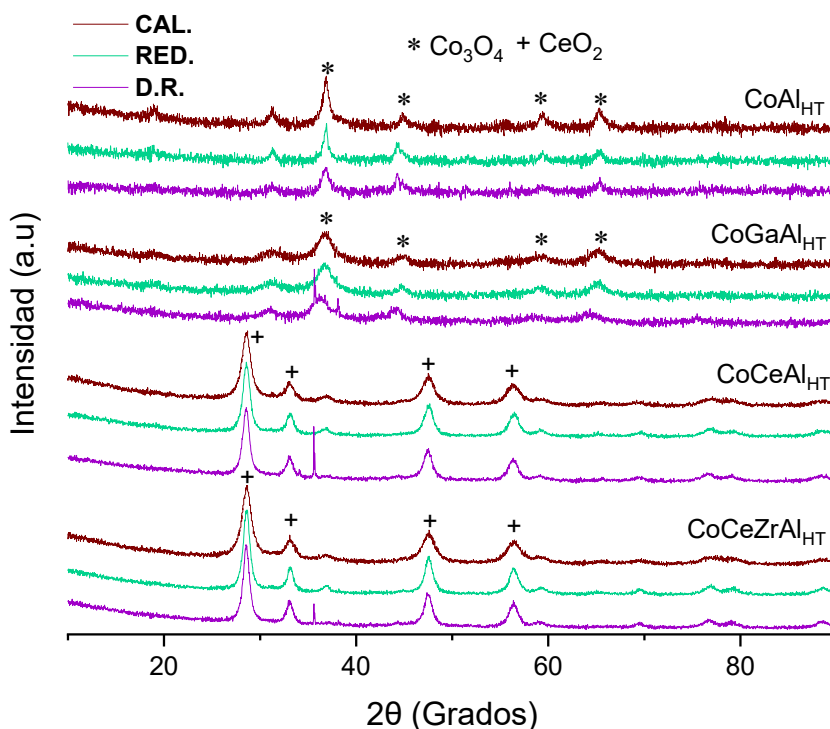
**Figura 6.** TPR catalizadores de los materiales a)  $\text{CoAl}_{\text{HT}}$ , b)  $\text{CoGaAl}_{\text{HT}}$ , c)  $\text{CoCeAl}_{\text{HT}}$  y d)  $\text{CoCeZrAl}_{\text{HT}}$  sintetizados por el método hidrotermal y calcinados a  $400$  °C durante  $4$  h.

Para cuantificar el porcentaje de cobalto reducido (Tabla 4), se usó la estequiometría de la reacción de reducción de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  a cobalto metálico (Co), donde cada mol de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  consume  $3$  moles de  $\text{H}_2$  para reducirse completamente. Se midió el volumen de  $\text{H}_2$  consumido durante los experimentos TPR y se comparó con el valor teórico necesario para la reducción completa de cada muestra. El porcentaje de cobalto reducido se calculó como el cociente entre el  $\text{H}_2$  consumido experimentalmente y el  $\text{H}_2$  teórico.

**Tabla 4.** Cuantificación del porcentaje de cobalto reducido: La tabla muestra los porcentajes de cobalto reducido en cada una de las muestras:  $\text{CoAl}_{\text{HT}}$ ,  $\text{CoGaAl}_{\text{HT}}$ ,  $\text{CoCeAl}_{\text{HT}}$  y  $\text{CoCeZrAl}_{\text{HT}}$  basado en los datos obtenidos mediante TPR.

Muestra	Cobalto reducido (%)
$\text{CoAl}_{\text{HT}}$	41.18%
$\text{CoGaAl}_{\text{HT}}$	10.51%
$\text{CoCeAl}_{\text{HT}}$	8.34%
$\text{CoCeZrAl}_{\text{HT}}$	8.16%

En la difracción de rayos X (Figura 7) se observa que tanto el catalizador que contiene solo cobalto como el que contiene cobalto y galio prevalecen picos de óxido de cobalto tras reducir *ex situ*. La ausencia de picos de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  sugiere que este se encuentra altamente disperso. Sin embargo, en los catalizadores que contienen cerio ( $\text{CoCe}_{\text{HT}}$  y  $\text{CoCeZr}_{\text{HT}}$ ) prevalece principalmente el pico de óxido de cerio, mientras que la contribución de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es muy pequeña y el Zr parece estar altamente dispersos. Este resultado va en línea con la microscopía TEM y STEM-EDX, donde se observó claramente que en los materiales promovidos con Ce este no se dispersó homogéneamente en el material y formó grandes cristales de  $\text{CeO}_2$ . Los picos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  son muy débiles, lo que significa que se encuentra muy disperso en la superficie del material [35]. Tras la reducción *ex situ* a  $600^\circ\text{C}$  la estructura prácticamente no cambió, se observaron los mismos picos de óxido de cobalto y óxido de cerio. Una vez realizada la catálisis se recuperaron los catalizadores y se midió DRX, en este caso, se siguen observando picos pertenecientes a los óxidos de cobalto y de cerio. Es completamente comprensible que el Co metálico tras ser expuesto al ambiente se re-oxide impidiendo una identificación clara del estado de valencia bajo condiciones reductoras o de reacción, aun así, es evidente que sobre  $\text{CoAl}_{\text{HT}}$  y  $\text{CoGaAl}_{\text{HT}}$  abunda el cobalto, mientras que sobre  $\text{CoCeAl}_{\text{HT}}$  y  $\text{CoCeZrAl}_{\text{HT}}$  abunda el cerio.



**Figura 7.** DRX de los catalizadores  $\text{CoAl}_{\text{HT}}$ ,  $\text{CoGaAl}_{\text{HT}}$ ,  $\text{CoCeAl}_{\text{HT}}$ , y  $\text{CoCe-ZrAl}_{\text{HT}}$  sintetizados por el método hidrotérmal, calcinados a  $400^\circ\text{C}$  durante 4 h (CAL.), reducidos *ex situ* a  $600^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) durante 3 h bajo flujo de hidrógeno ( $50\text{ mL}/\text{min}$ ) (RED.), y después de la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  (D.R.).

La composición química determinada por ICP-OES y el tamaño de cristal calculado mediante la ecuación de Scherrer se muestran en la tabla 5. Los resultados indican que la presencia de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  reduce el tamaño de las nanopartículas de óxido de cobalto. Este efecto sugiere que el galio actúa como promotor estructural, aumentando la dispersión del

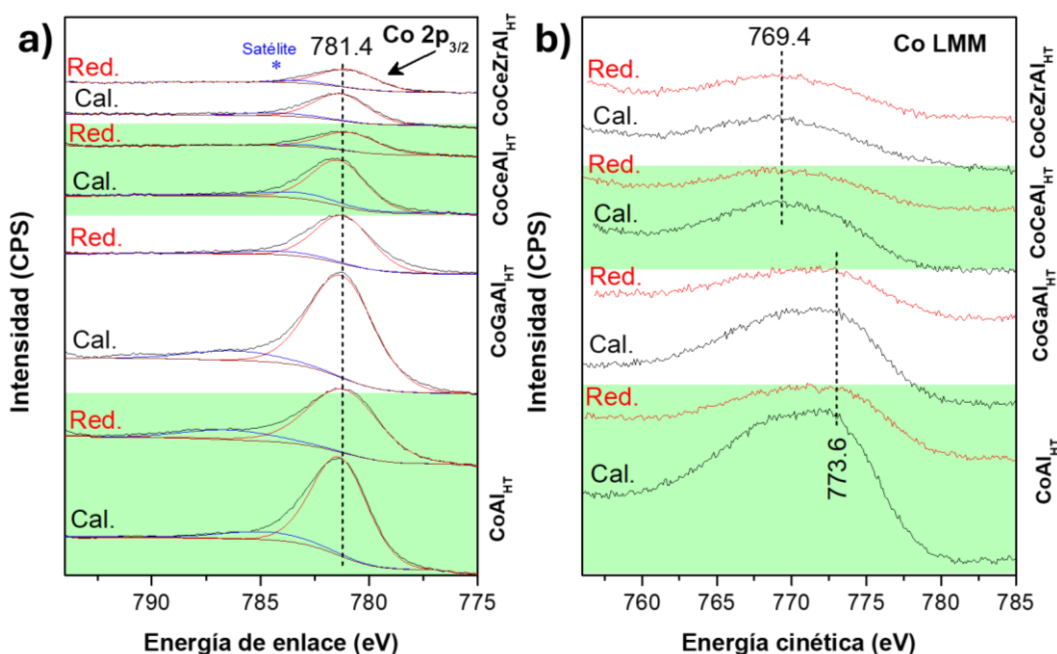
cobalto, mientras que el cerio y el zirconio no parecen tener un efecto significativo en el tamaño de las nanopartículas de cobalto.

**Tabla 5.** Carga metálica y tamaño de cristal en catalizadores  $\text{CoAl}_{\text{HT}}$ ,  $\text{CoGaAl}_{\text{HT}}$ ,  $\text{CoCeAl}_{\text{HT}}$  y  $\text{CoCeZrAl}_{\text{HT}}$ , calcinados a  $400^\circ\text{C}$  durante 2 h (CAL.), reducidos *ex situ* a  $600^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) durante 3 h (RED.), y después de la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  (D.R.) y átomos totales de cobalto en la superficie.

Muestra	Tamaño de cristal (nm) <sup>α</sup>			Carga metálica (%) <sup>δ</sup>					Átomos Co en la superficie
	CAL.	RED.	D.R.	Co	Ga	Ce	Al	Zr	
$\text{CoAl}_{\text{HT}}$	9.99	13.91	9.26	86.78	-	-	13.22	-	8.53E+20
$\text{CoGaAl}_{\text{HT}}$	4.39	4.74	4.24	32.83	56.9	-	10.2	-	7.34E+20
$\text{CoCeAl}_{\text{HT}}$	7.66	9.81	10.29	26.10 <sup>β</sup>	-	61.96 <sup>β</sup>	11.94 <sup>β</sup>	-	3.35E+20
$\text{CoCeZrAl}_{\text{HT}}$	7.16	10.44	10.61	27.43 <sup>β</sup>	-	60.02 <sup>β</sup>	12.55 <sup>β</sup>	-	3.76E+20

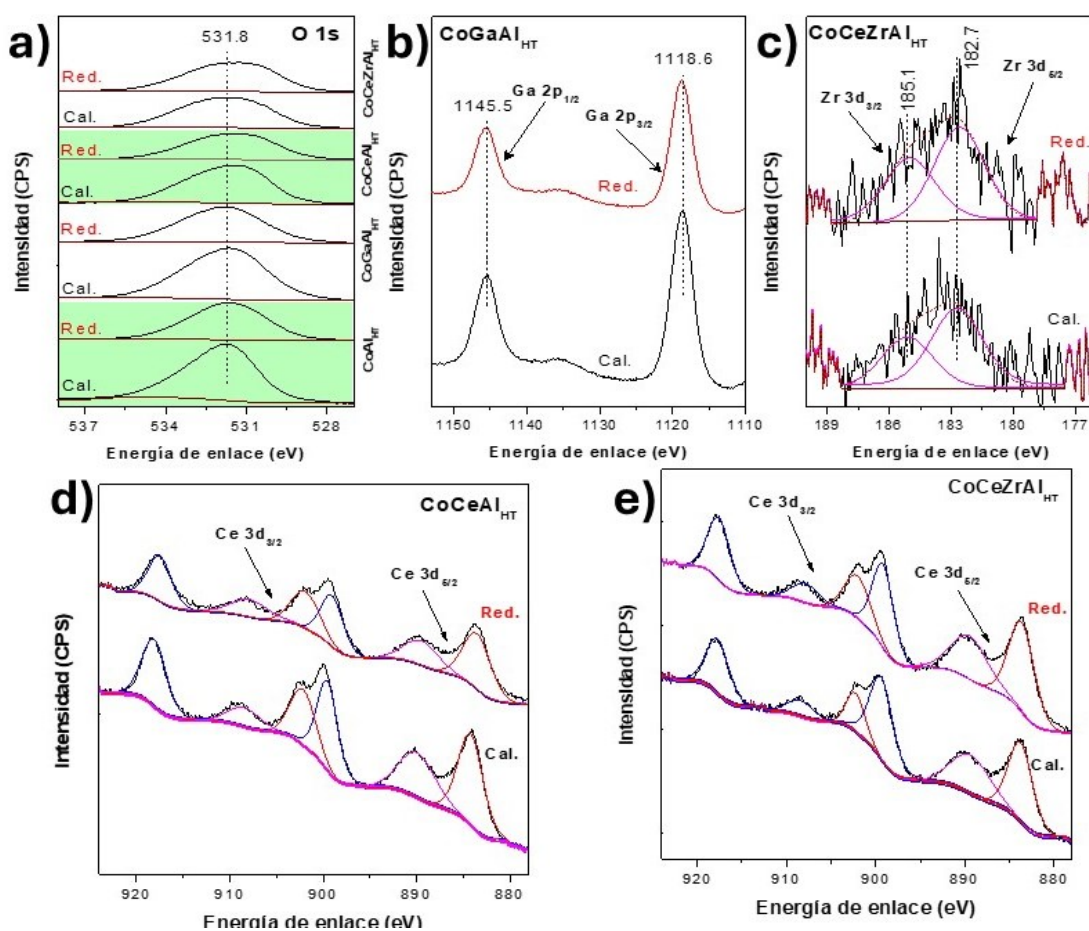
<sup>α</sup>Calculado por la ecuación de Scherrer a partir de DRX  
<sup>β</sup>Calculado por análisis STEM-EDX  
<sup>δ</sup>Calculado por ICP-OES

La superficie de los materiales hidrotermales se estudió a través de XPS. En la Figura 8a se observa el espectro core level de Co  $2p_{3/2}$  de los catalizadores calcinados y reducidos. Los espectros muestran principalmente un pico representativo de cobalto a  $781.4\text{ eV}$ , corroborando la ausencia del satélite asociado a  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , lo cual es consistente con los resultados obtenidos del BE del NIST [36][37]. Los catalizadores reducidos *ex situ* parece que se volvieron a oxidar ya que no muestran diferencias significativas con el material calcinado. De los espectros del pico AES del Co (CoLMM) se observa un cambio en el entorno local de las especies cobalto al incorporar Ce y Zr en el catalizador (Figura 8b).



**Figura 8.** XPS de catalizadores  $\text{CoAl}_{\text{HT}}$ ,  $\text{CoGaAl}_{\text{HT}}$ ,  $\text{CoCeAl}_{\text{HT}}$ , y  $\text{CoCe-ZrAl}_{\text{HT}}$  sintetizados por el método hidrotermal. a) Espectro Co  $2p_{3/2}$  y b) Auger Co LMM de los catalizadores calcinados ( $400^\circ\text{C}$  durante 4 h) y reducidos *ex situ* ( $600^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) durante 3 h). Corrección de carga al Al2p (BE= X eV)

La Figura 9a muestra los espectros core level de O 1s. Todos los materiales se caracterizaron por un único pico a 531.8 eV correspondiente al oxígeno reticular, característico de óxidos metálicos [38]. Por otra parte, las Figuras 9b y 9c representan los espectros core level de Ga 2p y Zr 3d, respectivamente. La posición de las energías de enlace de ambos promotores sugiere que tanto en los catalizadores calcinados como reducidos el galio en CoGaAl<sub>HT</sub> y el zirconio en CoCeZrAl<sub>HT</sub> permanecen como Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub>, respectivamente [33], [39]. En el caso del galio, el valor  $\alpha'$  de 2180.5 eV también lo confirma (Tabla 6). Es importante señalar que tras la adición de Ga no se observaron cambios en la energía de enlace del Co, lo que indica la ausencia de transferencia electrónica entre ambas especies.



**Figura 9.** Espectros XPS de a) O 1s, b) Ga 2p, c) Zr 3d y d-e) Ce 3d de las muestras CoAl<sub>HT</sub>, CoGaAl<sub>HT</sub>, CoCeAl<sub>HT</sub>, y CoCe-ZrAl<sub>HT</sub> de los catalizadores calcinados (400 °C durante 4 h) y reducidos ex situ (600 °C (10 °C/min) durante 3 h).

El espectro XPS de Ce3d<sub>5/2</sub> (Figura 10d-e) mostró picos con energías de enlace correspondientes a Ce<sup>4+</sup> mayoritariamente, aun cuando la coexistencia de Ce<sup>3+</sup> no se puede descartar [40], [41], [42].

La Tabla 6 muestra una estimación de la composición superficial de cada catalizador sintetizado por el método hidrotérmal tras ser calcinado y reducido. La fracción de Ga aumentó de 3.7% a 8.5% en superficie después de reducir el material CoGaAl<sub>HT</sub> lo que significa que las condiciones reductoras promueven la dispersión superficial del galio, que a su vez se puede interpretar como un aumento de más de dos veces el número de átomos de Co interactuando con Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El cerio no sigue un comportamiento sistemático ya que

en CoCeAl<sub>HT</sub> tras reducir parece que incrementa en superficie, pero sobre CoCeZrAl<sub>HT</sub> el efecto fue inverso. Mientras tanto el ZrO<sub>2</sub> no mostró cambios significativos en superficie y se comprobó que efectivamente la carga de este promotor fue muy baja (~0.26% de elementos en superficie), lo que explica que no se haya podido detectar por técnicas como STEM-EDX o DRX.

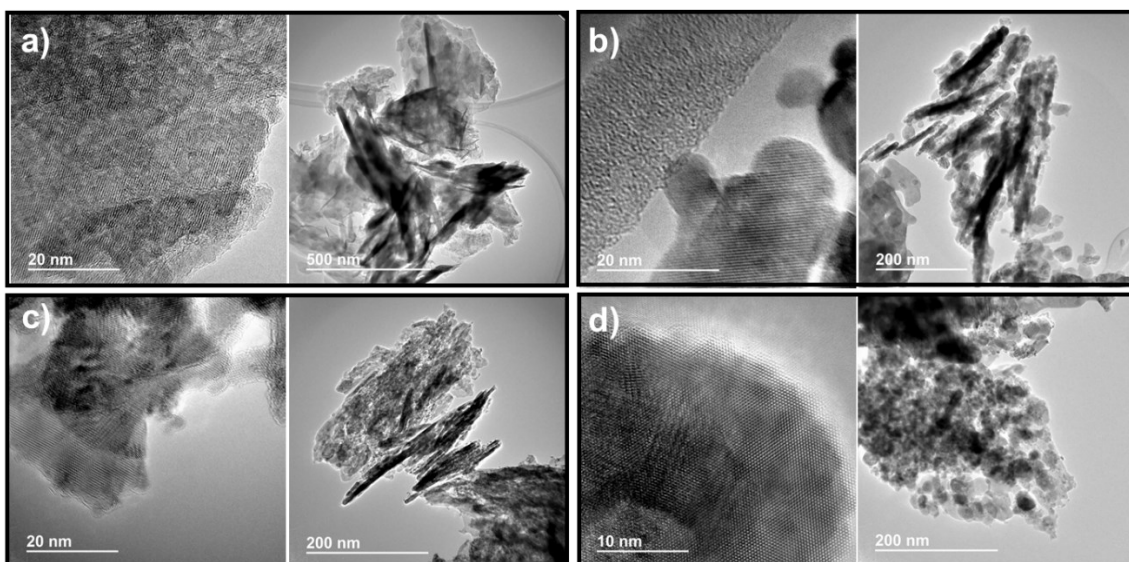
**Tabla 6.** Estimación de las composiciones atómicas superficiales de los catalizadores CoAl<sub>HT</sub>, CoGaAl<sub>HT</sub>, CoCeAl<sub>HT</sub>, y CoCe-ZrAl<sub>HT</sub> determinadas por XPS.

