



Universidad de Concepción  
Dirección de Postgrado  
Facultad de Ingeniería: Programa de Doctorado en Ciencias  
de la Ingeniería con Mención en Ingeniería Química

## **HIDROGENACIÓN DE CO<sub>2</sub> A METANOL SOBRE CATALIZADORES Pd, Pd-Zn Y Pd-Ga**

Tesis presentada para optar al grado de doctor en Ciencias  
de la Ingeniería con mención en Ingeniería Química

**Raydel Manrique Suárez**

**Concepción - Chile**

**Mayo, 2020**

Profesor Guía: Alejandro Karelovic Burotto  
Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería  
Universidad de Concepción

Profesor Co-Guía: Romel Jiménez Concepción  
Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería  
Universidad de Concepción

## Resumen general

Esta investigación se basa en la aplicación de catálisis heterogénea para la reducción del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) a metanol sobre catalizadores mono y bimetalicos basados en paladio. Está reportado que el uso de algunos promotores, como Ga y Zn, en los catalizadores utilizados en esta reacción favorecen la velocidad y selectividad hacia la formación de metanol, desfavoreciendo la reacción *reverse water gas shift* (r-WGS) la cual es indeseada y ocurre de forma paralela. En este contexto, realizamos estudios cinéticos del efecto de la naturaleza y combinación de los metales soportados en los catalizadores sintetizados sobre la reacción antes mencionada. Algunos investigadores atribuyen el rol principal del aumento de la actividad hacia la formación de metanol, a la presencia de las fases oxidadas de los promotores (como Ga y Zn) que generan un efecto sinérgico con los metales activos y otros proponen que se debe a la formación de una fase intermetálica metal-promotor que es intrínsecamente más activa. El análisis de la influencia de los promotores de Ga y Zn en los catalizadores de Pd usados en la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  a metanol se llevó a cabo a 800 kPa y temperaturas entre 220-280 °C. Se definió como método de síntesis la impregnación húmeda incipiente en presencia de trietanolamina que permitió obtener tamaños similares de partículas entre las muestras lo que favoreció la comparación entre las fases

superficiales sin variación en su grado de coordinación. Se encontró que la adición de Ga y Zn en los catalizadores de Pd aumentó en más de 1 orden de magnitud la velocidad intrínseca (TOF) hacia la formación de metanol sin cambios significativos en la velocidad de reacción indeseada, r-WGS. La aplicación de una combinación de técnicas de caracterización (TEM-EDS, XRD, Ads CO-IR, XPS) evidenciaron la presencia de fases intermetálicas como PdZn y Pd<sub>2</sub>Ga en los catalizadores más activos hacia la formación de metanol. Además, análisis operando-DRIFTS en condiciones de reacción muestran que el Pd en fase metálica o bimetálica con el promotor añadido es responsable de adsorber los formiatos bidentados (b-HCOO), reportados como intermediarios superficiales de la formación de metanol. Los resultados también mostraron que la naturaleza de la fase intermetálica influye en la velocidad de hidrogenación de b-HCOO. Estos resultados demuestran que la causa principal del aumento de la actividad hacia la formación de metanol es la formación de fases intermetálicas Pd-Zn y Pd-Ga. Además, se demuestra que la fase oxidada del promotor depositado en superficie tiende a inhibir la reactividad del catalizador.