Cat.	Trat.	Fracción de elementos en superficie (%)					
		O1s	Co2p <sub>3/2</sub>	Al2p	Ga2p <sub>3/2</sub>	Ce3d	Zr3d <sub>5/2</sub>
CoAl <sub>HT</sub>	Cal.	66.5	10.57	22.93	-	-	-
	Red.	65.78	7.02	27.21	-	-	-
CoGaAl <sub>HT</sub>	Cal.	62.78	7.12	26.42	3.68	-	-
	Red.	66.95	3.56	20.95	8.54	-	-
CoCeAl <sub>HT</sub>	Cal.	69.12	2.87	25.33	-	1.62	-
	Red.	72.02	2.3	21.5	-	2.15	-
CoCeZrAl <sub>HT</sub>	Cal.	68.7	2.94	23.29	-	2.49	0.24
	Red.	65.3	1.56	29.73	-	1.54	0.29
Cat.	Trat.	Relaciones atómicas (%)					
		Ce/Metal	Ga/Metal	Zr/Metal	Co/Metal	Al/Metal	
CoAl <sub>HT</sub>	Cal.	-	-	-	31.55	68.45	
	Red.	-	-	-	20.51	79.49	
CoGaAl <sub>HT</sub>	Cal.	-	9.89	-	19.13	70.98	
	Red.	-	25.84	-	10.77	63.39	
CoCeAl <sub>HT</sub>	Cal.	8.68	-	-	9.29	82.03	
	Red.	14.97	-	-	8.22	76.81	
CoCeZrAl <sub>HT</sub>	Cal.	15.43	-	0.77	9.39	74.41	
	Red.	9.02	-	0.84	4.49	85.65	



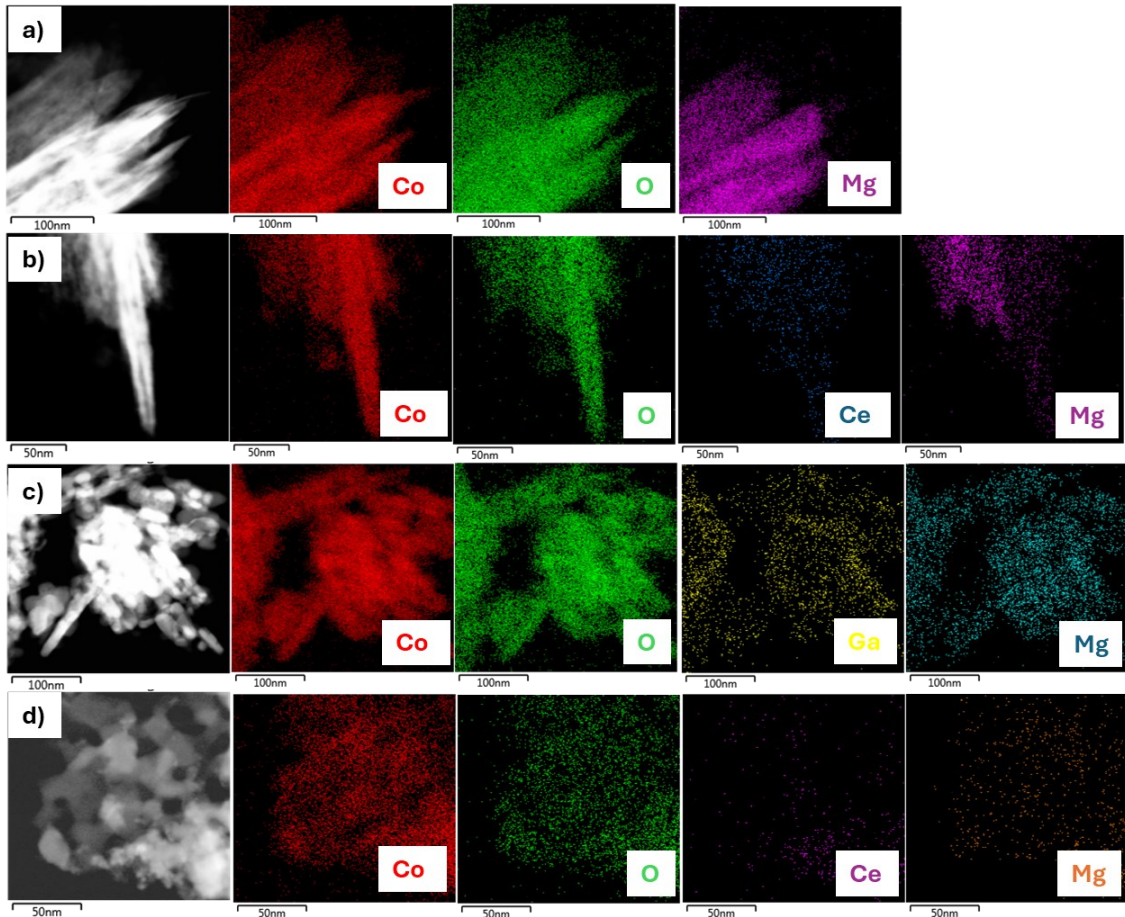
### 5.1.2. Catalizadores invertidos

Las imágenes obtenidas mediante TEM de los materiales invertidos sintetizados se muestran en la Figura 10a-b. En los catalizadores calcinados promovidos mediante el método de intercambio iónico no se observa la formación de nanopartículas o aglomerados de los promotores (Figura 10c-h). La combinación de la microscopía electrónica de barrido con dispersión de energía de rayos X brindan información visual de la distribución de elementos en cada material invertido (Figura 11).



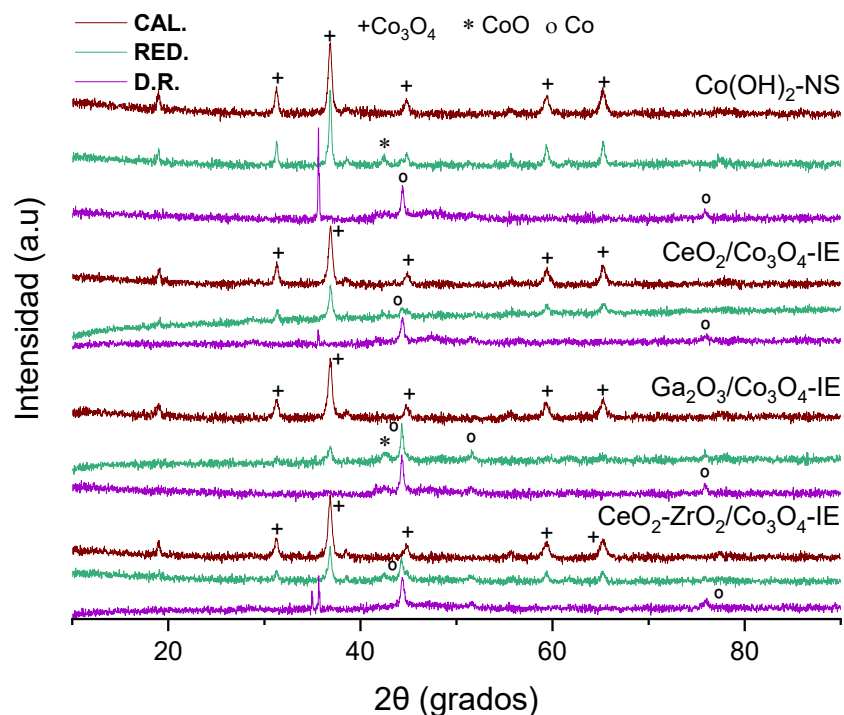
**Figura 10.** Imágenes TEM de nanohojas de a)  $\text{Co(OH)}_2$  y los sistemas invertidos b)  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}$ , c)  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}$  y d)  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}$  sintetizados por el método de intercambio iónico y calcinados a  $400^\circ\text{C}$  durante 2h.

Los resultados STEM-EDX muestran que los elementos están distribuidos de manera homogénea en el material, sin evidencia de formación de aglomerados. Esta distribución uniforme de los promotores es fundamental para mejorar la actividad catalítica, ya que asegura mayores puntos de interacción metal-promotor cruciales durante la catálisis. El punto isoeléctrico del material base  $\text{Co(OH)}_2$  de pH 5, y la cercanía del pH 11 empleado durante el intercambio iónico como se describe en la metodología de síntesis. Basándonos en esta información se propone modificar el pH del método de intercambio iónico para materiales de tipo  $\text{Co(OH)}_2$ .



**Figura 11.** Imágenes STEM-EDX de los materiales a)  $\text{Co}(\text{OH})_2$  y los sistemas invertidos b)  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ -IE, c)  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ -IE y d)  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ -IE sintetizados por el método de intercambio iónico y calcinados a  $400^\circ\text{C}$  durante 2 h.

La difracción de rayos X muestra únicamente picos correspondientes a óxidos de cobalto en todos los catalizadores calcinados, lo que sugiere que los promotores están altamente dispersos en el material (Figura 12). Este resultado está en línea con la distribución uniforme de los elementos observada en microscopía. Después de reducir *ex situ* a  $600^\circ\text{C}$ , se identificaron nuevos picos, todos relacionados con diferentes formas de cobalto que incluyen  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$  y  $\text{Co}^0$ . Sin embargo, los catalizadores recuperados después de reacción muestran solo picos leves correspondientes a  $\text{Co}^0$ , a pesar de la presencia inicial de múltiples especies de cobalto. Esto indica que, durante la reacción los catalizadores han experimentado una transformación significativa donde el cobalto ha pasado en su mayor parte a la forma metálica. Este cambio sugiere que los catalizadores, al estar expuestos a altas temperaturas y atmósfera química de reacción los óxidos de cobalto se vuelven menos estables y se termina reduciendo a su forma metálica.



**Figura 12.** DRX de los catalizadores  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}$  y  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}$ , calcinados a  $400^\circ\text{C}$  durante 2 h (**CAL.**), reducidos *ex situ* a  $600^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) durante 3 h (**RED.**), y después de la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  (**D.R.**).

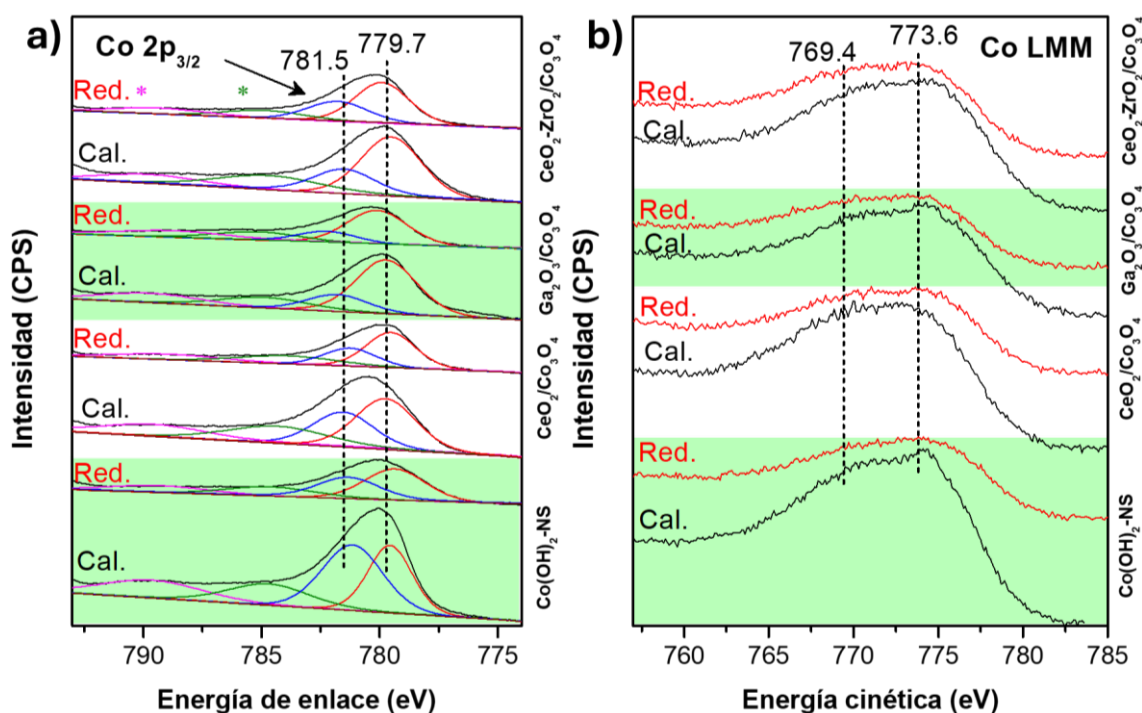
La Tabla 7 presenta la composición química determinada por ICP-OES y el tamaño de cristal de cobalto calculado mediante la ecuación de Scherrer. Se pudo comprobar que la carga de promotores por el método de intercambio iónico fue efectiva. Además, los datos muestran que al incorporar promotores disminuye la sinterización del cobalto durante los tratamientos térmicos, manteniendo tamaños de cristales pequeños. Durante la reducción se observa un aumento en el tamaño de cristal. Este fenómeno puede explicarse por el crecimiento de las partículas de cobalto durante la exposición a altas temperaturas y a atmósfera reductora. Bajo estas estas condiciones las partículas de cobalto pueden unirse y formar partículas más grandes, conduciendo así al crecimiento del tamaño de las partículas de cobalto. Este cambio en el tamaño de cristal después de la reducción podría afectar la dispersión del cobalto y, por lo tanto, influir en la actividad catalítica del material. El efecto estructural de reducción del tamaño sugiere que los  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{CeO}_2$  ayudan a mantener una dispersión alta del cobalto, aunque el  $\text{CeO}_2$  en menor medida. La dispersión mejorada contribuye a lograr un mayor número de átomos de cobalto expuestos en superficie, que a su vez se traduce en un mayor número de sitios.

**Tabla 7.** Carga metálica y tamaño de cristal en catalizadores  $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-NS}$ ,  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}$  y  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}$ , calcinados a  $400^\circ\text{C}$  durante 2 h (**CAL.**), reducidos ex situ a  $600^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) durante 3 h (**RED.**), y después de la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  (**D.R.**) y átomos totales de cobalto en la superficie.

Muestra	Tamaño de cristal (nm) <sup>α</sup>			Carga metálica (%) <sup>β</sup>					Átomos totales Co en la superficie
	CAL.	RED.	D.R.	Co	Ga	Ce	Mg	Zr	
<b><math>\text{Co}(\text{OH})_2\text{-NS}</math></b>	22.25	37.71	34.75	61.45	-	-	2.35	-	2.71E+20
<b><math>\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}</math></b>	20.66	23.24	25.7	58.31	-	4.04	1.19	-	2.77E+20
<b><math>\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}</math></b>	19.8	32.55	31.18	60.8	1.31	-	1.37	-	3.02E+20
<b><math>\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}</math></b>	20.21	23.2	25.92	58.2	-	3.06	1.25	0.33	2.83E+20

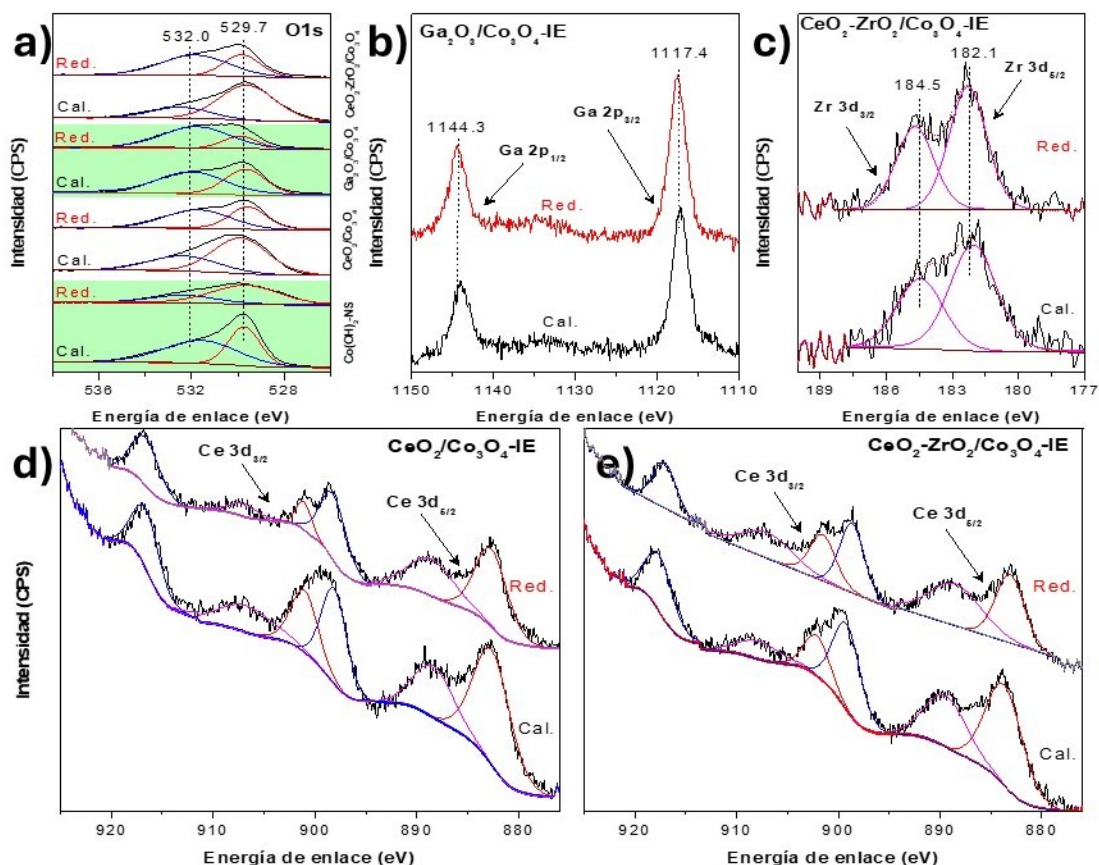
<sup>α</sup>Calculado por la ecuación de Scherrer a partir de DRX  
<sup>β</sup>Calculado por ICP-OES

La Figura 13 muestra el espectro core level de  $\text{Co } 2p_{3/2}$  de los catalizadores sintetizados por el método de intercambio iónico, así como los picos de la transición Auger  $\text{Co LMM}$  correspondiente a cada material calcinado y reducido ex situ. Se observa un pico que, junto con la ausencia de un satélite, corrobora que las muestras corresponden a  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Además, el análisis Auger indica ligeros cambios tras la reducción, sugiriendo modificaciones en el entorno local de las especies de cobalto. La ausencia de  $\text{Co}^0$  en las muestras reducidas podría atribuirse a la exposición a la atmósfera durante su preparación para la medida XPS, lo que resulta en la detección de óxido de cobalto en su lugar



**Figura 13.** XPS de catalizadores  $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-NS}$ ,  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}$  y  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}$ . a) Espectros  $\text{Co } 2p_{3/2}$  y b) Auger  $\text{Co LMM}$  de los catalizadores calcinados ( $400^\circ\text{C}$  durante 4 h) y reducidos ex situ ( $600^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) durante 3 h).

En la Figura 14a se presentan los espectros de O1s. Se observan dos picos a 529.7 eV y 532.0 eV que se pueden asignar según literatura a oxígeno reticular de los óxidos metálicos y a grupos OH o vacancias de oxígeno, respectivamente [43], [44], [45]. Mientras tanto, el Ga 2p<sub>3/2</sub> (Figura 14b) mostró un pico a BE 1117.4 eV, ligeramente inferior al encontrado en el material sintetizado por el método hidrotermal, sin embargo, el  $\alpha$  de 2181.2 eV (Tabla 8) se ajusta según literatura con Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muy disperso en capas delgadas en la superficie lo que explica el desplazamiento del pico [33], [46], [47]. La Figura 14c representa el core level Zr 3d, que al igual que en el catalizador CoCeZrAl<sub>HT</sub>, en el sistema invertido CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE se mantuvo como ZrO<sub>2</sub> [33]



**Figura 14.** Espectros XPS de a) O 1s, b) Ga 2p, c) Zr 3d y d-e) Ce 3d de las muestras Co(OH)<sub>2</sub>-NS, CeO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE y CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE de catalizadores calcinados (400°C durante 4 h) y reducidos ex situ (600 °C (10 °C/min) durante 3 h).

Los espectros XPS de Ce 3d de los catalizadores CeO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE y CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE se muestran en las Figuras 14d y 14e, respectivamente. Similar a los materiales hidrotermales, los sistemas invertidos mostraron picos con energías de unión correspondientes a Ce<sup>4+</sup> [48]. Según los datos cuantitativos colectados por XPS y que se muestran en la Tabla 8, aproximadamente el 85% de átomos metálicos en superficie se corresponden a Co en los catalizadores promovidos. El Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el ZrO<sub>2</sub> mostraron ser sensibles a las condiciones de pretratamiento, favoreciendo su dispersión durante el tratamiento de reducción con un incremento de hasta un 3% de átomos metálicos en superficie, mientras que, el CeO<sub>x</sub> permanece invariable ante este factor. Además, en todos los sistemas invertidos se detectó un incremento del número de vacancias de oxígeno tras reducir los materiales. Este dato es muy importante porque en varios trabajos la presencia de vacancias de oxígeno en la estructura se ha relacionado con los sitios activos de hidrogenación de CO<sub>2</sub>. Aquí se

encontró que el catalizador con mayor cantidad de vacancias es el Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE con aproximadamente un 76% de los oxígenos totales, seguido con un 62% por los dos catalizadores promovidos con CeO<sub>2</sub> y finalmente el catalizador de referencia Co(OH)<sub>2</sub>-NS con solo un 27%.

**Tabla 8.** Estimación de las composiciones atómicas superficiales de los catalizadores Co(OH)<sub>2</sub>-NS, CeO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE y CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE calcinados y reducidos *ex situ*, determinado por XPS.

Cat. (/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	Trat.	Fracción de elementos en superficie (%)					
		O1s <sub>532.0eV</sub>	O1s <sub>529.7eV</sub>	Co2p <sub>3/2</sub>	Ga2p <sub>3/2</sub>	Ce3d	Zr3d <sub>5/2</sub>
Co(OH) <sub>2</sub>	Cal.	46.32	33.81	19.87	-	-	-
	Red.	22.57	60.61	16.82	-	-	-
CeO <sub>2</sub> /	Cal.	28.83	53.53	14.32	-	1.83	-
	Red.	51.69	32.37	13.29	-	1.26	-
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /	Cal.	47.28	36.57	14.57	1.59	-	-
	Red.	62.48	19.6	15.35	2.57	-	-
CeO <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub> /	Cal.	19.65	58.53	18.95	-	1.28	0.4
	Red.	52.52	30.75	13.81	-	1.1	0.81

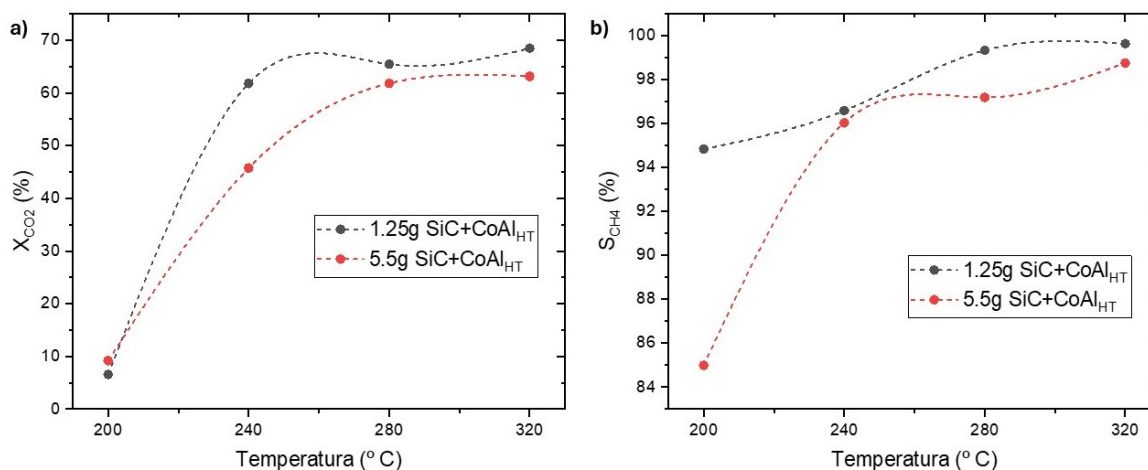
Cat.	Trat.	Relaciones atómicas (%)				
		Ce/Metal	Ga/Metal	Zr/Metal	Co/Metal	O <sub>Vac</sub> /O <sub>Total</sub>
Co(OH) <sub>2</sub>	Cal.	-	-	-	100	57.81
	Red.	-	-	-	100	27.13
CeO <sub>2</sub> /	Cal.	18.87	-	-	81.13	35
	Red.	16.68	-	-	83.32	61.49
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /	Cal.	-	9.84	-	90.16	56.39
	Red.	-	14.34	-	85.66	76.12
CeO <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub> /	Cal.	11.28	-	1.83	86.89	25.13
	Red.	12.66	-	4.84	82.5	63.07

Las caracterizaciones presentadas hasta este punto nos ratifican que los materiales sintetizados por un método hidrotermal son estructuralmente hablando muy diferentes a los sistemas invertidos. La única diferencia aparente entre ambas estructuras radica en la presencia de vacantes estructurales que es mayor en los sistemas invertidos y que parece aumentar tras la etapa de reducción. Por otro lado, en ambos casos el Ga tiende a segregar hacia la superficie del catalizador tras reducción. A continuación, se enfoca el estudio en el papel de cada material a un nivel más catalítico que involucra la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metano.

## 5.2. Estudio catalítico

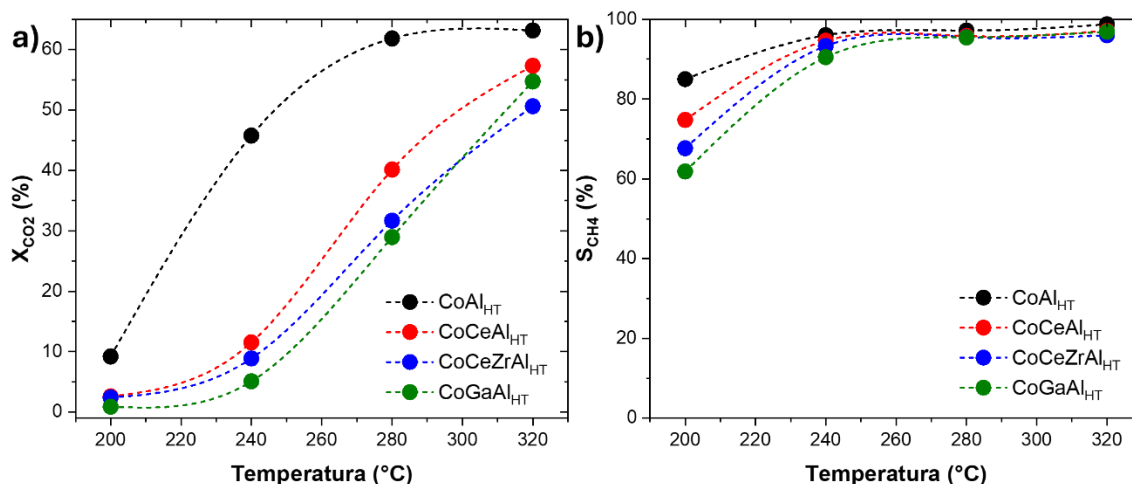
### 5.2.1. Catalizadores hidrotermales

En primer lugar, se realizó un experimento donde se mezclaron 0.25 g de catalizador con 1.25 g de carburo de silicio (SiC). Se colocaron 0.25 g de SiC en la base del reactor antes de añadir la mezcla de catalizador y SiC. La reacción se llevó a cabo a 2 MPa, en el rango de temperatura de 200 a 320 °C, y con un WHSV de 24000 mL/gCat·h. En la figura 15 se muestran los resultados del estudio catalítico, que incluyen la conversión y selectividad hacia el metano de ambos experimentos. Durante el primer experimento, se observó el efecto "hot spot", evidenciado por la acumulación local de calor que influyó en la conversión y selectividad del producto. A una temperatura constante, se evidenciaron variaciones en la conversión; sin embargo, la selectividad hacia el metano fue mayor en presencia del "hot spot". Para mitigar este efecto, se realizaron experimentos adicionales utilizando 0.25 g de catalizador mezclados con 5 g y 0.5 g de SiC en la base del reactor, lo que favoreció una mejor dispersión del calor.



**Figura 15.** Resultados de a) conversión de CO<sub>2</sub> y b) selectividad a CH<sub>4</sub> frente a temperatura del catalizador CoAl<sub>HT</sub> reducido. Activación: 400° C 30 mL/min H<sub>2</sub> durante 2 horas. Condiciones de reacción: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (3/1), 2 MPa y WHSV= 24000 mL/g<sub>Cat</sub>·h.

La Figura 16 muestra los resultados del estudio catalítico de hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metano sobre los catalizadores hidrotermales a 2 MPa, en el rango de temperatura 200 a 320 °C y WHSV de 24000 mL/g<sub>Cat</sub>·h. Los promotores añadidos tuvieron un efecto inhibitorio sobre la actividad catalítica, resultando en una menor conversión de CO<sub>2</sub> y selectividad a metano en comparación con el catalizador que contenía únicamente cobalto. La reactividad de los sitios activos del material CoAl<sub>HT</sub> destacó incluso a bajas temperaturas (< 240 °C) alcanzando conversiones mayores al 40% conservando una selectividad a metano superior al 95%. Estos resultados demuestran que el catalizador de cobalto ofrece un rendimiento superior a los catalizadores con promotores siguiendo el orden: CoAl<sub>HT</sub> > CoCeAl<sub>HT</sub> > CoCeZrAl<sub>HT</sub> > CoGaAl<sub>HT</sub>. En comparación con catalizadores de cobalto reportados hasta el momento en literatura, el material CoAl<sub>HT</sub> resulta de especial interés para la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>, situándose como un material sobresaliente especialmente a temperaturas bajas.



**Figura 16.** Resultados de a) conversión de  $CO_2$  y b) selectividad a  $CH_4$  frente a temperatura de los catalizadores  $CoAl_{HT}$ ,  $CoGaAl_{HT}$ ,  $CoCeAl_{HT}$ , y  $CoCeZrAl_{HT}$  reducidos. Activación:  $400^\circ C$  30 mL/min  $H_2$  durante 2 horas. Condiciones de reacción:  $H_2/CO_2$  (3/1), 2 MPa y  $WHSV=24000$  mL/g<sub>Cat</sub>·h.

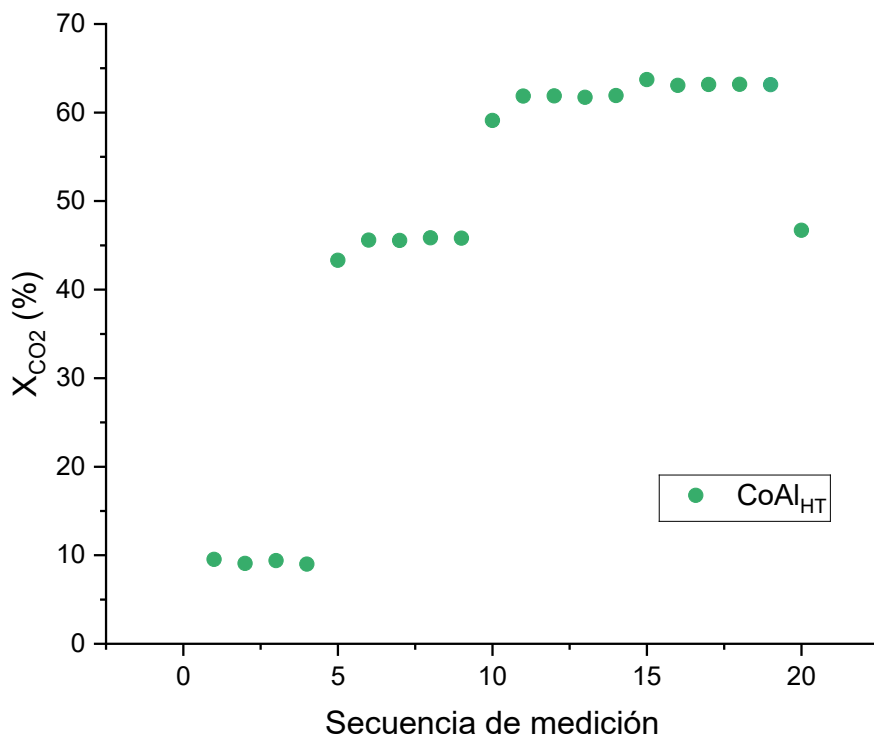
La Tabla 9 resume los resultados completos de conversión y selectividad por catalizador de  $CoAl_{HT}$ ,  $CoCeAl_{HT}$ ,  $CoCeZrAl_{HT}$  y  $CoGaAl_{HT}$  a temperatura de 200, 240, 280 y 320 °C. Además, se comprobó posible desactivación de los materiales retornando a la temperatura de 240 °C. Al evaluar los datos se observó a bajas temperaturas (<240 °C) el metanol como producto secundario principal. A 240 °C después de llegar a los 320 °C en condiciones de reacción, todos los catalizadores sintetizados por el método hidrotérmal recuperaron valores de conversión y selectividad similares a los iniciales, indicando que no sufrieron cambios significativos en su estructura por lo que se puede afirmar que no hubo desactivación. Estos resultados se reflejados en las Figuras 17 a 20. Sin embargo, el  $CoGaAl_{HT}$  mostró un incremento de aproximadamente 2% en la conversión al volver a 240 °C, lo que sugiere que este catalizador continuó reestructurándose. En términos de selectividad, la tendencia muestra que el  $CoAl_{HT}$  no solo tiene la mejor conversión general, sino que también presenta una estabilidad y eficiencia superiores en comparación con los otros catalizadores evaluados.



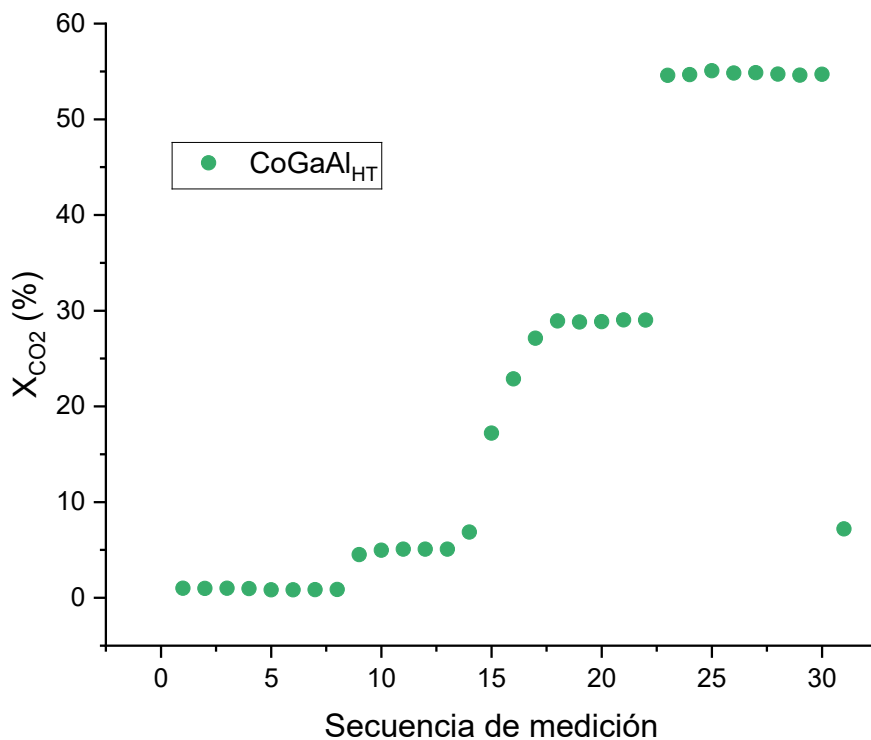
**Tabla 9.** Resumen de conversión y selectividades a los diferentes productos en catalizadores CoAl<sub>HT</sub>, CoGaAl<sub>HT</sub>, CoCeAl<sub>HT</sub>, y CoCeZrAl<sub>HT</sub> durante la hidrogenación de CO<sub>2</sub>. Condiciones del estudio catalítico: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (3/1), 2 MPa y WHSV= 24000 mL/g<sub>Cat</sub>·h.

CoAl <sub>HT</sub>						
Temp. (°C)	X <sub>CO2</sub> (%) (t <sup>0</sup> -t <sup>Final</sup> ) <sup>α</sup>	S <sub>CO</sub> (%)	S <sub>MeOH</sub> (%)	S <sub>CH4</sub> (%)	S <sub>C2</sub> (%)	S <sub>C3</sub> (%)
200	9.50-9.02	0.00	13.03	85.00	1.05	0.51
240	43.30-45.76	0.12	0.27	96.04	2.36	0.95
280	59.10-61.90	0.09	0.03	97.20	2.30	0.33
320	63.10	0.09	0.00	98.76	1.10	0.06
240	46.70	0.00	0.10	95.76	2.80	1.15
CoCeAl <sub>HT</sub>						
200	2.40-2.60	0.00	25.31	74.78	-0.09	0.00
240	10.80-11.60	0.00	2.66	94.65	1.82	0.76
280	40.14	1.14	0.00	95.81	2.21	0.68
320	57.40-56.90	0.65	0.00	97.13	2.10	0.40
240	10.53	0.00	0.00	98.34	1.99	0.28
CoCeZrAl <sub>HT</sub>						
200	2.40-2.30	0.00	30.94	67.67	0.96	0.43
240	9.40-8.80	0.00	4.53	93.31	1.57	0.59
280	32.70-31.60	1.64	0.11	95.53	2.16	0.55
320	55.20-50.60	1.52	0.00	96.05	2.21	0.33
240	8.04	0.00	0.00	98.05	2.24	0.85
CoGaAl <sub>HT</sub>						
200	0.99-0.86	0.00	36.59	61.84	1.02	0.55
240	4.50-5.09	0.00	6.92	90.53	1.74	0.69
280	6.87-29.01	1.62	0.00	95.48	2.27	0.58
320	54.70	1.11	0.00	96.89	1.72	0.23
240	7.20	0.00	0.00	99.12	1.86	0.70

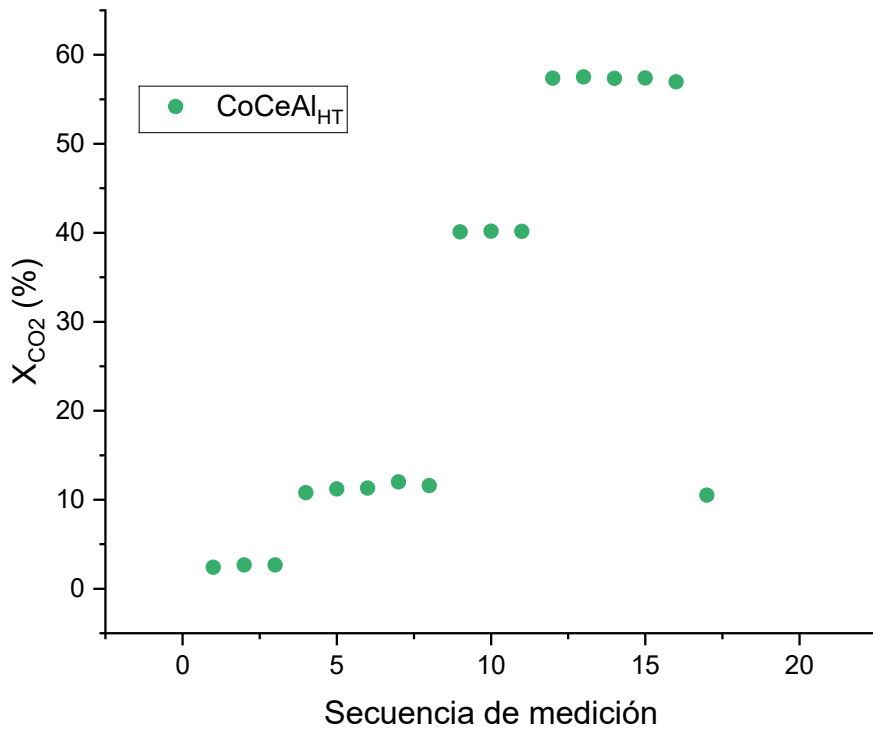
<sup>α</sup> Representa la evolución de la conversión una vez que la reacción alcanza el estado estacionario, donde t<sup>0</sup> es la conversión en el momento inicial y t<sup>Final</sup> es la conversión después de 2 horas.



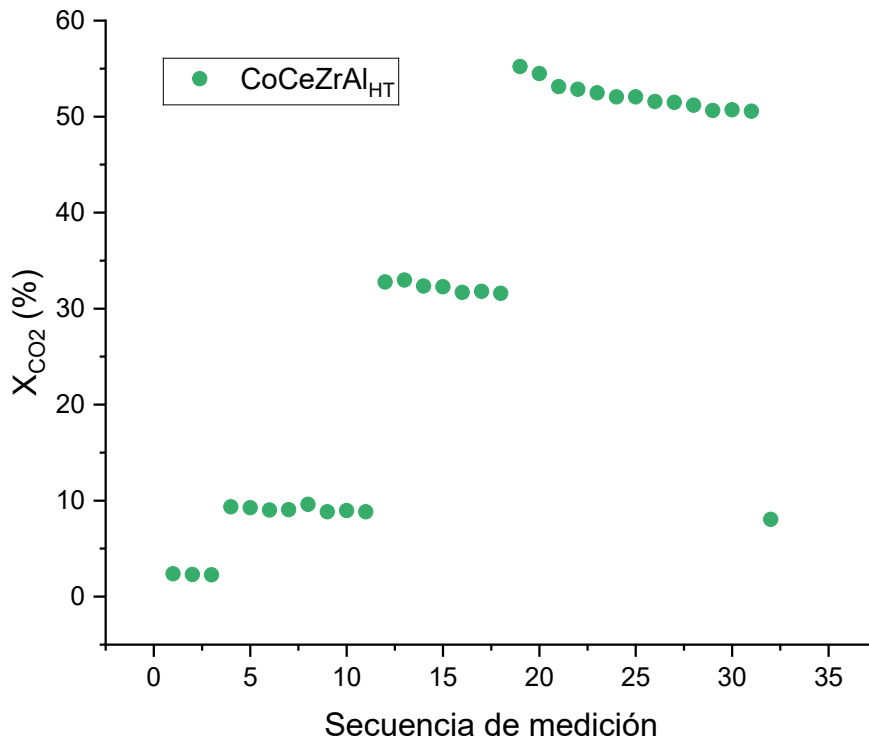
**Figura 17.** Porcentaje de conversión de CO<sub>2</sub> para el catalizador CoAl<sub>HT</sub> en los diferentes rangos de temperatura. Condiciones de reacción: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (3/1), 2 MPa y WHSV = 24000 mL/g<sub>Cat</sub>·h.



**Figura 18.** Porcentaje de conversión de CO<sub>2</sub> para el catalizador CoGaAl<sub>HT</sub> en los diferentes rangos de temperatura. Condiciones de reacción: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (3/1), 2 MPa y WHSV = 24000 mL/g<sub>Cat</sub>·h.

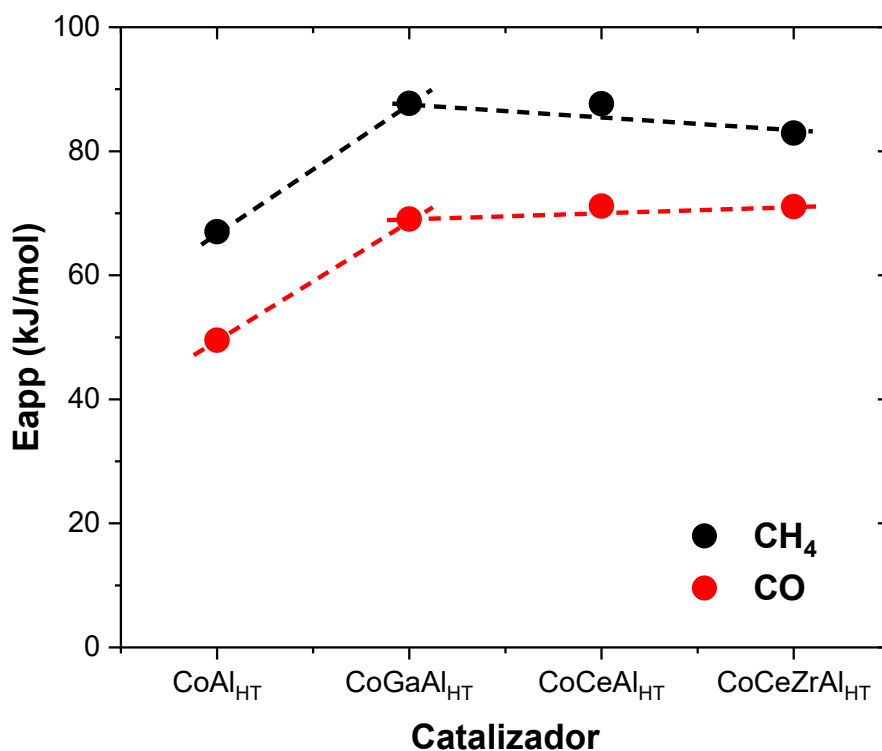


**Figura 19.** Porcentaje de conversión de CO<sub>2</sub> para el catalizador CoCeAl<sub>HT</sub> en los diferentes rangos de temperatura. Condiciones de reacción: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (3/1), 2 MPa y WHSV = 24000 mL/g<sub>Cat</sub>·h.