## Contenido

Resumen general.....	ii
Introducción General.....	1
Estructura de Tesis Doctoral.....	8
Parte 1. Estudio sobre el rol de Zn y Ga en la hidrogenación de CO <sub>2</sub> a metanol sobre Pd .....	10
Resumen .....	10
1.1 Introducción .....	11
1.2 Experimental.....	12
1.2.1 Preparación de catalizadores .....	12
1.2.2 Caracterización de catalizadores .....	13
1.2.2.1 Quimisorción de O <sub>2</sub> mediante termogravimetría.....	13
1.2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión.....	15
1.2.2.3 Difracción de rayos X (XRD) .....	16
1.2.2.4 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X .....	17
1.2.2.5 Experimentos DRIFTS.....	19
1.2.3 Pruebas catalíticas .....	21
1.3 Resultados y discusión .....	23
1.3.1 Efecto de la promoción de Ga y Zn sobre la cinética de la hidrogenación de CO <sub>2</sub> en Pd.....	23
1.3.2 Caracterización de catalizadores .....	28
1.3.3 Análisis infrarrojo de adsorción de CO .....	37
1.4 Conclusiones .....	41
Parte 2. La naturaleza de los sitios activos en los catalizadores de Pd-Ga para la hidrogenación de CO <sub>2</sub> a metanol .....	43
Resumen .....	43
2.1 Introducción .....	44
2.2 Experimental.....	45
2.2.1 Preparación de catalizadores .....	45
2.2.2 Caracterización de catalizadores. ....	46

2.2.2.1 Quimisorción de O <sub>2</sub> mediante termogravimetría.....	46
2.2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión.....	47
2.2.2.3 Difracción de rayos X (XRD) .....	48
2.2.2.4 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X .....	48
2.2.2.5 Experimentos DRIFTS.....	49
2.2.3 Mediciones de actividad catalítica .....	51
2.3 Resultados y discusión .....	52
2.3.1 Actividad catalítica para la hidrogenación de CO <sub>2</sub> .....	52
2.3.2 Caracterización de catalizadores .....	57
2.3.3 Análisis infrarrojo de adsorción de CO y estudios de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.....	64
2.3.4 Estudios de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.....	68
2.3.4 Operando espectroscopía de transformada de Fourier de reflectancia difusa infrarroja (DRIFTS) .....	78
2.4 Conclusiones .....	89
Conclusiones Generales .....	91
Alcances de Proyecto Doctoral .....	93
Referencias.....	94
Apéndice A. Información suplementaria Parte1 .....	102
Apéndice B. Información suplementaria Parte 2.....	111

## Índice de tablas

<b>Tabla 1.1</b> Valores de energías de activación aparentes para la formación de metanol y monóxido de carbono en catalizadores Pd/Zn(1.0), Pd/Ga(2.0) y Pd. Rango de temperatura 220-280 °C, 800 kPa, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 3.....	27
<b>Tabla 1.2</b> Dispersión y tamaño de partícula metálica (D <sub>p</sub> ) determinados por adsorción química, TEM y XRD en las muestras.....	31
<b>Tabla 1.3</b> Energía de enlace (eV) y concentraciones superficiales para Pd, Pd/Ga(2.0) y Pd/Zn(1.0) analizados después de diferentes tratamientos. H <sub>2</sub> (500 °C): tratamiento reductor en el flujo de H <sub>2</sub> (50 mL/min) a 500 °C; O <sub>2</sub> (TA): tratamiento de oxidación con flujo de oxígeno (20 mL/min) a temperatura ambiente; H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (260 °C): emulación de las condiciones de reacción (260 °C, 40 mL/min H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 3). .....	37
<b>Tabla 2.1</b> Dispersión y tamaño de partícula de metal determinado por adsorción química, TEM y XRD en las muestras. ....	62
<b>Tabla S1.1</b> Modelo de competitivo de adsorción: esquema del mecanismo de reacción. ....	107
<b>Tabla S1.2</b> Mecanismo propuesto para la formación de metanol en clusters de Cu y Pd metálicos. ....	107
<b>Tabla S2.1</b> Condiciones de preparación para catalizadores promovidos por galio mediante impregnación húmeda incipiente. ....	118
<b>Tabla S2.2</b> Valores de conversión de CO <sub>2</sub> sobre los catalizadores Pd, Pd/Ga(4.0), Pd/Ga(2.0), Pd/Ga(1.0), Pd/Ga(0.5) y Pd/Ga(0.2). Rango de temperatura 220-280 °C, 800 kPa, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 3.....	118
<b>Tabla S2.3</b> Valores de energía de activación aparente para la formación de metanol y monóxido de carbono en catalizadores de Pd, Pd/Ga(4.0), Pd/Ga(2.0), Pd/Ga(1.0), Pd/Ga(0.5) and Pd/Ga(0.2). Rango de temperatura 220-280 °C, 800 kPa, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 3.....	119