**Figura 20.** Porcentaje de conversión de CO<sub>2</sub> para el catalizador CoCe-ZrAl<sub>HT</sub> en los diferentes rangos de temperatura. Condiciones de reacción: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (3/1), 2 MPa y WHSV = 24000 mL/g<sub>Cat</sub>·h.

La energía de activación aparente de formación de metano y CO sobre los diferentes catalizadores se resume en la Figura 21. Los gráficos de Arrhenius sobre la formación de CH<sub>4</sub> y CO se muestran en el Anexo 3, Figuras A9 a A12. El catalizador CoAl<sub>HT</sub> mostró valores más bajos de E<sub>app</sub> tanto para el CO como para el CH<sub>4</sub>, lo que sugiere diferencias en el sitio activo o en el mecanismo de reacción que favorecen la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metano. Esto podría explicar su mayor actividad catalítica y reactividad de sitio, lo que va acorde con los resultados de la Figura 16.



**Figura 21.** Energía de activación aparente de los catalizadores CoAl<sub>HT</sub>, CoGaAl<sub>HT</sub>, CoCeAl<sub>HT</sub>, y CoCeZrAl<sub>HT</sub>. Condiciones de reacción: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (3/1), 2 MPa y WHSV = 225000 mL/g<sub>Cat</sub>·h.

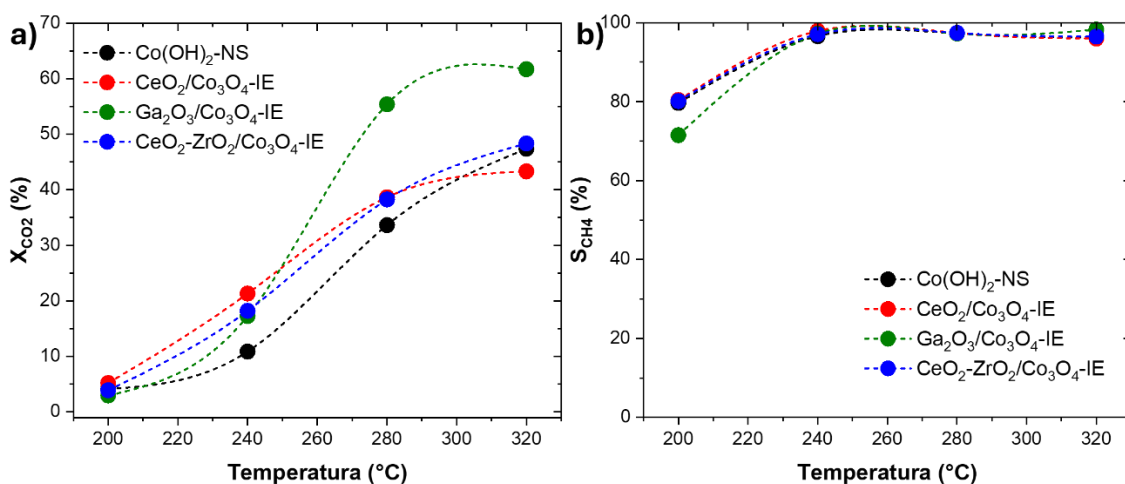
Los valores de energía de activación aparente (E<sub>app</sub>) para la formación de metano (CH<sub>4</sub>) y monóxido de carbono (CO) sobre los catalizadores CoAlHT, CoGaAlHT, CoCeAlHT y CoCeZrAlHT, resumidos en la Tabla 10, muestran que el catalizador CoAlHT presenta los valores más bajos de E<sub>app</sub> tanto para CH<sub>4</sub> (67.04 kJ/mol) como para CO (49.52 kJ/mol). Esto sugiere que CoAlHT requiere menos energía para activar la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>, lo que lo convierte en el catalizador más eficiente en comparación con los demás. Los valores más altos de E<sub>app</sub> para CoGaAlHT, CoCeAlHT y CoCeZrAlHT indican una menor eficiencia y podrían implicar diferencias en los sitios activos o en los mecanismos de reacción. El menor valor de E<sub>app</sub> de CoAlHT sugiere una mayor actividad catalítica y reactividad de los sitios, favoreciendo la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metano.

**Tabla 10.** Valores de energía de activación aparente de los catalizadores  $\text{CoAl}_{\text{HT}}$ ,  $\text{CoGaAl}_{\text{HT}}$ ,  $\text{CoCeAl}_{\text{HT}}$ , y  $\text{CoCeZrAl}_{\text{HT}}$ . Condiciones de reacción:  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  (3/1), 2 MPa y  $\text{WHSV} = 225000 \text{ mL/g}_{\text{Cat}}\cdot\text{h}$ .

Muestra	Eapp CH4 (kJ/mol)	Eapp CO (kJ/mol)
$\text{CoAl}_{\text{HT}}$	67.036	49.52
$\text{CoGaAl}_{\text{HT}}$	87.71	69.06
$\text{CoCeAl}_{\text{HT}}$	87.67	71.17
$\text{CoCeZrAl}_{\text{HT}}$	82.93	71.08

### 5.2.2. Catalizadores invertidos

En la Figura 22 se muestran los resultados de conversión de  $\text{CO}_2$  y selectividad a metano en función de la temperatura para diferentes catalizadores invertidos. Curiosamente a baja temperatura ( $\sim 240 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en los sistemas invertidos se observó un claro efecto de promoción de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  comparado con el material base de solo Co de hasta 2 veces más activo, mientras que a temperaturas mayores a los  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  el catalizador  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}$  destaca por su alta conversión de  $\text{CO}_2$  ( $\sim 55\%$ ) conservando una selectividad a metano superior al 97%. Los materiales promovidos con  $\text{CeO}_2$  resultaron muy efectivos operando a temperaturas bajas/moderadas entre  $220$  y  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , sin embargo, a temperaturas superiores a los  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  los promotores Ce y Zr dejan de ser efectivos ya que el catalizador de referencia se vuelve competitivo y alcanza similares valores de actividad y selectividad. Finalmente, a  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  se alcanza la máxima conversión de  $62\%$  con el catalizador  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}$  superando a los demás materiales, por tanto, se infiere que este es el mejor material invertido de los estudiados aquí.



**Figura 22.** Resultados de a) conversión de  $\text{CO}_2$  y b) selectividad a  $\text{CH}_4$  frente a temperatura de los catalizadores  $\text{Co(OH)}_2\text{-NS}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}$ ,  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}$  y  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}$  reducidos. Condiciones de reacción:  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  (3/1), 2 MPa y  $\text{WHSV} = 24000 \text{ mL/g}_{\text{Cat}}\cdot\text{h}$ .

A  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  todos los catalizadores evaluados presentaron valores de selectividad similares con excepción del catalizador promovido con galio. Este último mostró una selectividad ligeramente inferior, alrededor de un 8-10% menor en comparación con los otros

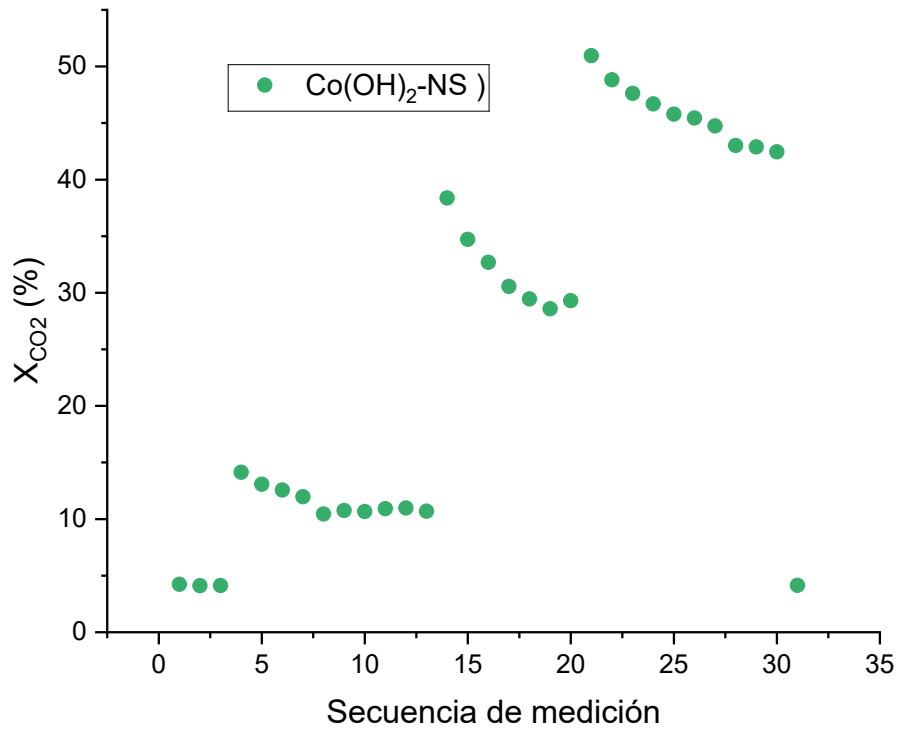
catalizadores. Esta reducción de la selectividad podría estar asociado con la influencia del galio en la distribución de los sitios activos en el catalizador y la competitividad de las reacciones secundarias, ya que es bien conocido que el galio es un promotor por excelencia de la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol a bajas temperaturas.

La Tabla 11 resume los resultados completos de conversión y selectividad por catalizador de Co(OH)<sub>2</sub>-NS, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE, CeO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE y CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE a temperatura de 200, 240, 280 y 320 °C. Además, se comprobó posible desactivación de los materiales retornando a la temperatura de 240 °C. Similar a los sistemas hidrotermales aquí se detectó formación de metanol como producto secundario a temperaturas interiores a los 240 °C. Posterior a operar a 320 °C se retomó la reacción a 240 °C y se detectó una reducción importante de la actividad de todos los materiales. De hecho, en todos los materiales se observa una pérdida marcada de actividad a 280°C, excepto en el Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE. Estos resultados se reflejados en las Figuras 23 a 26. Sin embargo, el catalizador Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE además de mostrar los valores más altos de conversión resultó de todos los materiales el más estable lo que nos lleva a pensar que el galio juega un papel importante como promotor estructural durante la reacción en todo el rango de temperatura estudiado aquí. Basándonos en el estudio de desactivación podemos establecer el siguiente orden de estabilidad de materiales invertidos: Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE [30% de desactivación] > Co(OH)<sub>2</sub>-NS [60% de desactivación] > CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE [75% de desactivación] > CeO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE [80% de desactivación]. Evidentemente el catalizador Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE gana especial interés debido al rol del Ga en la actividad y estabilidad del catalizador invertido lo que lo convierte en un material competitivo con los reportados en literatura.

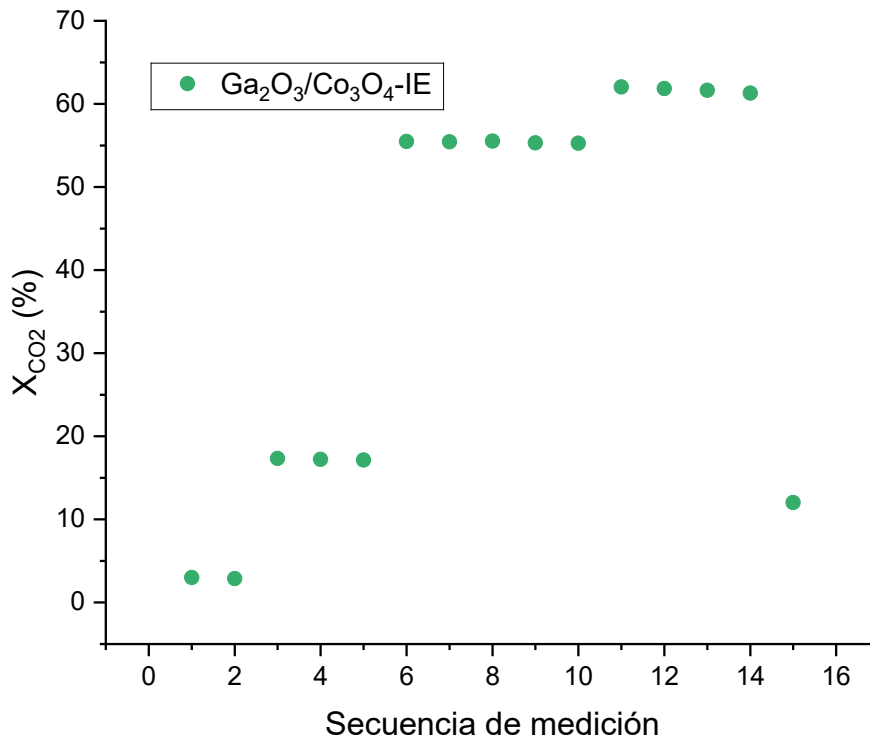
**Tabla 11.** Resumen de conversiones y selectividades a los diferentes productos de los catalizadores  $\text{Co(OH)}_2\text{-NS}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}$ ,  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}$  y  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}$  durante la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ . Condiciones del estudio catalítico:  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  (3/1), 2 MPa y  $\text{WHSV} = 24000 \text{ mL/g}_{\text{Cat}} \cdot \text{h}$ .

<b><math>\text{Co(OH)}_2\text{-NS}</math></b>						
Temp. (°C)	$X_{\text{CO}_2}$ (%) ( $t^0-t^{\text{Final}}$ ) <sup>α</sup>	$S_{\text{CO}}$ (%)	$S_{\text{MeOH}}$ (%)	$S_{\text{CH}_4}$ (%)	$S_{\text{C}_2}$ (%)	$S_{\text{C}_3}$ (%)
200	4.20-4.10	0.00	19.64	79.69	0.39	0.07
240	14.10-10.70	0.00	2.12	96.61	0.92	0.17
280	38.40-29.30	1.16	0.12	97.25	1.27	0.15
320	51.00-42.50	2.17	0.00	96.19	1.56	0.17
240	4.10	0.00	0.00	98.60	1.20	0.21
<b><math>\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}</math></b>						
200	5.50-4.80	0.00	19.13	80.38	0.40	0.08
240	22.30-20.80	0.49	0.45	97.90	0.90	0.19
280	49.60-38.30	0.89	0.00	97.36	1.64	0.28
320	52.60-42.90	1.96	0.00	95.97	1.40	0.28
240	4.20	0.00	0.00	99.58	1.77	0.42
<b><math>\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}</math></b>						
200	3.00-2.90	0.00	27.46	71.50	0.36	0.11
240	17.30-17.10	0.00	1.51	97.20	0.89	0.18
280	55.40-55.30	0.44	0.01	97.25	2.02	0.26
320	62.00-61.30	0.28	0.00	98.27	1.37	0.08
240	12.05	0.00	0.26	98.60	0.88	0.14
<b><math>\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}</math></b>						
200	4.20-3.80	0.00	19.13	80.13	0.45	0.12
240	22.30-18.14	0.54	1.00	97.10	0.98	0.21
280	48.50-38.50	0.83	0.00	97.44	1.63	0.29
320	54.80-48.30	1.37	0.00	96.48	1.98	0.28
240	4.54	0.00	0.21	97.62	1.38	0.42

<sup>α</sup> Representa la evolución de la conversión una vez que la reacción alcanza el estado estacionario, donde  $t^0$  es la conversión en el momento inicial y  $t^{\text{Final}}$  es la conversión después de 2 horas.

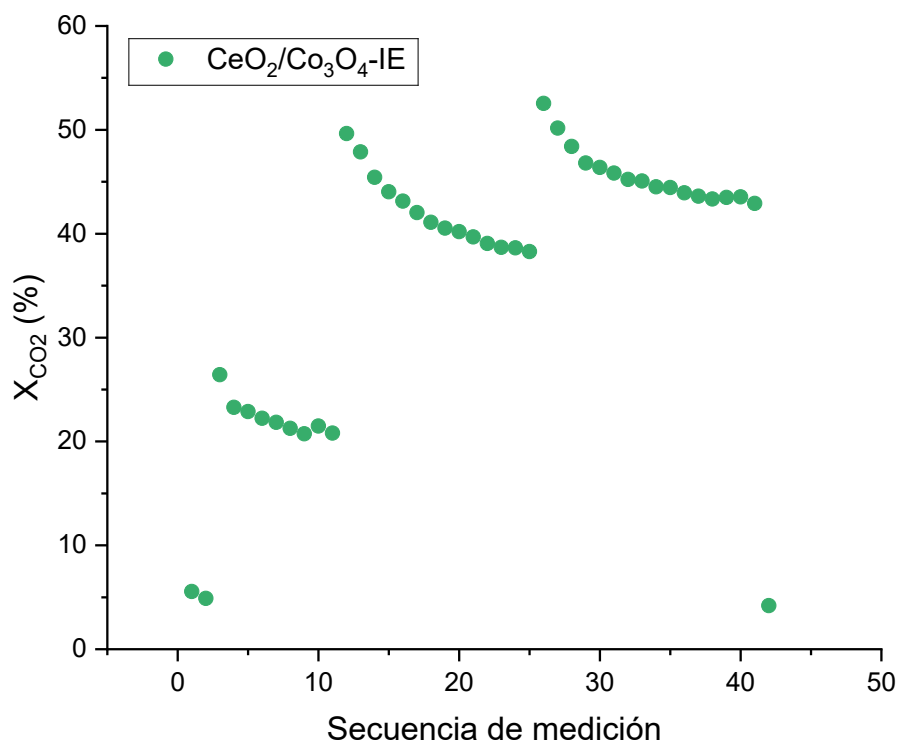


**Figura 23.** Porcentaje de conversión de CO<sub>2</sub> para el catalizador Co(OH)<sub>2</sub>-NS en los diferentes rangos de temperatura. Condiciones de reacción: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (3/1), 2 MPa y WHSV = 24000 mL/g<sub>Cat</sub>·h.

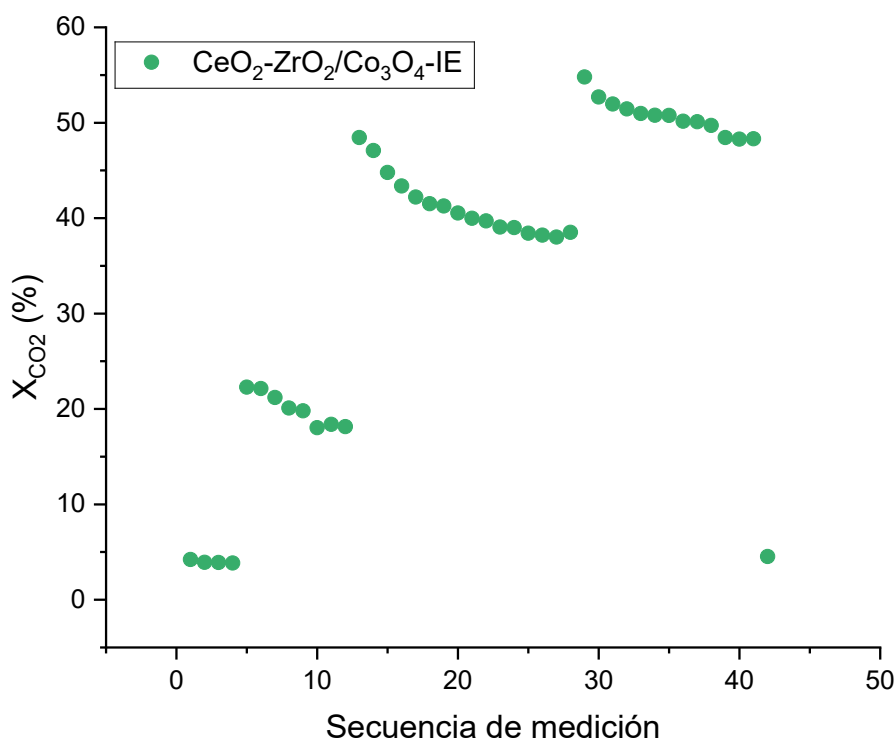


**Figura 24.** Porcentaje de conversión de CO<sub>2</sub> para el catalizador Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE en los diferentes rangos de temperatura. Condiciones de reacción: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (3/1), 2 MPa y WHSV = 24000 mL/g<sub>Cat</sub>·h.



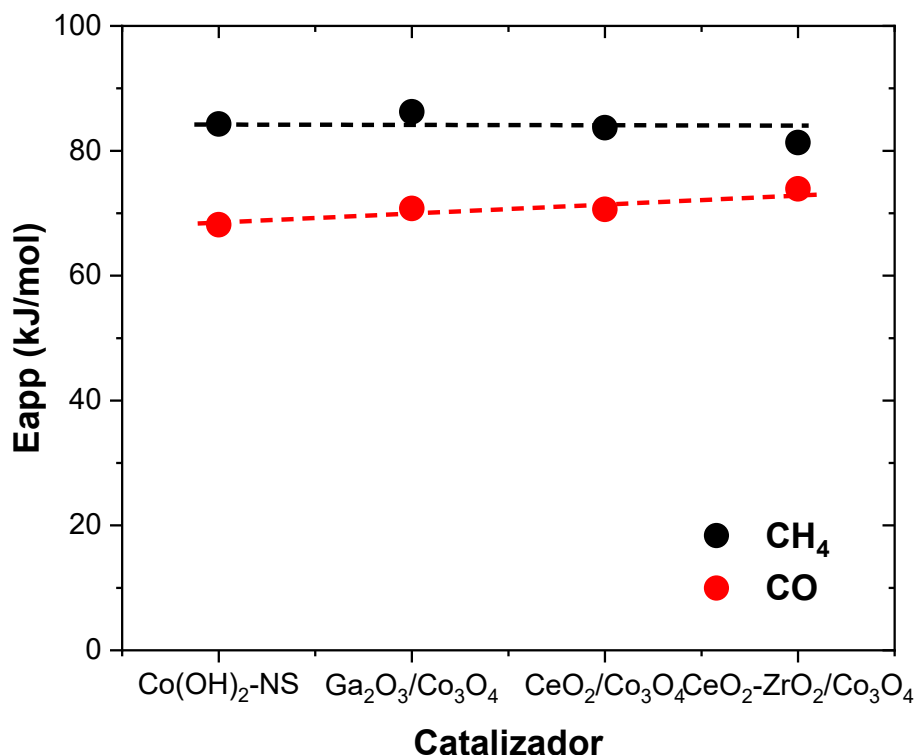


**Figura 25.** Porcentaje de conversión de CO<sub>2</sub> para el catalizador CeO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE en los diferentes rangos de temperatura. Condiciones de reacción: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (3/1), 2 MPa y WHSV = 24000 mL/g<sub>Cat</sub>·h.



**Figura 26.** Porcentaje de conversión de CO<sub>2</sub> para el catalizador CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE en los diferentes rangos de temperatura. Condiciones de reacción: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (3/1), 2 MPa y WHSV = 24000 mL/g<sub>Cat</sub>·h.

La energía de activación aparente de formación de metano y CO sobre los catalizadores invertidos se resume en la Figura 27. Los gráficos de Arrhenius sobre la formación de CH<sub>4</sub> y CO se muestran en el Anexo 3 (Figuras A13 a la A16). En este caso no se observó un cambio significativo en las E<sub>app</sub> de CH<sub>4</sub> y CO, lo que sugiere que a nivel de naturaleza de sitio o mecanismo de reacción no existen diferencias importantes entre los cuatro materiales. Por tanto, las diferencias en la actividad podrían estar marcadas por la estabilidad estructural del material más que por la participación de los promotores en el sitio activo.



**Figura 27.** Representación de la energía de activación aparente de los catalizadores Co(OH)<sub>2</sub>-NS, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE, CeO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE y CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE. Condiciones de reacción: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (3/1), 2 MPa y WHSV = 225000 mL/g<sub>Cat</sub>·h.

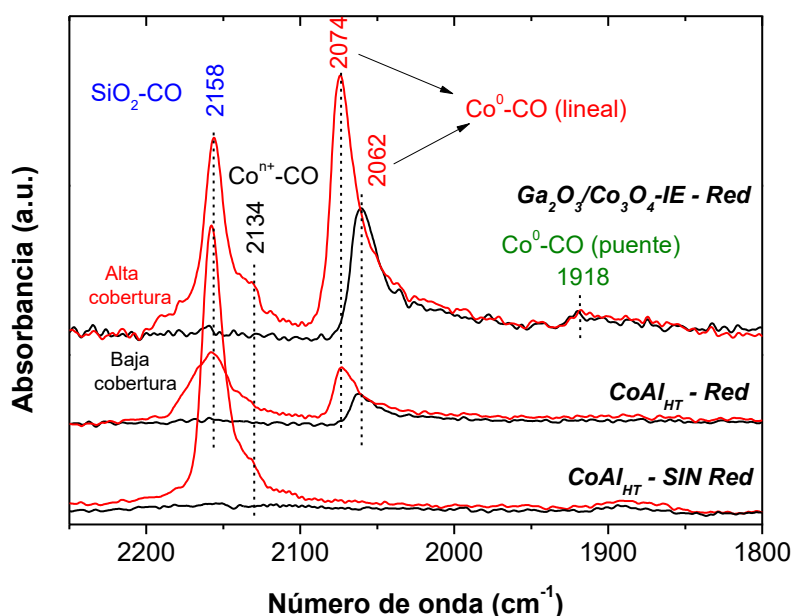
En la tabla 12 se muestran los valores de energía de activación aparente (E<sub>app</sub>) para la formación de metano (CH<sub>4</sub>) y monóxido de carbono (CO) sobre los catalizadores invertidos, no muestran diferencias significativas entre los catalizadores Co(OH)<sub>2</sub>-NS, CeO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE y CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE. Los valores de E<sub>app</sub> para CH<sub>4</sub> y CO están en rangos muy similares (CH<sub>4</sub>: 81.31–86.25 kJ/mol; CO: 68.17–73.91 kJ/mol), lo que sugiere que a nivel de naturaleza de los sitios activos o del mecanismo de reacción no existen diferencias importantes entre los materiales.

**Tabla 12.** Valores de energía de activación aparente de los catalizadores

Muestra	E <sub>app</sub> CH <sub>4</sub> (kJ/mol)	E <sub>app</sub> CO (kJ/mol)
<b>Co(OH)<sub>2</sub>-NS</b>	84.3	68.17
<b>CeO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE</b>	86.25	70.75
<b>Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE</b>	83.69	70.61
<b>CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE</b>	81.31	73.91

### 5.3. Naturaleza y desempeño de los catalizadores

Se seleccionó el material que mostró el mejor comportamiento catalítico por grupo para profundizar un poco más en la naturaleza de sus sitios y en la cinética de formación de metano. El CoAl<sub>HT</sub> se estudió entre los materiales hidrotermales y el Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE entre los sistemas invertidos, ambos mostraron la mayor conversión de CO<sub>2</sub>, estabilidad y selectividad a CH<sub>4</sub> comparado con el resto de los materiales de similar naturaleza. Inicialmente se analizó la adsorción de CO en infrarrojo (IR-CO) a bajas temperaturas (-160 °C) para determinar la valencia del Co en superficie en condiciones de reducción *in situ* y el resultado se muestra en la Figura 28.

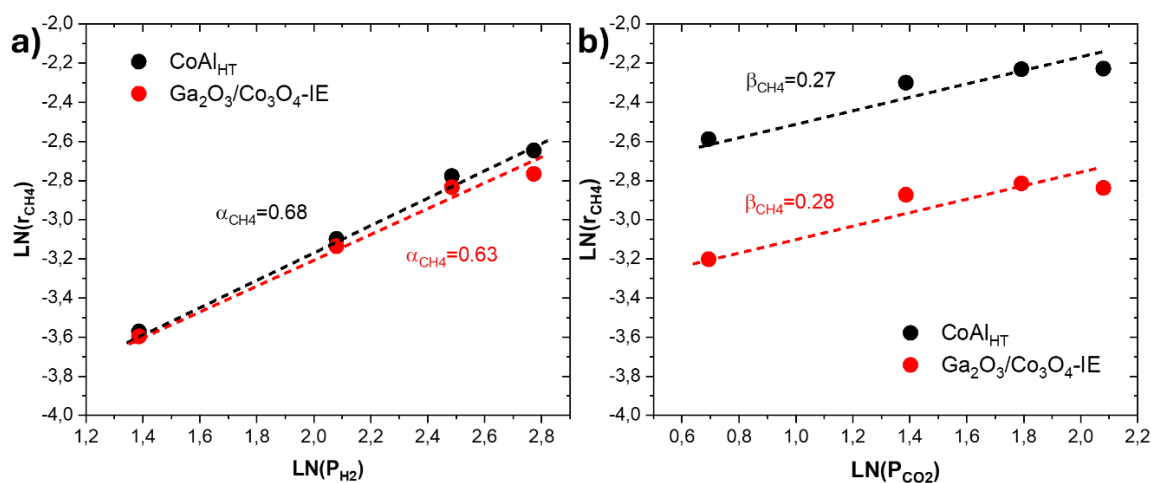


**Figura 28.** Espectros IR de adsorción de CO a baja temperatura (-160 °C) de baja cobertura (0.1 mbar de CO, en negro) y alta cobertura (3.0 mbar de CO, en rojo) en catalizadores CoAl<sub>HT</sub> y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE reducidos *in situ*. Condiciones de reducción *in situ*: 400 °C (10 °C/min) durante 2 h bajo 20 mL/min de H<sub>2</sub>.

En los catalizadores CoAl<sub>HT</sub> y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE reducidos *in situ* desde las primeras dosis de CO emergió un pico de adsorción a 2062 cm<sup>-1</sup> que varió con la cobertura de CO hasta aproximadamente 2074 cm<sup>-1</sup> [49], [50]. Esta banda se identificó como CO adsorbido linealmente sobre Co metálico, a la vez emergió otra banda a 1918 cm<sup>-1</sup> sobre Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE que se puede asignar a la adsorción Co<sup>0</sup>-CO en forma de puente[49]. Además, se detectó la formación de un hombro a 2134 cm<sup>-1</sup> que se puede asignar a Co<sup>n+</sup>-CO, dicho hombro fue más visible en el material invertido Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE y en CoAl<sub>HT</sub> sin reducir como era de

esperarse. La evolución espectral durante la adsorción y desorción de CO se muestra en el Anexo 4 (Figuras A17, A18 y A19). Basándonos en estos resultados podemos afirmar que sobre el catalizador  $\text{CoAl}_{\text{HT}}$  prevalecen especies de  $\text{Co}^0$  las cuales probablemente son las que participan en la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  a metano, mientras que, sobre  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}$  coexisten especies de  $\text{Co}^0$  y  $\text{Co}^{\text{nt}}$ , incluso después de reducir, lo que sugiere que el  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  estabiliza especies parcialmente oxidadas de cobalto que podrían estar jugando un papel fundamental en la reacción.

Para explorar en el mecanismo de reacción se estudió el efecto de las presiones parciales de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  en la formación de metano y CO a través de un estudio de órdenes aparentes de reacción empleando la ecuación de ley de potencia. Tras variar la razón  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  se graficaron los resultados (Figura 29) y se calcularon los órdenes aparentes para los catalizadores  $\text{CoAl}_{\text{HT}}$  y  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}$  (Tabla 13).



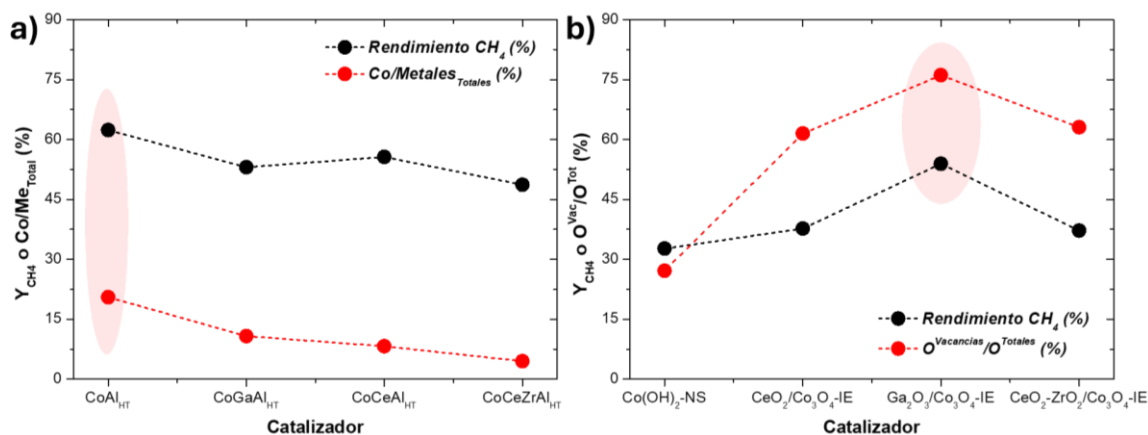
**Figura 29.** Representación logarítmica de la velocidad de formación de  $\text{CH}_4$  ( $r_{\text{CH}_4}$ ) en función de la presión parcial de (a)  $\text{H}_2$  y (b)  $\text{CO}_2$  para los catalizadores  $\text{CoAl}_{\text{HT}}$  y  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}$ . Los valores de las pendientes indican el orden aparente de formación de metano, donde  $\alpha$  representa el orden aparente de  $\text{H}_2$  y  $\beta$  el orden aparente de  $\text{CO}_2$ . Condiciones de reacción:  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  (1-4/0.5-2), 260 °C, 2 MPa y  $\text{WHSV} = 24000 \text{ mL/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ .

La Tabla 13 muestra los órdenes de reacción aparentes de los catalizadores  $\text{CoAl}_{\text{HT}}$  y  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IE}$  con respecto a las presiones parciales de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ , tanto para la formación de  $\text{CH}_4$  como para la formación de CO siempre que fuese posible. Los órdenes aparentes con respecto al hidrógeno ( $\alpha$ ) y al dióxido de carbono ( $\beta$ ) indican la influencia de cada reactivo en la velocidad de formación de productos y específicamente en el paso cinéticamente relevante de la reacción. El orden de hidrógeno de 0.65 sugiere que al menos un hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) podría estar involucrado en el paso cinéticamente relevante de la reacción, mientras que el orden de  $\text{CO}_2$  (aprox. 0.27) sugiere que podría ser una de las primeras hidrogenaciones del carbón, sin embargo, esta información no es concluyente por lo que se requiere un estudio más detallado del mecanismo de reacción. Resulta curioso que los órdenes aparentes tanto de hidrógeno como de  $\text{CO}_2$  no cambian prácticamente entre ambos catalizadores por tanto podríamos intuir que a nivel de mecanismo de metanación de  $\text{CO}_2$  no parece que existan grandes diferencias en ambos catalizadores.

**Tabla 13.** Órdenes de reacción aparentes de  $H_2$  y  $CO_2$  en la hidrogenación de  $CO_2$  a metano y CO de los catalizadores  $CoAl_{HT}$  y  $Ga_2O_3/Co_3O_4-IE$ . El cálculo se realizó según la expresión de ley de potencia linealizada ( $LN(r_i) = \alpha LN(P_{H_2}) + LN(k)$  o  $LN(r_i) = \beta LN(P_{CO_2}) + LN(k)$ ), donde  $\alpha$  representa el orden aparente de  $H_2$  y  $\beta$  el orden aparente de  $CO_2$  para el correspondiente producto. Condiciones de reacción:  $H_2/CO_2$  (1-4/0.5-2), 260 °C, 2 MPa y WHSV = 24000 mL/g<sub>Cat</sub>·h.

Catalizador	Órdenes aparentes de formación de $CH_4$		Órdenes aparentes de formación de CO	
	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
$CoAl_{HT}$	0.68	0.27	-0.54	1.19
$Ga_2O_3/Co_3O_4-IE$	0.62	0.28	-	-

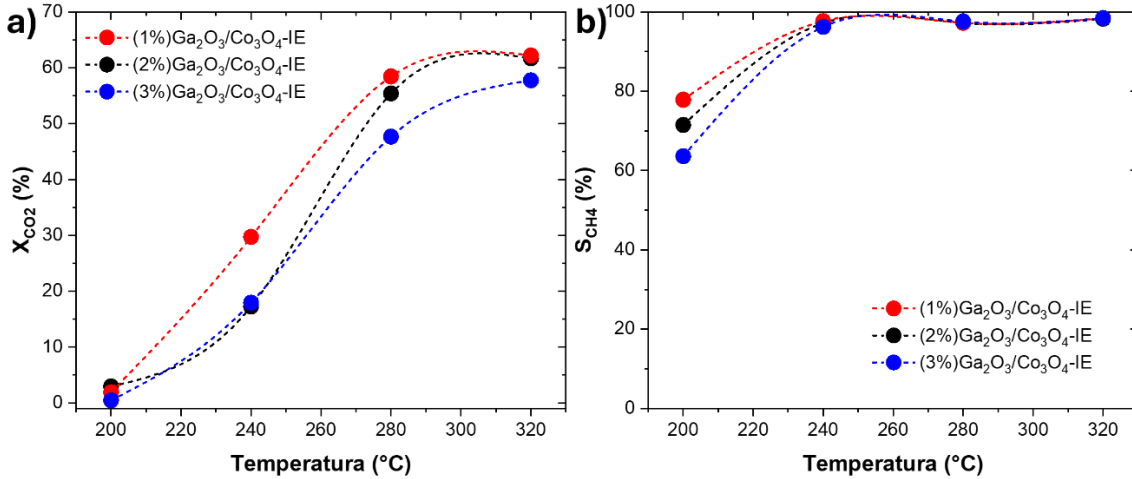
Se encontró una correlación entre propiedades superficiales y el rendimiento a metanol ( $Y_{CH_4}$ , %) en ambos tipos de materiales (Figura 30). En catalizadores sintetizados por el método hidrotérmal (Figura 30a) el comportamiento del rendimiento se ajustó al número de átomos de cobalto expuestos en superficie, lo que explica que el catalizador  $CoAl_{HT}$  resultara el más efectivo para metano. Mientras tanto, en los catalizadores invertidos (Figura 30b) el rendimiento de metano parece estar relacionado con el número de vacancias de oxígeno en superficie. Este resultado explicaría la diferencia tan marcada en la  $E_{app}$  de  $CH_4$  entre los catalizadores  $CoAl_{HT}$  (70 kJ/mol) y  $Ga_2O_3/Co_3O_4-IE$  (85 kJ/mol). Por tanto, podemos afirmar que las principales diferencias entre ambos catalizadores radican en la naturaleza del sitio activo y no en el mecanismo de reacción que parece no haber cambiado significativamente. Además, la alta fracción de vacancias en  $Ga_2O_3/Co_3O_4-IE$  podría explicar la presencia de especies catiónicas de cobalto durante la adsorción de CO a bajas temperaturas.



**Figura 30.** Relación entre propiedades superficiales y rendimiento a metanol de catalizadores a) hidrotérmal y b) sistemas invertidos. Las propiedades de vacancia de oxígeno ( $O^{Vac}/O^{Tot}$ ) y fracción de Co en superficie ( $Co/Metales_{Tot}$ ) de los catalizadores reducidos se midieron por XPS. Condiciones de reducción: 600 °C (10 °C/min) durante 3 h. Condiciones de reacción:  $H_2/CO_2$  (3/1), 2 MPa y WHSV = 24000 mL/g<sub>Cat</sub>·h.

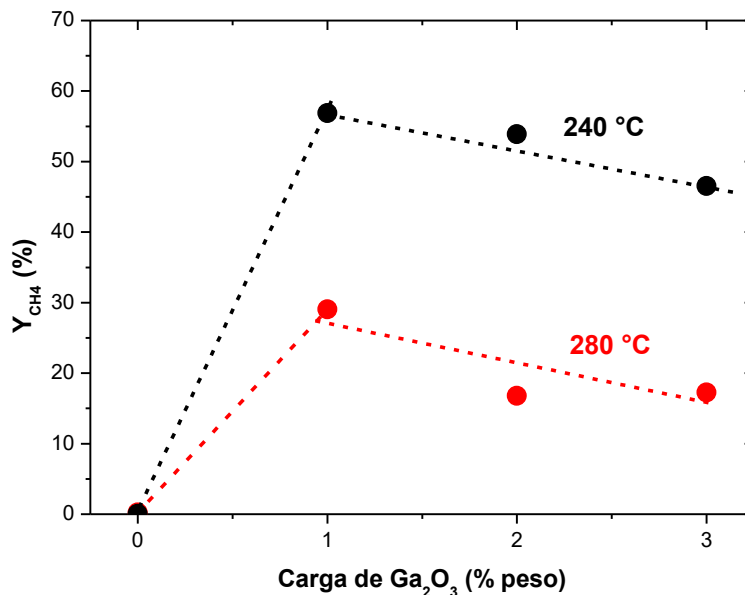
#### 5.4. Efecto de la carga de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en catalizadores invertidos de cobalto

Con el objetivo de lograr una comprensión más profunda del papel del Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como promotor de la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> se varió la carga de galio en el catalizador invertido Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE entre 1% y 3%. Los resultados catalíticos de conversión y selectividad se muestran en la Figura 31.



**Figura 31.** Resultados de a) conversión de CO<sub>2</sub> y b) selectividad a CH<sub>4</sub> frente a temperatura de los catalizadores (1%)Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE, (2%)Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE y (3%)Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE reducidos. Condiciones de reacción: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (3/1), 2 MPa y WHSV = 24000 mL/g<sub>Cat</sub>·h.

Los resultados sugieren que tanto la conversión como la selectividad se favorecen a carga muy baja de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que probablemente esté relacionado con un mayor grado de dispersión de galio y por tanto un mayor número de vacancias de oxígeno generados en la interfaz entre el CoO<sub>x</sub> y el GaO<sub>x</sub>. Además, nótese que los sitios activos formados sobre el catalizador (1%)Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE son más reactivos que los estabilizados sobre los otros dos catalizadores a las mismas temperatura de 240 y 280 °C. Para una comprensión más clara se calculó el rendimiento a metano y se grafizó en función de la carga de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 32).



**Figura 32.** Efecto de carga de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre el catalizador invertido Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE en el rendimiento a metano a 240 y 280 °C. Condiciones de reacción: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (3/1), 2 MPa y GHSV = 24000 mL/g<sub>Cat</sub>·h.

La Figura 32 sugiere que existe una relación inversamente proporcional entre la carga de galio y el rendimiento a metano. Este efecto es visible principalmente a temperaturas inferiores a los 300 °C. Sin embargo, este resultado es contradictorio con la literatura existente hasta el momento, lo que atrae nuestro interés para estudios futuros con enfoques más fundamentales que nos permitan entender la relación existente entre los cambios a nivel de estructura y la actividad. Se recomienda profundizar en futuros estudios empleando técnicas espectroscópicas *operando*, análisis cinéticos isotópicos y teoría del funcional de la densidad (DFT).