## Índice de figuras

<b>Figura 1.1</b> Imagen de cámara de análisis XPS usada para analizar las muestras.....	19
<b>Figura 1.2</b> Representación esquemática del equipo DRIFTS. ....	21
<b>Figura 1.3</b> Esquema del sistema de reacción. ....	23
<b>Figura 1.4</b> Velocidad intrínseca para la formación de metanol (A) y CO (B) en función del tiempo en los catalizadores de Pd, Pd/Ga(2.0) y Pd/Zn(1.0). $H_2/CO_2 = 3$ , $P = 800$ kPa.....	26
<b>Figura 1.5</b> Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (la barra representa 50 nm) y sus correspondientes distribuciones de tamaño de partícula, tamaño de partícula promedio ( $D_p$ ) para (A) Pd, (B) Pd/Ga(2.0) y (C) Pd/Zn(1.0).....	29
<b>Figura 1.6</b> Resultados XRD de las muestras recuperadas después de las pruebas de reacción de Pd, Pd/Ga(2.0) y Pd/Zn(1.0). Estándares de la base de datos COD [47]: PdZn (1538775), Pd (1011104) y Pd <sub>2</sub> Ga (1522865) ( <a href="http://www.crystallography.net/cod/">http://www.crystallography.net/cod/</a> ).....	30
<b>Figura 1.7</b> Espectros XPS asociados a las energías de enlace de los electrones Pd 3d para Pd, Pd/Ga(2.0) y Pd/Zn(1.0) bajo diferentes atmósferas aplicadas. (Ox) Flujo de oxígeno (20 cm <sup>3</sup> /min) a 25 °C; (Red) flujo de hidrógeno (50 cm <sup>3</sup> /min) a 500 °C; (C) emulación de las condiciones de reacción a 260 °C (40 cm <sup>3</sup> /min $H_2/CO_2 = 3$ ). ....	35
<b>Figura 1.8</b> Resultados DRIFTS de CO adsorbido en catalizadores de paladio a 20 °C en función de los promotores (Zn y Ga). Los catalizadores utilizados se redujeron previamente a 300 °C. ....	39
<b>Figura 1.9</b> Representación gráfica del estado superficial de las muestras catalíticas durante la reacción. (A) Pd, (B) Pd/Ga(2.0) y (C) Pd/Zn(1.0).....	41
<b>Figura 2.1</b> Esquema de sistema Operando-DRIFTS.....	51
<b>Figura 2.2</b> Velocidad intrínseca hacia la formación metanol y formación de CO en función de la relación molar Pd/Ga. $H_2/CO_2 = 3$ , $T = 280$ °C, $P = 800$ kPa.....	54