## 6. Conclusiones

El trabajo se enfocó en el estudio de efecto de promotores  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  combinado con el efecto de precursor de síntesis. Se prepararon materiales hidrotermales estructurados y sistemas invertidos que facilitaron variar la interacción de los centros de cobalto con los óxidos metálicos promotores. En el grupo de catalizadores hidrotermales los óxidos metálicos no mostraron un efecto promotor de la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  superior al catalizador de  $\text{CoAl}_{\text{HT}}$ , sin embargo, resultaron muy estables estructuralmente en reacción. Además, según resultados XPS la alta actividad de este catalizador estuvo marcada por un mayor número de centros de cobalto expuestos en superficie, que bajo condiciones reductoras se terminan reduciendo a Co metálico. El otro grupo estuvo compuesto por sistemas invertidos donde a diferencia de los HT si se observó un efecto promotor de los óxidos metálicos en la formación de metano, destacando entre ellos el  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ -IE por su alta actividad y reactividad de sitios. Se encontró que el catalizador invertido de galio además de promover la reacción juega un papel importante como promotor estructural, reduciendo la desactivación a gran escala del catalizador durante la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$ . Según los resultados XPS existe una correlación entre el número de vacantes que se forman sobre los catalizadores invertidos y la metanación de  $\text{CO}_2$ , lo que podría explicar la alta eficiencia de  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ -IE. En cuanto a la energía de activación aparente, solo el catalizador  $\text{CoAl}_{\text{HT}}$  registró una  $E_{\text{app}}$  de metano de 70 kJ/mol, inferior al resto de catalizadores (~85 kJ/mol) lo que sugiere cambios estructurales o a nivel de mecanismo de reacción. Sin embargo, mediante un estudio de ordenes aparentes de reacción se determinaron los órdenes de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  para catalizadores  $\text{CoAl}_{\text{HT}}$  y  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ -IE que curiosamente fueron similares, lo que nos permite inferir que probablemente la diferencias entre ambos catalizadores está regida por la naturaleza del sitio activo y no por un cambio del mecanismo de reacción.

Finalmente se estudió el efecto de la carga de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  en sistemas invertidos para dilucidar el papel del galio en la metanación de  $\text{CO}_2$ . Se encontró una relación inversamente proporcional entre la carga de promotor y el rendimiento a metano, lo que nos lleva a replantearnos el papel del galio como promotor. Sin embargo, debido a la complejidad de estos sistemas se recomienda profundizar durante futuros estudios empleando técnicas espectroscópicas *operando*, análisis cinéticos isotópicos y teoría del funcional de la densidad que nos puedan ayudar a entender la relación existente entre los cambios a nivel de estructura y la actividad.



## 7. Agradecimientos

*"A veces las palabras no son suficientes para expresar la gratitud que nace del corazón. A quienes me han acompañado en este camino, les agradezco no solo por su apoyo, sino por creer en mí cuando más lo necesitaba."*

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que me han acompañado y apoyado durante la realización de este trabajo. En primer lugar, a mis tutores, Patricia y Daviel, cuyo apoyo, orientación y paciencia han sido fundamentales para la culminación de este proyecto. A mis compañeros de laboratorio, quienes con su colaboración y amistad hicieron este camino más llevadero y enriquecedor.

A mi familia, en particular a mi madre, por su amor incondicional, por estar siempre a mi lado y por animarme en los momentos más difíciles. Su apoyo ha sido una fuente constante de motivación y fortaleza.

Quiero agradecer de manera especial a José por su apoyo en las decisiones difíciles y por animarme siempre a seguir adelante y luchar por mis sueños.

Agradezco igualmente al aula CIMSA por el apoyo brindado para la realización de este trabajo final de máster, y a Eduardo Palomares, director del máster, por su excelente liderazgo.

## 8. Bibliografía

- [1] F. Zeng *et al.*, “Catalysts design for higher alcohols synthesis by CO<sub>2</sub> hydrogenation: Trends and future perspectives,” *Appl Catal B*, vol. 291, p. 120073, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.APCATB.2021.120073.
- [2] J. Díez-Ramírez *et al.*, “Effect of support nature on the cobalt-catalyzed CO<sub>2</sub> hydrogenation,” *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 21, pp. 562–571, Oct. 2017, doi: 10.1016/J.JCOU.2017.08.019.
- [3] J. Díez-Ramírez *et al.*, “Effect of support nature on the cobalt-catalyzed CO<sub>2</sub> hydrogenation,” *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 21, pp. 562–571, Oct. 2017, doi: 10.1016/J.JCOU.2017.08.019.
- [4] A. J. Hunt, E. H. K. Sin, R. Marriott, and J. H. Clark, “Generation, Capture, and Utilization of Industrial Carbon Dioxide,” *ChemSusChem*, vol. 3, no. 3, pp. 306–322, Mar. 2010, doi: 10.1002/CSSC.200900169.
- [5] M. Mikkelsen, M. Jørgensen, and F. C. Krebs, “The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide,” *Energy Environ Sci*, vol. 3, no. 1, pp. 43–81, Jan. 2010, doi: 10.1039/B912904A.
- [6] K. An, S. Zhang, J. Wang, Q. Liu, Z. Zhang, and Y. Liu, “A highly selective catalyst of Co/La<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>9</sub> for CO<sub>2</sub> hydrogenation to ethanol,” *Journal of Energy Chemistry*, vol. 56, pp. 486–495, May 2021, doi: 10.1016/J.JECHEM.2020.08.045.
- [7] C. Liang *et al.*, “Methanation of CO<sub>2</sub> over alumina supported nickel or cobalt catalysts: Effects of the coordination between metal and support on formation of the reaction intermediates,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 1, pp. 531–543, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2019.10.195.
- [8] Y. Xie *et al.*, “Progress in reaction mechanisms and catalyst development of ceria-based catalysts for low-temperature CO<sub>2</sub> methanation,” *Green Chemistry*, vol. 25, no. 1, pp. 130–152, Jan. 2023, doi: 10.1039/D2GC03512J.
- [9] T. Fan, H. Liu, S. Shao, Y. Gong, G. Li, and Z. Tang, “Cobalt Catalysts Enable Selective Hydrogenation of CO<sub>2</sub> toward Diverse Products: Recent Progress and Perspective,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 12, no. 43, pp. 10486–10496, Nov. 2021, doi: 10.1021/ACS.JPCLETT.1C03043/ASSET/IMAGES/LARGE/JZ1C03043\_0006.JPEG.
- [10] L. Colelli, C. Bassano, N. Verdone, V. Segneri, and G. Vilardi, “Power-to-Gas: Process analysis and control strategies for dynamic catalytic methanation system,” *Energy Convers Manag*, vol. 305, p. 118257, Apr. 2024, doi: 10.1016/J.ENCONMAN.2024.118257.
- [11] Y. Chen, J. Long, and Z. Li, “Efficient Photothermal CO<sub>2</sub> Methanation over RuO<sub>2</sub>/SrTiO<sub>3</sub>,” *Trends Chem*, vol. 1, no. 5, pp. 459–460, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.trechm.2019.06.005.
- [12] C. Mebrahtu, F. Krebs, S. Abate, S. Perathoner, G. Centi, and R. Palkovits, “CO<sub>2</sub> Methanation: Principles and Challenges,” *Stud Surf Sci Catal*, vol. 178, pp. 85–103, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-0-444-64127-4.00005-7.

- [13] C. Liang *et al.*, “Methanation of CO<sub>2</sub> over alumina supported nickel or cobalt catalysts: Effects of the coordination between metal and support on formation of the reaction intermediates,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 1, pp. 531–543, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2019.10.195.
- [14] Y. J. Kim, B. G. Kim, and J. W. Bae, “CO<sub>2</sub> hydrogenation to synthetic natural gas with light hydrocarbons on Mn-promoted mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal oxides,” *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 81, p. 102724, Mar. 2024, doi: 10.1016/J.JCOU.2024.102724.
- [15] T. Fan, H. Liu, S. Shao, Y. Gong, G. Li, and Z. Tang, “Cobalt Catalysts Enable Selective Hydrogenation of CO<sub>2</sub> toward Diverse Products: Recent Progress and Perspective,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 12, no. 43, pp. 10486–10496, Nov. 2021, doi: 10.1021/ACS.JPCLETT.1C03043/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JZ1C03043\_0012.GIF.
- [16] F. Jiang, S. Wang, J. Zheng, B. Liu, Y. Xu, and X. Liu, “Fischer-Tropsch synthesis to lower  $\alpha$ -olefins over cobalt-based catalysts: Dependence of the promotional effect of promoter on supports,” *Catal Today*, vol. 369, pp. 158–166, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.CATTOD.2020.03.051.
- [17] A. Efremova *et al.*, “Complexity of a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> System under Ambient-Pressure CO<sub>2</sub> Methanation: Influence of Bulk and Surface Properties on the Catalytic Performance,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 125, no. 13, pp. 7130–7141, Apr. 2021, doi: 10.1021/ACS.JPCC.0C09717/ASSET/IMAGES/LARGE/JP0C09717\_0010.JPEG.
- [18] W. Fu *et al.*, “CO<sub>2</sub> hydrogenation over CoAl based catalysts: Effects of cobalt-metal oxide interaction,” *Appl Catal A Gen*, vol. 678, p. 119720, May 2024, doi: 10.1016/J.APCATA.2024.119720.
- [19] S. Liu *et al.*, “Synergy of Co<sup>0</sup>-Co<sup>2+</sup> in cobalt-based catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation: Quantifying via reduced and exposed atoms fraction,” *Appl Catal A Gen*, vol. 670, p. 119549, Jan. 2024, doi: 10.1016/J.APCATA.2023.119549.
- [20] L. Wang *et al.*, “Silica accelerates the selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol on cobalt catalysts,” *Nature Communications 2020 11:1*, vol. 11, no. 1, pp. 1–9, Feb. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-14817-9.
- [21] K. An, S. Zhang, H. Wang, N. Li, Z. Zhang, and Y. Liu, “Co<sup>0</sup> – Co<sup>δ+</sup> active pairs tailored by Ga-Al-O spinel for CO<sub>2</sub>-to-ethanol synthesis,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 433, p. 134606, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.CEJ.2022.134606.
- [22] D. dos S. Lima, Y. R. Dias, and O. W. Perez-Lopez, “CO<sub>2</sub> methanation over Ni-Al and Co-Al LDH-derived catalysts: the role of basicity,” *Sustain Energy Fuels*, vol. 4, no. 11, pp. 5747–5756, Oct. 2020, doi: 10.1039/D0SE01059F.
- [23] Z. Liu *et al.*, “Highly stable and selective layered Co-Al-O catalysts for low-temperature CO<sub>2</sub> methanation,” *Appl Catal B*, vol. 310, p. 121303, Aug. 2022, doi: 10.1016/J.APCATB.2022.121303.
- [24] Y. Yu, S. Mottaghi-Tabar, M. W. Iqbal, A. Yu, and D. S. A. Simakov, “CO<sub>2</sub> methanation over alumina-supported cobalt oxide and carbide synthesized by reverse

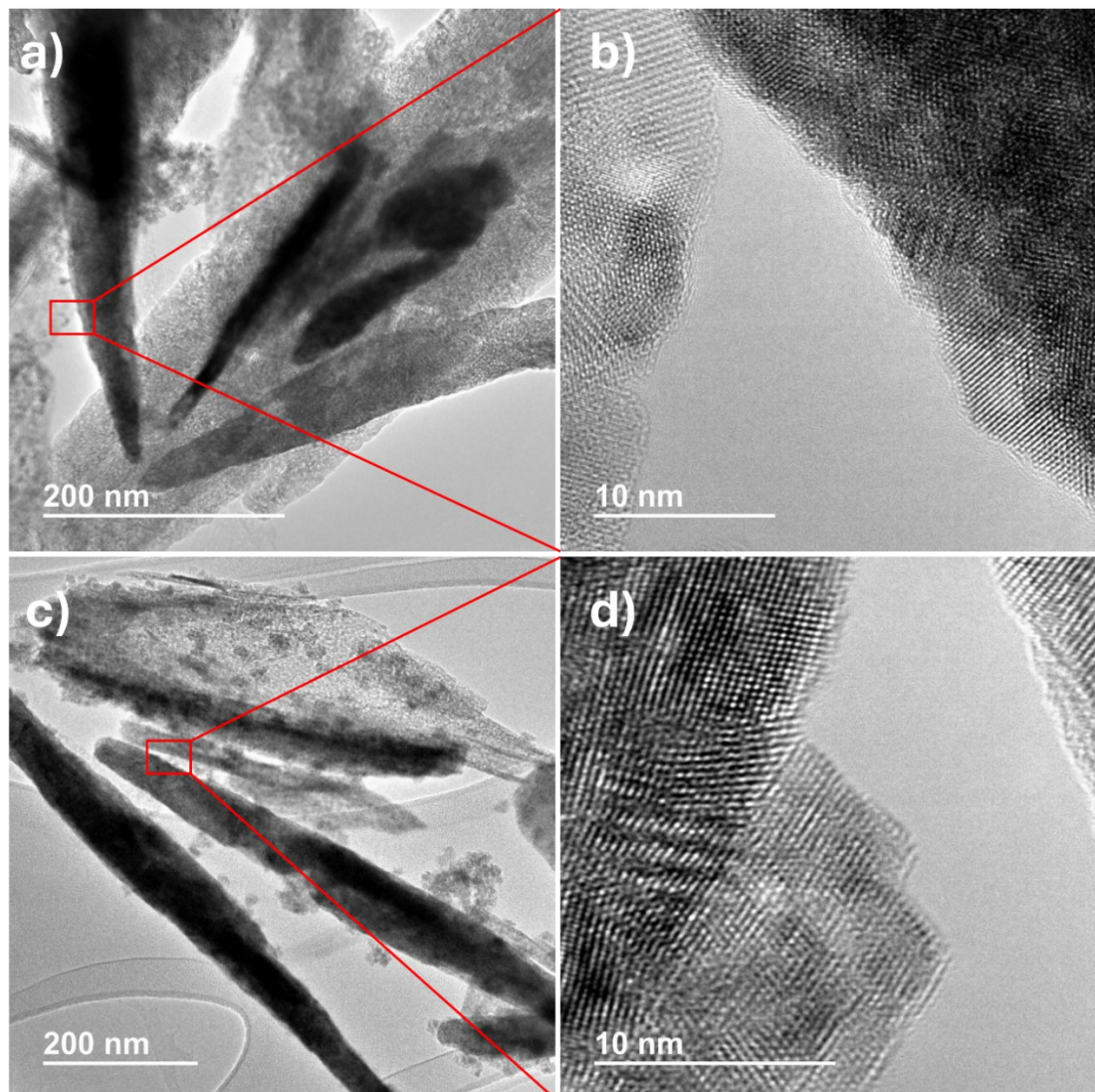
- microemulsion method,” *Catal Today*, vol. 379, pp. 250–261, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.CATTOD.2020.08.017.
- [25] W. Song *et al.*, “Boosting low temperature CO<sub>2</sub> methanation by tailoring Co species of CoAlO catalysts,” *Chem Eng Sci*, vol. 298, p. 120405, Oct. 2024, doi: 10.1016/J.CES.2024.120405.
- [26] V. Garcilaso *et al.*, “Promoting effect of CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and Ce/Zr mixed oxides on Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for Fischer-Tropsch synthesis,” *Renew Energy*, vol. 132, pp. 1141–1150, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.RENENE.2018.08.080.
- [27] J. A. Rodriguez *et al.*, “Inverse Oxide/Metal Catalysts in Fundamental Studies and Practical Applications: A Perspective of Recent Developments,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 7, no. 13, pp. 2627–2639, Jul. 2016, doi: 10.1021/ACS.JPCLETT.6B00499/ASSET/IMAGES/LARGE/JZ-2016-00499E\_0017.JPEG.
- [28] P. Hao *et al.*, “Surrounded catalysts prepared by ion-exchange inverse loading,” *Sci Adv*, vol. 6, no. 20, May 2020, doi: 10.1126/SCIADV.AAY7031/SUPPL\_FILE/AAY7031\_SM.PDF.
- [29] C. S. Li *et al.*, “High-performance hybrid oxide catalyst of manganese and cobalt for low-pressure methanol synthesis,” *Nature Communications 2015 6:1*, vol. 6, no. 1, pp. 1–5, Mar. 2015, doi: 10.1038/ncomms7538.
- [30] N. Thibanyane, J. Gorimbo, and Y. Yao, “Impact of Inverse Manganese Promotion on Silica-Supported Cobalt Catalysts for Long-Chain Hydrocarbons via Fischer–Tropsch Synthesis,” *Reactions 2024, Vol. 5, Pages 607-622*, vol. 5, no. 3, pp. 607–622, Sep. 2024, doi: 10.3390/REACTIONS5030030.
- [31] C. Song *et al.*, “Overturned Loading of Inert CeO<sub>2</sub> to Active Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for Unusually Improved Catalytic Activity in Fenton-Like Reactions,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 61, no. 16, p. e202200406, Apr. 2022, doi: 10.1002/ANIE.202200406.
- [32] “Base de datos abierta de cristalografía.” Accessed: Sep. 21, 2024. [Online]. Available: <http://www.crystallography.net/cod/>
- [33] “NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database.” Accessed: Sep. 15, 2024. [Online]. Available: <https://srdata.nist.gov/xps/EnergyTypeElement>
- [34] Q. Yang, D. Wang, C. Wang, K. Li, Y. Peng, and J. Li, “Promotion Effect of Ga–Co Spinel Derived from Layered Double Hydroxides for Toluene Oxidation,” *ChemCatChem*, vol. 10, no. 21, pp. 4838–4843, Nov. 2018, doi: 10.1002/CCTC.201800764.
- [35] H. Wang, J. L. Ye, Y. Liu, Y. D. Li, and Y. N. Qin, “Steam reforming of ethanol over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by different methods,” *Catal Today*, vol. 129, no. 3–4, pp. 305–312, Dec. 2007, doi: 10.1016/J.CATTOD.2006.10.012.
- [36] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, “Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition

- metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni,” *Appl Surf Sci*, vol. 257, no. 7, pp. 2717–2730, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.APSUSC.2010.10.051.
- [37] S. Gao *et al.*, “Effects of gallium as an additive on activated carbon-supported cobalt catalysts for the synthesis of higher alcohols from syngas,” *Fuel*, vol. 230, pp. 194–201, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.FUEL.2018.05.048.
- [38] C. S. Chen, T. C. Chen, H. C. Wu, J. H. Wu, and J. F. Lee, “The influence of ceria on Cu/TiO<sub>2</sub> catalysts to produce abundant oxygen vacancies and induce highly efficient CO oxidation,” *Catal Sci Technol*, vol. 10, no. 13, pp. 4271–4281, Jul. 2020, doi: 10.1039/D0CY00792G.
- [39] S. Damyanova, L. Petrov, and P. Grange, “XPS characterization of zirconium-promoted CoMo hydrodesulfurization catalysts,” *Appl Catal A Gen*, vol. 239, no. 1–2, pp. 241–252, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0926-860X(02)00385-X.
- [40] G. K. Reddy, J. He, S. W. Thiel, N. G. Pinto, and P. G. Smirniotis, “Sulfur-tolerant Mn-Ce-Ti sorbents for elemental mercury removal from flue gas: Mechanistic investigation by XPS,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 16, pp. 8634–8644, Apr. 2015, doi: 10.1021/JP512185S/SUPPL\_FILE/JP512185S\_SI\_001.PDF.
- [41] P. W. Park and J. S. Ledford, “Effect of crystallinity on the photoreduction of cerium oxide: A study of CeC<sub>2</sub> and Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts,” *Langmuir*, vol. 12, no. 7, pp. 1794–1799, Apr. 1996, doi: 10.1021/LA950002A/ASSET/IMAGES/LARGE/LA950002AF00008.JPEG.
- [42] Y. Bu, C. J. Weststrate, J. W. Niemantsverdriet, and H. O. A. Fredriksson, “Role of ZnO and CeO<sub>x</sub> in Cu-Based model catalysts in activation of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> dynamics studied by in situ ultraviolet–Visible and x-ray photoelectron spectroscopy,” *ACS Catal*, vol. 6, no. 12, pp. 7994–8003, Dec. 2016, doi: 10.1021/ACSCATAL.6B02242/ASSET/IMAGES/LARGE/CS-2016-02242J\_0007.JPEG.
- [43] T. Vergara *et al.*, “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,” *J Catal*, vol. 426, pp. 200–213, Oct. 2023, doi: 10.1016/J.JCAT.2023.07.017.
- [44] J. A. Rodriguez, P. Liu, D. J. Stacchiola, S. D. Senanayake, M. G. White, and J. G. Chen, “Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol: Importance of Metal-Oxide and Metal-Carbide Interfaces in the Activation of CO<sub>2</sub>,” *ACS Catal*, vol. 5, no. 11, pp. 6696–6706, Nov. 2015, doi: 10.1021/ACSCATAL.5B01755/ASSET/IMAGES/LARGE/CS-2015-01755M\_0018.JPEG.
- [45] W. Wang, Z. Qu, L. Song, and Q. Fu, “Probing into the multifunctional role of copper species and reaction pathway on copper-cerium-zirconium catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol using high pressure in situ DRIFTS,” *J Catal*, vol. 382, pp. 129–140, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.JCAT.2019.12.022.
- [46] S. Pookpanratana *et al.*, “Intermixing and chemical structure at the interface between n-GaN and V-based contacts,” *Appl Phys Lett*, vol. 93, no. 17, Oct. 2008, doi: 10.1063/1.2992199/237974.

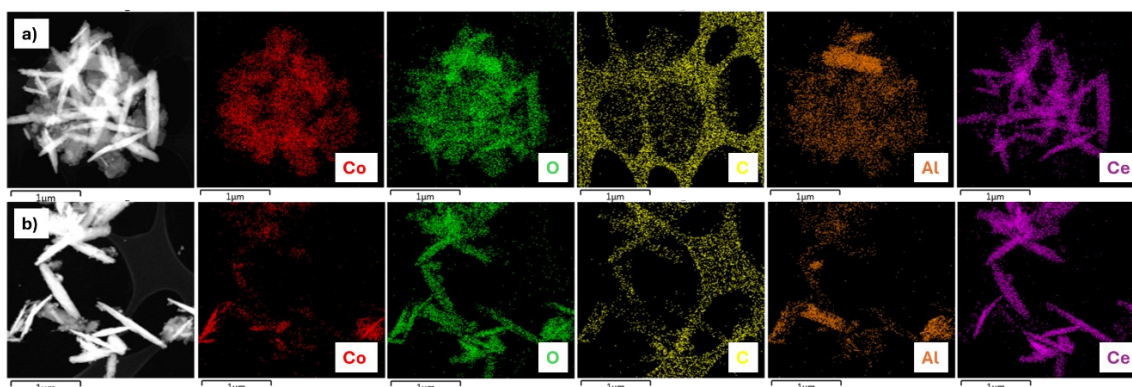
- [47] M. Choi, C. Brabec, and T. Hayakawa, "X-ray Diffraction, Micro-Raman and X-ray Photoemission Spectroscopic Investigations for Hydrothermally Obtained Hybrid Compounds of Delafossite CuGaO<sub>2</sub> and Wurtzite ZnO," *Ceramics*, vol. 5, no. 4, pp. 655–672, Dec. 2022, doi: 10.3390/CERAMICS5040048/S1.
- [48] Y. Escalante, M. F. Gomez, and M. N. Barroso, "Study of the impregnation sequence of active phase and effect of cobalt content over Co-CeO<sub>2</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts in ethanol steam reforming," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 52, pp. 19862–19878, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2023.02.081.
- [49] K. Hadjiivanov and G. Vayssilov, "Characterization of Oxide Surfaces and Zeolites by Carbon Monoxide as an IR Probe Molecule," 2002.
- [50] G. Kadinov, C. Bonev, S. Todorova, and A. Palazov, "IR spectroscopy study of CO adsorption and of the interaction between CO and hydrogen on alumina-supported cobalt," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 94, no. 19, pp. 3027–3031, Jan. 1998, doi: 10.1039/A804315I.

## 9. Anexos

### Anexo 1. Microscopía electrónica de transmisión



**Figura A1.** Imágenes TEM de los materiales promovidos por  $\text{CeO}_2$ : a,b)  $\text{CoCeAl}_{\text{HT}}$  y c,d)  $\text{CoCe-ZrAl}_{\text{HT}}$  sintetizados por el método hidrotérmal y reducidos a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h.

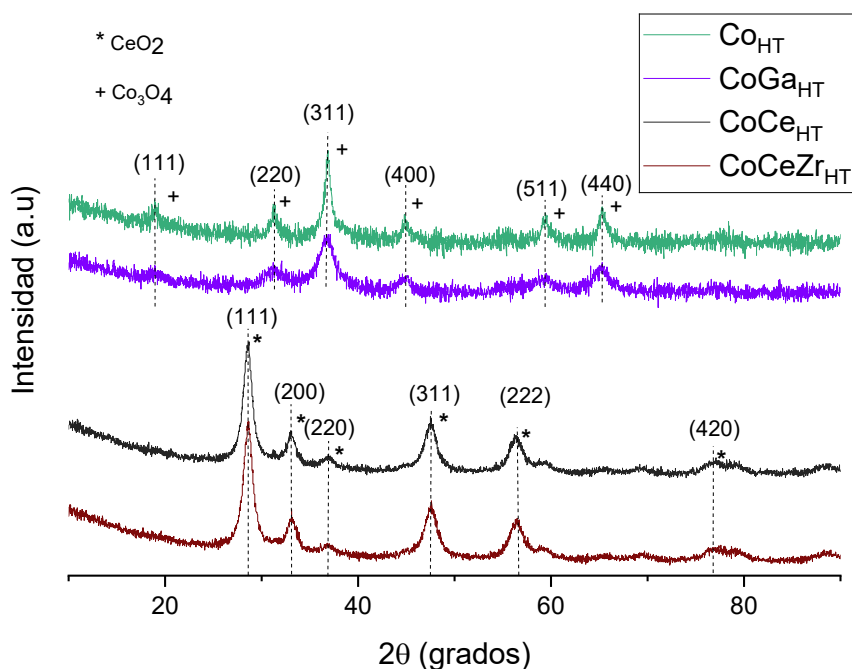


**Figura A2.** Imágenes STEM-EDX de los materiales promovidos por  $\text{CeO}_2$ : a)  $\text{CoCeAl}_{\text{HT}}$  y b)  $\text{CoCe-ZrAl}_{\text{HT}}$  sintetizados por el método hidrotérmal y reducidos a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h.

## Anexo 2. Difracción de Rayos X (DRX)

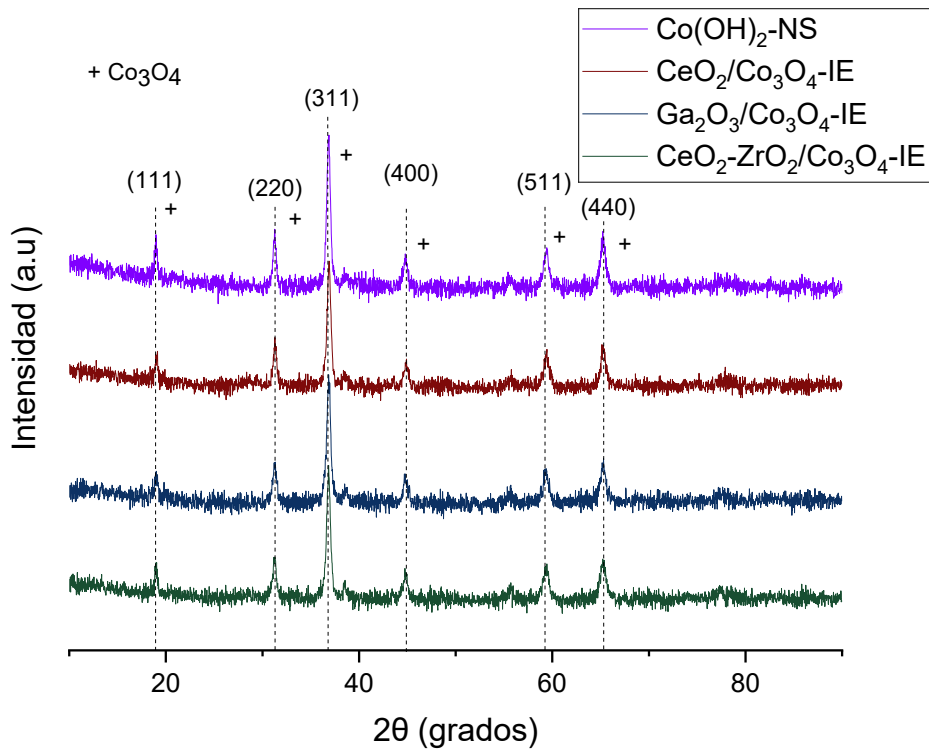
En este apartado se presentan los difractogramas de rayos X (DRX) de los catalizadores hidrotermales e invertidos en tres etapas distintas: calcinados, reducidos y después de la reacción. El objetivo es identificar las fases cristalinas presentes en cada una de estas etapas y determinar cómo cambian las estructuras cristalinas durante el tratamiento térmico y las reacciones catalíticas.

Para cada difractograma, se han marcado los picos más importantes correspondientes a los diferentes elementos o compuestos presentes en los catalizadores, así como los planos cristalográficos más representativos.

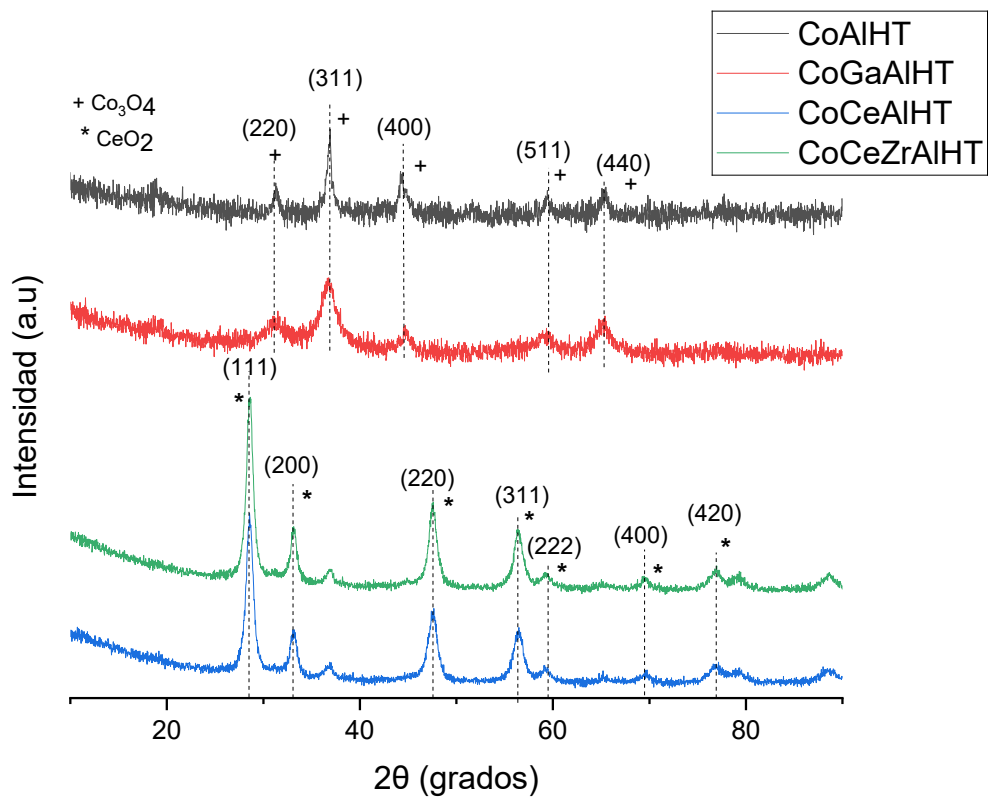


**Figura A3.** Difractograma de rayos X de los catalizadores hidrotermales calcinado. En esta Figura se muestran los patrones de difracción para los catalizadores hidrotermales calcinados. Los picos correspondientes a las fases principales, como  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{CeO}_2$  se han marcado junto con los planos cristalográficos identificados.

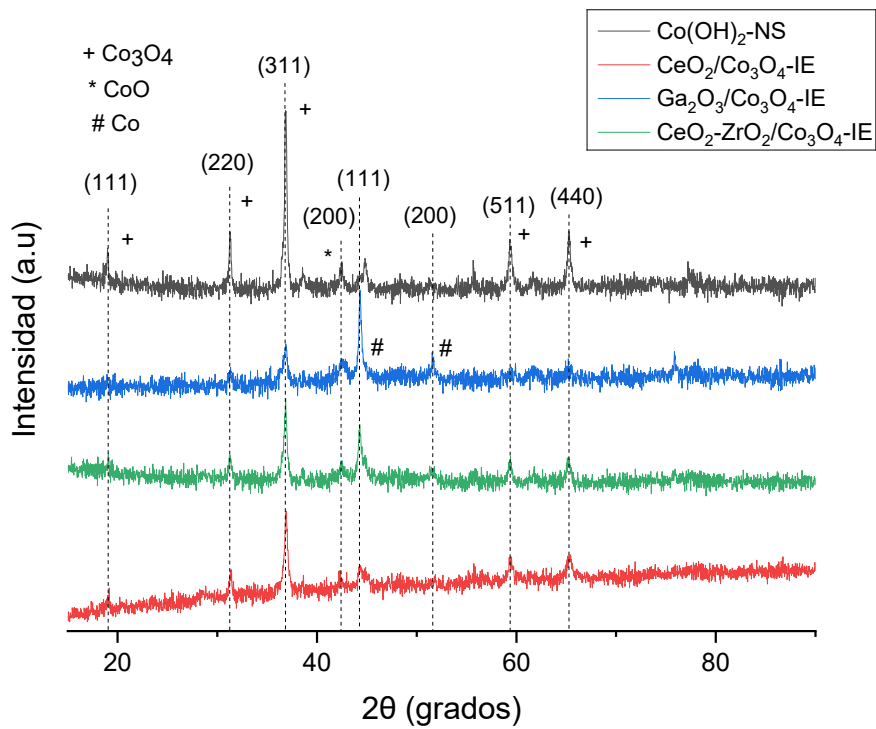




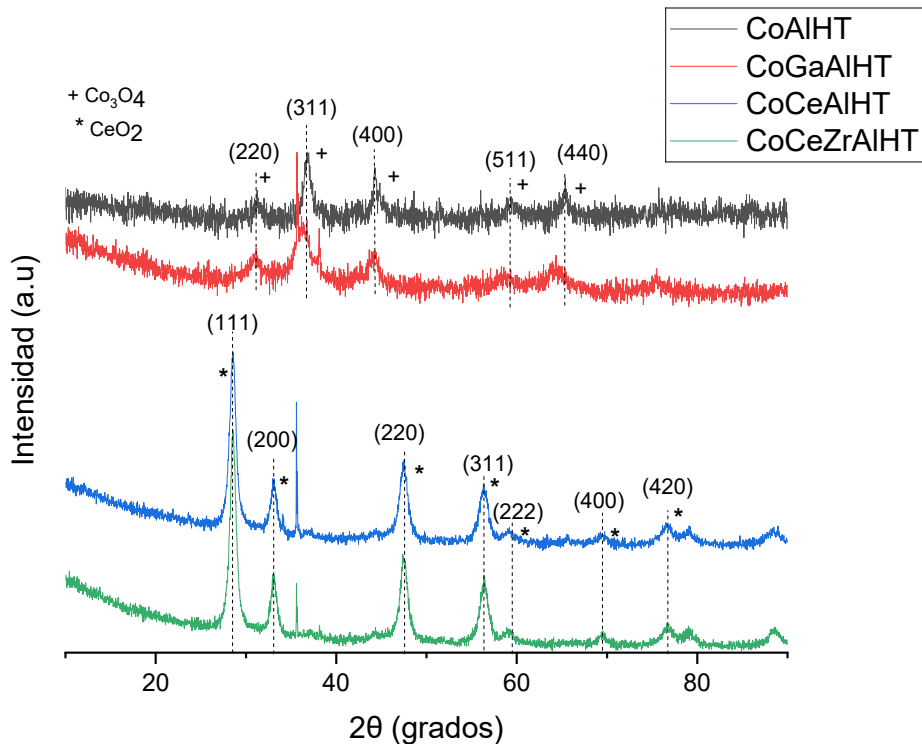
**Figura A4.** Difractograma de rayos X de los catalizadores invertidos en estado calcinado. Esta Figura muestra el DRX de los catalizadores invertidos calcinados. Al igual que en la Figura 1.1, los picos más importantes relacionados con las fases presentes, como los óxidos de cobalto, están marcados con los planos cristalográficos correspondientes.



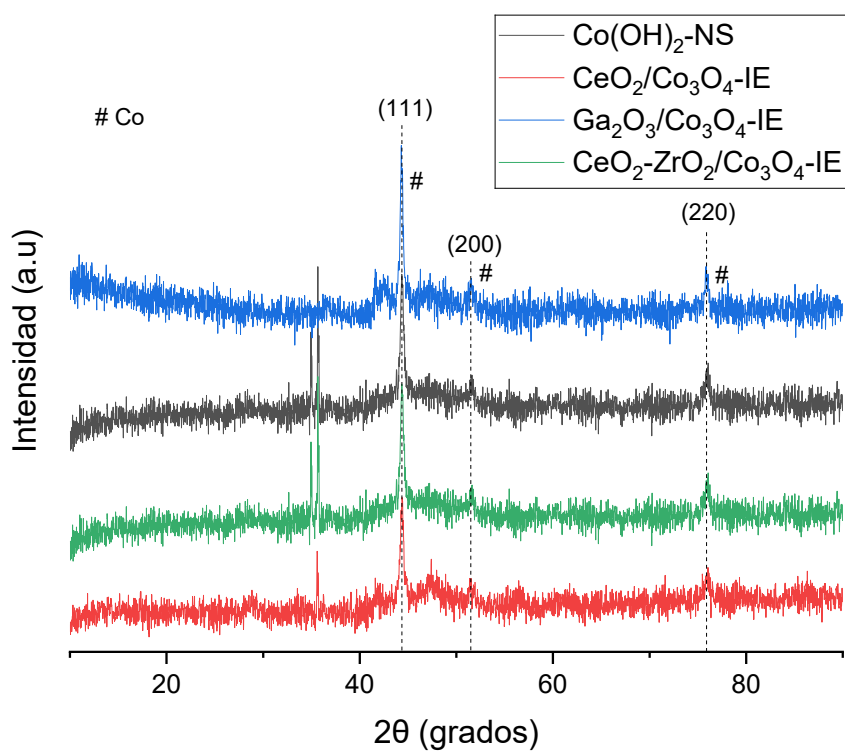
**Figura A5.** Difractograma de rayos X de los catalizadores hidrotérmicos reducidos. Después del proceso de reducción, se observan los mismos picos correspondientes a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{CeO}_2$ .



**Figura A6.** Difractograma de rayos X de los catalizadores invertidos reducidos. Después de realizar la reducción a 600°C, el difractograma muestra la presencia de diferentes formas de cobalto, incluyendo  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$  y  $\text{Co}^0$ . Esto sugiere que, aunque se ha producido una reducción significativa, aún persisten fases oxidadas de cobalto junto con su forma metálica.



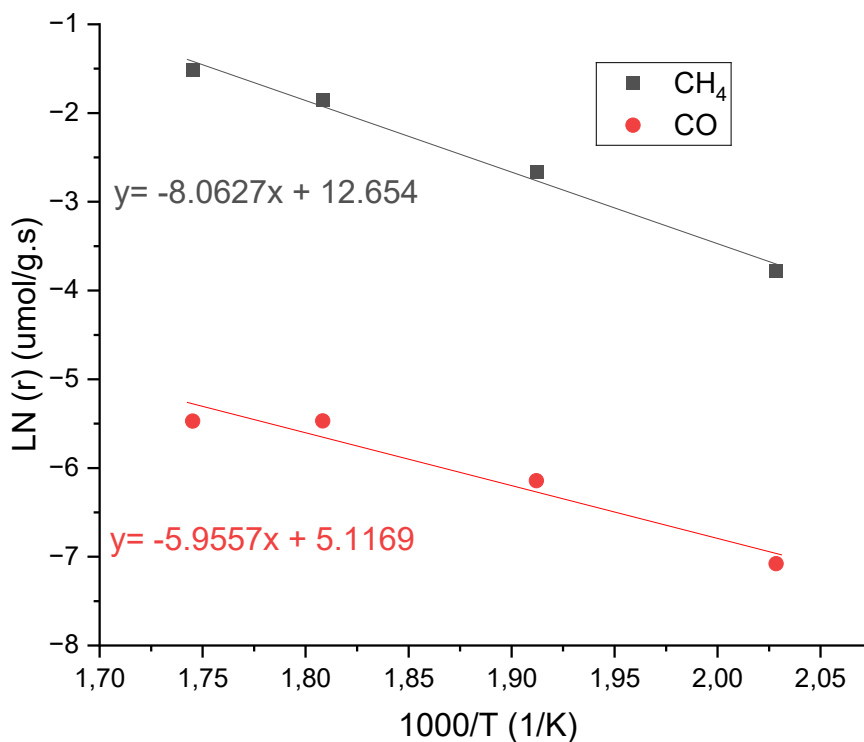
**Figura A7.** Difractograma de rayos X de los catalizadores hidrotermales después de la reacción. Muestran picos correspondientes a óxidos de cobalto y cerio, aunque con menor intensidad que antes. Esto indica una reducción parcial de estos óxidos durante el proceso.



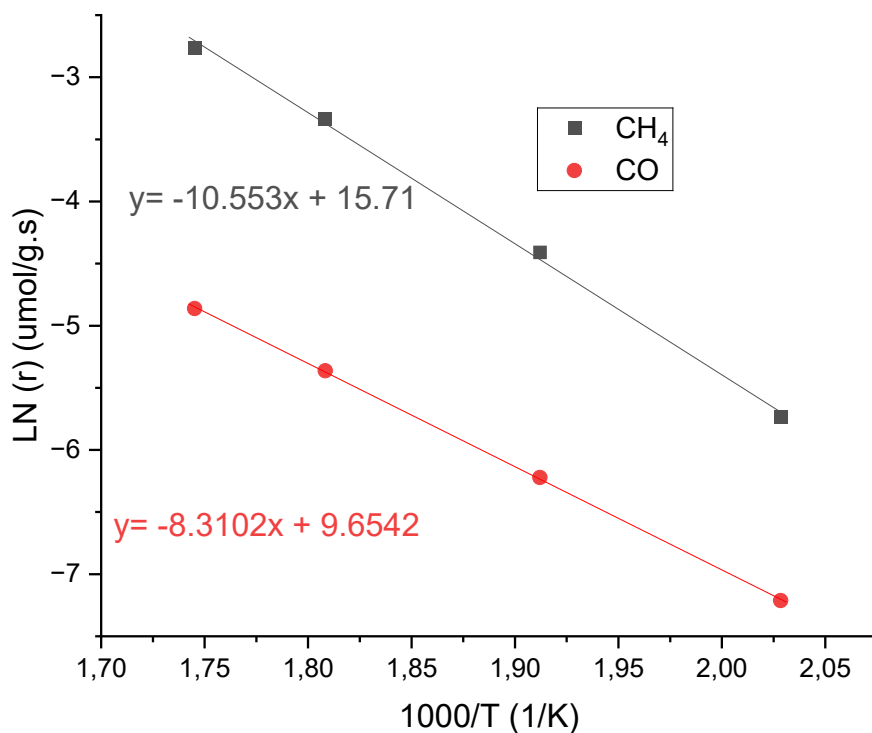
**Figura A8.** Difractograma de rayos X de los catalizadores invertidos después de reacción. Tras la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>, los difractogramas muestran únicamente picos correspondientes a la fase metálica de cobalto (Co<sup>0</sup>). Esto indica que el cobalto se ha reducido completamente a su forma metálica durante la reacción, sin presencia de fases oxidadas.