<b>Figura 2.3</b> Gráfico de Arrhenius para la formación de (A) metanol y (B) CO. $H_2/CO_2 = 3$ , $P = 800$ kPa.....	55
<b>Figura 2.4</b> Imágenes representativas de microscopía electrónica de transmisión (la barra representa 100 nm), las distribuciones de tamaño de partícula y tamaño de partícula promedio ( $D_p$ ) para (A) Pd, (B) Pd/Ga(4.0), (C) Pd/Ga(2.0), (D) Pd/Ga(1.0), (E) Pd/Ga(0.5) y (F) Pd/Ga(0.2). .....	59
<b>Figura 2.5</b> Resultados de XRD de las muestras recuperadas después de las pruebas de reacción. Estándares de la base de datos COD [47]: Pd (1011104), $Pd_2Ga$ (1522865) y $\beta-Ga_2O_3$ (2004987) ( <a href="http://www.crystallography.net/cod/">http://www.crystallography.net/cod/</a> ).....	60
<b>Figura 2.6</b> Resultados de TEM-EDS (la barra representa 50 nm) y las posiciones correspondientes de Pd y Ga para (A) Pd/Ga(4.0), (B) Pd/Ga(2.0), (C) Pd/Ga(1.0), (D) Pd/Ga(0.5) y (E) Pd/Ga(0.2).....	64
<b>Figura 2.7</b> Resultados DRIFTS de CO adsorbido en catalizadores de paladio en función de la relación Pd/Ga a 30 °C. Los catalizadores utilizados se redujeron previamente a 300 °C en la celda DRIFTS.....	68
<b>Figura 2.8</b> Espectros XPS de los electrones (A) Pd 3d y (B) Ga 2p después del tratamiento con $H_2$ a 500 °C durante 1 h en la cámara de pre-tratamiento del equipo XPS.....	71
<b>Figura 2.9</b> Espectros XPS de la región Pd 3d para (A) Pd/Ga(4.0), (B) Pd/Ga(2.0), (C) Pd/Ga(1.0) y (D) Pd/Ga(0.5) bajo diferentes atmósferas aplicadas. (Ox) flujo de oxígeno (20 $cm^3/min$ ) a 25 °C; (Red) flujo de hidrógeno (50 $cm^3/min$ ) a 500 °C; (Reacc) emulación de las condiciones de reacción a 260 °C (40 $cm^3/min$ $H_2/CO_2 = 3$ ).....	74
<b>Figura 2. 10</b> Variación de las energías de enlace de los electrones Pd $3d_{5/2}$ bajo diferentes atmósferas aplicadas con respecto a la cantidad de Ga agregada para catalizadores de Pd/Ga(4.0), Pd/Ga(2.0), Pd/Ga(1.0), Pd/Ga(0.5) y Pd/Ga(0.2). .....	75
<b>Figura 2.11</b> Análisis de (A) relaciones molares Pd/Ga bajo diferentes atmósferas aplicadas y (B) la relación entre las concentraciones superficiales de	



Pd (o Ga) en condiciones de reducción determinadas por XPS y los valores nominales para Pd/Ga(4.0), Pd/Ga(2.0), Pd/Ga(1.0) y Pd/Ga(0.5).....	78
<b>Figura 2.12</b> (A) Resultados in situ DRIFTS y (B) análisis de la producción de metanol por espectrometría de masas ( $m/z = 31$ ) durante la hidrogenación de $\text{CO}_2$ en estado estacionario. Condiciones de reacción: $T = 240\text{ }^\circ\text{C}$ , $P = 400\text{ kPa}$ , $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ . .....	83
<b>Figura 2.13</b> Resultados in situ DRIFTS para la adsorción de CO. Condiciones de reacción: $T = 240\text{ }^\circ\text{C}$ , $P = 400\text{ kPa}$ , $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ . .....	86
<b>Figura 2.14</b> Representación gráfica de la superficie de los catalizadores durante la reacción.....	89
<b>Figura S1.1</b> Imágenes de microscopía electrónica de transmisión para catalizadores de Pd, Pd/Ga(2.0), Pd/Zn(1.0). .....	108
<b>Figura S1.2</b> Conversión de $\text{CO}_2$ y selectividad a metanol en función de la temperatura en los catalizadores de Pd, Pd/Ga(2.0) y Pd/Zn(1.0). $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ , $P = 800\text{ kPa}$ .....	109
<b>Figura S1.3</b> Los espectros XPS asociados con las energías de enlace de los electrones Ga $2p_{3/2}$ y las energías cinéticas de los electrones Auger Zn LMM en las muestras promovidas (Pd/Ga(2.0), Pd/Zn(1.0)) bajo diferentes atmósferas aplicadas (A) flujo de oxígeno ( $20\text{ cm}^3/\text{min}$ ) a $25\text{ }^\circ\text{C}$ ; (B) flujo de hidrógeno ( $50\text{ cm}^3/\text{min}$ ) a $500\text{ }^\circ\text{C}$ ; (C) emulación de las condiciones de reacción a $260\text{ }^\circ\text{C}$ ( $40\text{ cm}^3/\text{min}$ $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ ). .....	109
<b>Figura S1.4</b> Resultados DRIFTS de CO adsorbido con respecto al tiempo a $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Los catalizadores se redujeron previamente a $300\text{ }^\circ\text{C}$ .....	110
<b>Figura S2.1</b> Velocidad intrínseca directa para la formación de metanol (A) y CO (B) en función del tiempo de reacción. $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ , $P = 800\text{ kPa}$ . .....	120
<b>Figura S2.2</b> Selectividad a metanol en función de la temperatura en los catalizadores de Pd, Pd/Ga(4.0), Pd/Ga(2.0), Pd/Ga(1.0), Pd/Ga(0.5), Pd/Ga(0.2). $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ , $P = 800\text{ kPa}$ . .....	120