### Anexo 3. Gráficas de Arrhenius sobre la formación de CH<sub>4</sub> y CO

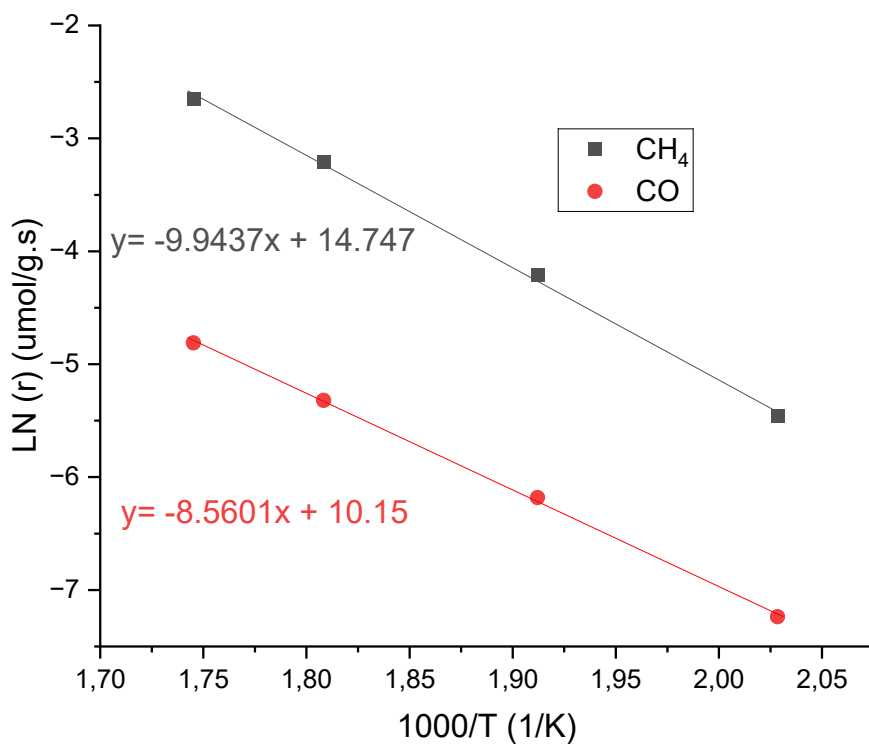
En las siguientes Figuras, se presentan los resultados obtenidos de las gráficas de Arrhenius correspondientes a la formación de metano y monóxido de carbono sobre los catalizadores sintetizados. Las gráficas representan la expresión de Arrhenius linealizada. A continuación, se presentan las gráficas:



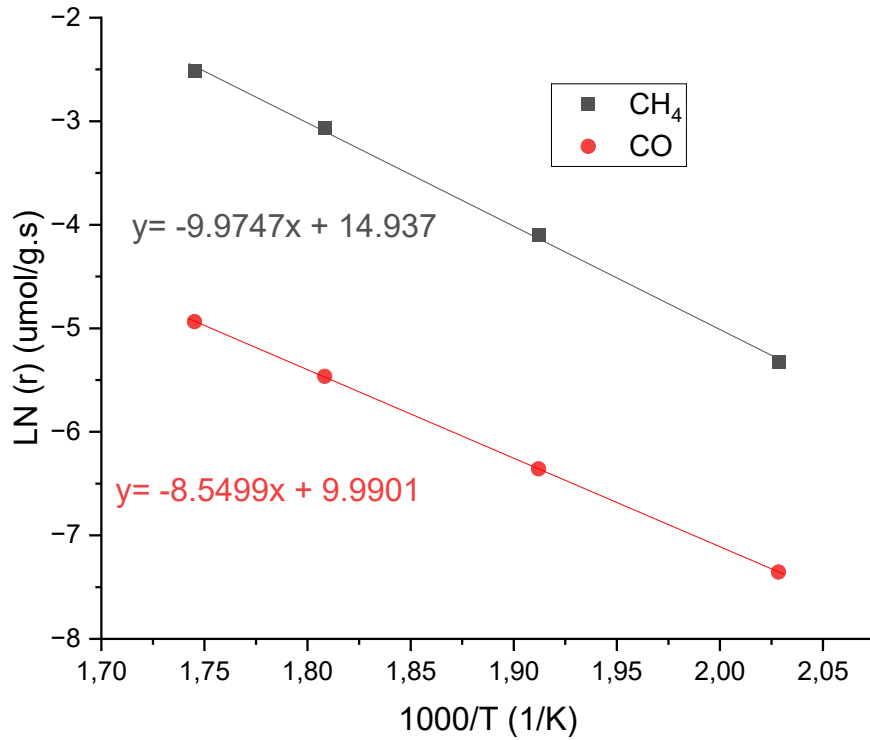
**Figura A9.** Gráfico de Arrhenius para la formación de CH<sub>4</sub> y CO sobre CoAl<sub>HT</sub>. Condiciones de reacción: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (3/1), 2 MPa y WHSV = 225000 mL/g<sub>Cat</sub>·h.



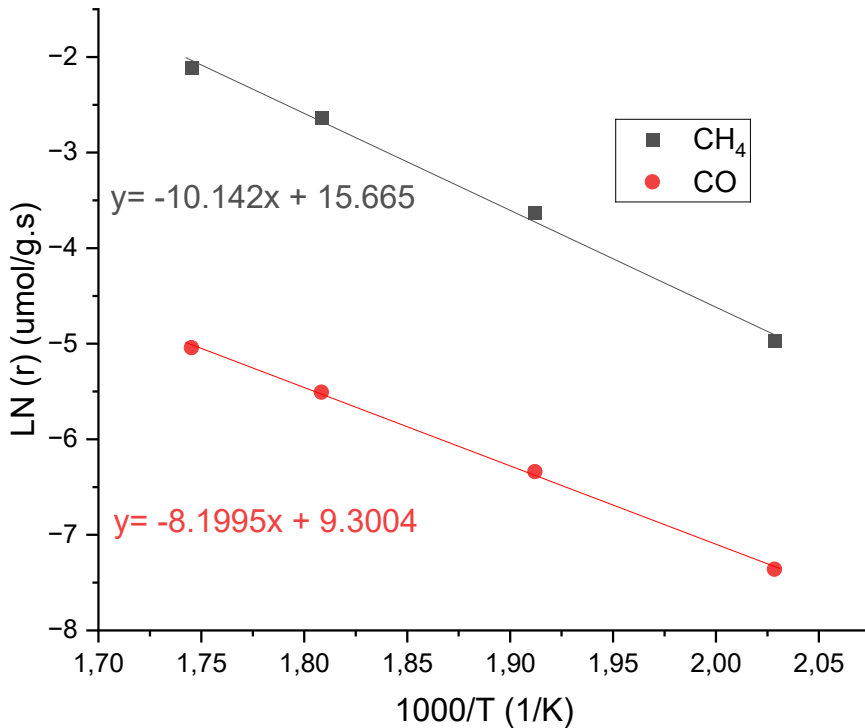
**Figura A10.** Gráfico de Arrhenius para la formación de CH<sub>4</sub> y CO sobre CoGaAl<sub>HT</sub>. Condiciones de reacción: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (3/1), 2 MPa y WHSV = 225000 mL/g<sub>Cat</sub>·h.



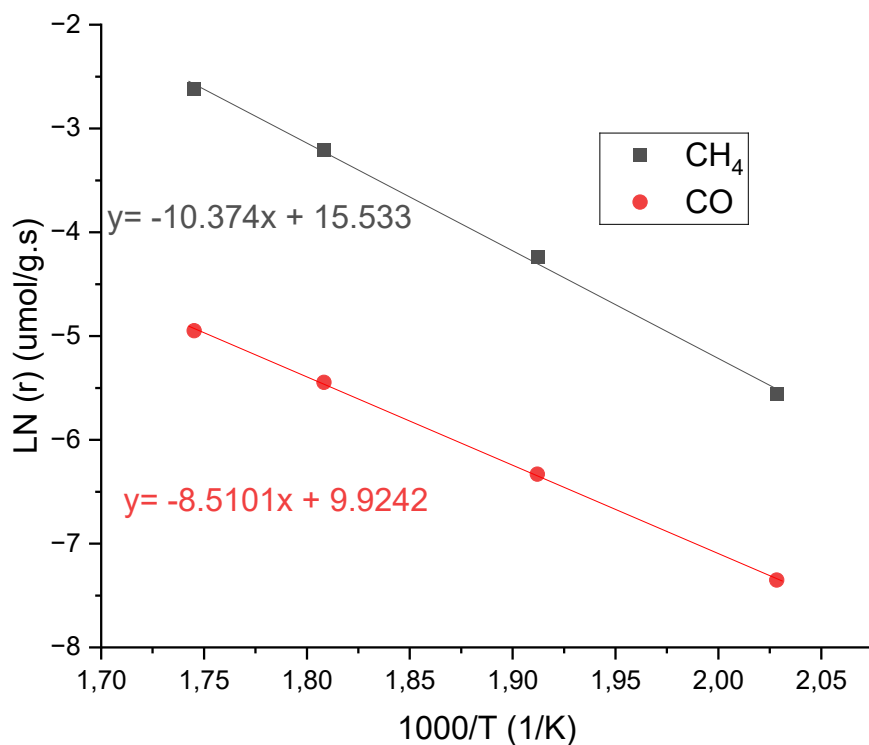
**Figura A11.** Gráfico de Arrhenius para la formación de CH<sub>4</sub> y CO sobre CoCeAl<sub>HT</sub>. Condiciones de reacción: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (3/1), 2 MPa y WHSV = 225000 mL/g<sub>Cat</sub>·h.



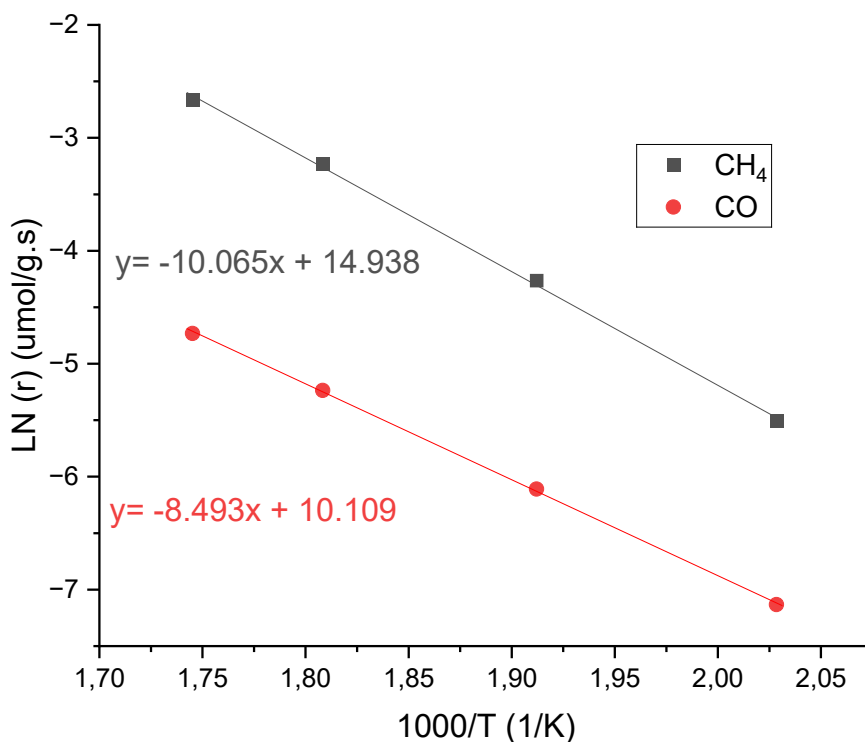
**Figura A12.** Gráfico de Arrhenius para la formación de CH<sub>4</sub> y CO sobre CoCeZrAlHT. Condiciones de reacción: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (3/1), 2 MPa y WHSV = 225000 mL/g<sub>Cat</sub>·h.



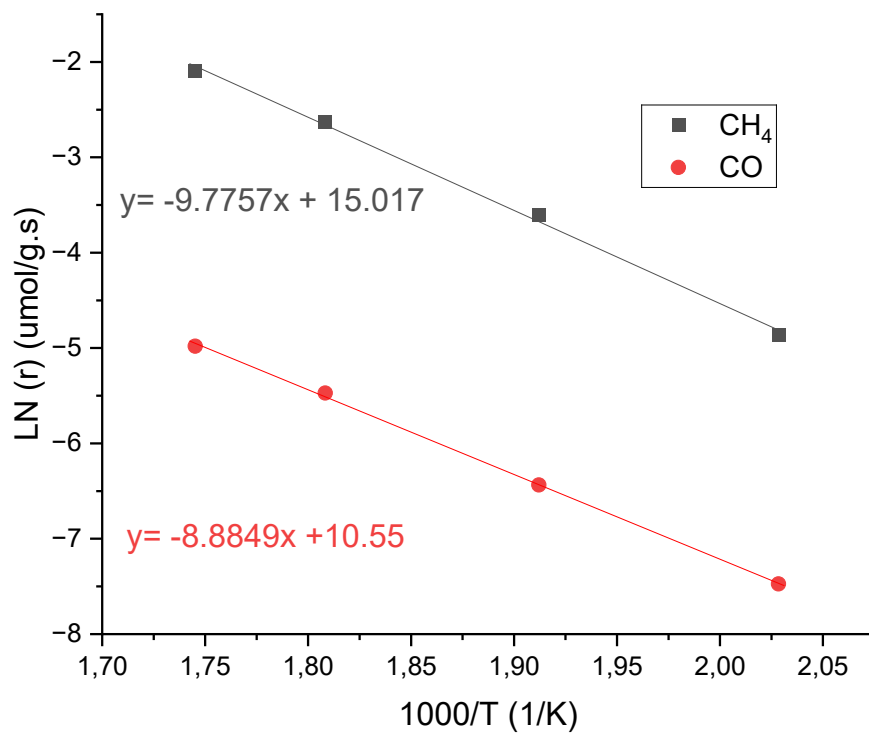
**Figura A13.** Gráfico de Arrhenius para la formación de CH<sub>4</sub> y CO sobre Co(OH)<sub>2</sub>-NS. Condiciones de reacción: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (3/1), 2 MPa y WHSV = 225000 mL/g<sub>Cat</sub>·h.



**Figura A14.** Gráfico de Arrhenius para la formación de CH<sub>4</sub> y CO sobre Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE. Condiciones de reacción: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (3/1), 2 MPa y WHSV = 225000 mL/g<sub>Cat</sub>·h.



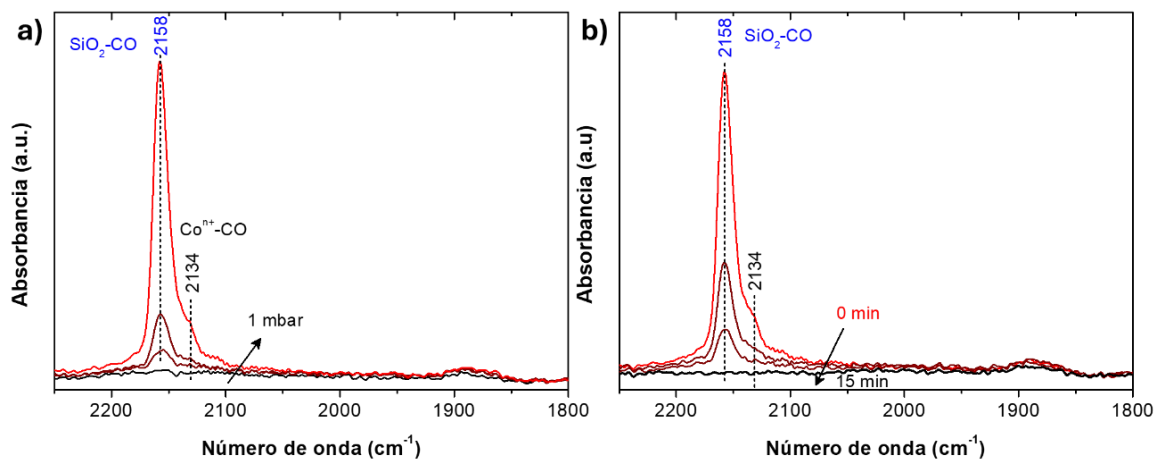
**Figura A15.** Gráfico de Arrhenius para la formación de CH<sub>4</sub> y CO sobre CeO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE. Condiciones de reacción: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (3/1), 2 MPa y WHSV = 225000 mL/g<sub>Cat</sub>·h.



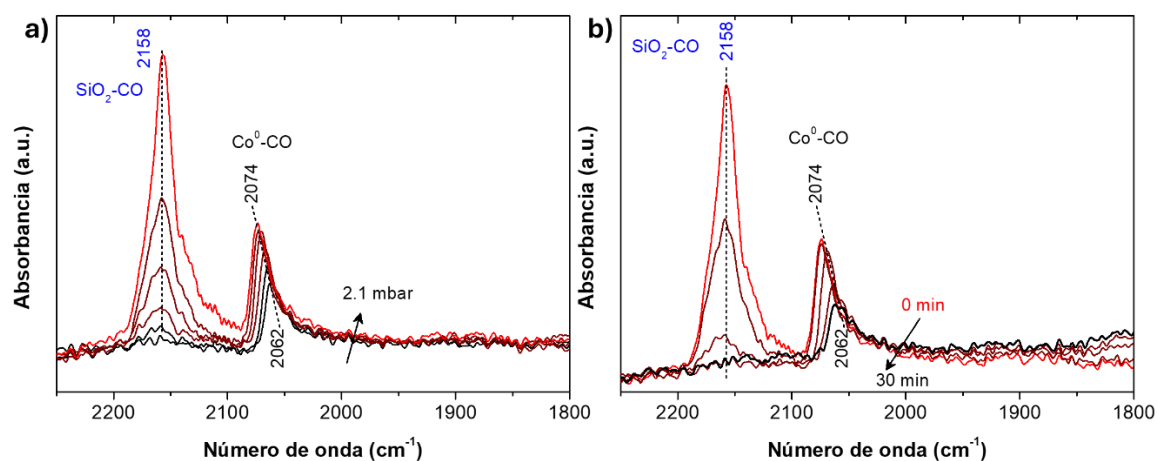
**Figura A16.** Gráfico de Arrhenius para la formación de CH<sub>4</sub> y CO sobre CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE. Condiciones de reacción: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (3/1), 2 MPa y WHSV = 225000 mL/g<sub>Cat</sub>·h.



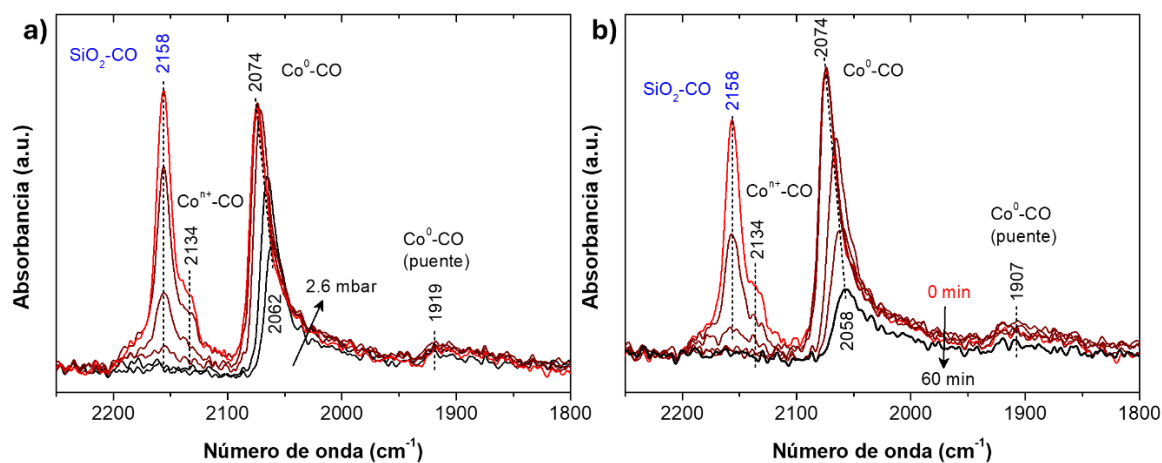
#### Anexo 4. Adsorción y desorción de CO a baja temperatura



**Figura A17.** Espectros IR de a) adsorción y b) desorción de CO a baja temperatura (-160 °C) sobre el catalizador CoAl<sub>HT</sub> calcinado. Condiciones de calcinación: 400 °C durante 4 h.



**Figura A18.** Espectros IR de a) adsorción y b) desorción de CO a baja temperatura (-160 °C) sobre el catalizador CoAl<sub>HT</sub> reducidos in situ. Condiciones de reducción in situ: 400 °C (10 °C/min) durante 2 h bajo 20 mL/min de H<sub>2</sub>.



**Figura A19.** Espectros IR de a) adsorción y b) desorción de CO a baja temperatura (-160 °C) sobre el catalizador Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-IE reducidos in situ. Condiciones de reducción in situ: 400 °C (10 °C/min) durante 2 h bajo 20 mL/min de H<sub>2</sub>.