<b>Figura S2.3 (continuación)</b> Imágenes de microscopía electrónica de transmisión para Pd/Ga(0.2), Pd/Ga(0.5), Pd/Ga(1.0), Pd/Ga(2.0), Pd/Ga(4.0) y catalizadores de Pd. ....	122
<b>Figura S2.4</b> Resultados obtenidos de la deconvolución realizada a los picos dentro de los patrones XRD de (A) Pd/Ga(0.5) y (B) Pd/Ga(0.2). Software utilizado, OriginPro.....	124
<b>Figura S2.5</b> Espectros de línea X-EDS en la ruta indicada para las partículas metálicas seleccionadas. ....	124
<b>Figura S2.6 (continuación)</b> Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (STEM) con mapeo de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) para catalizadores Pd/Ga(4.0), Pd/Ga(2.0), Pd/Ga(1.0), Pd/Ga(0.5), Pd/Ga(0.2).....	126
<b>Figura S2.7</b> Espectros XPS Ga 2p bajo diferentes atmósferas aplicadas para catalizadores Pd/Ga(4.0), Pd/Ga(2.0), Pd/Ga(1.0), Pd/Ga(0.5) y Pd/Ga(0.2). (Ox) flujo de oxígeno (20 NTP cm <sup>3</sup> /min, 101 kPa) a 25 °C; (Red) flujo de hidrógeno (50 NTP cm <sup>3</sup> /min, 101 kPa) a 500 °C; (Reacc) condiciones de reacción a 260 °C (40 NTP cm <sup>3</sup> /min, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 3, 101 kPa). ....	127
<b>Figura S2.8</b> Espectros in situ DRIFTS bajo diferentes atmósferas para catalizadores Pd, Pd/Ga(4.0), Pd / Ga (2.0), Pd/Ga(1.0), Pd/Ga(0.5) y Pd/Ga(0.2). (A) pretratamiento en H <sub>2</sub> a 300 °C; (B) condiciones de reacción de 240 °C (P = 101.3 kPa, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 3); (C) En condiciones de reacción de 240 °C (P = 400 kPa, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 3); (D) Después de 1 h en H <sub>2</sub> (21 NTP cm <sup>3</sup> /min) a 240 °C (P = 400 kPa) después del tratamiento C). ....	130

## Introducción General

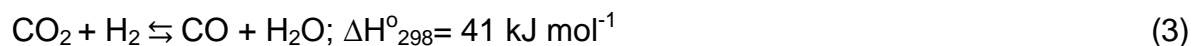
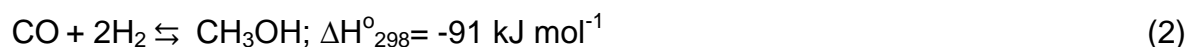
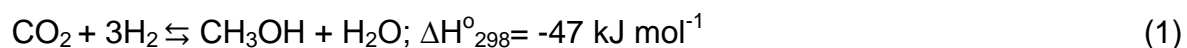
Parte del cambio climático actual se está produciendo a consecuencia de las emisiones de Gases Efecto Invernadero (GEI) acumulados en la atmósfera. El clima no responde inmediatamente a estos gases y por consiguiente, ha de seguir cambiando durante muchos años, aun cuando las emisiones se reduzcan. Algunos efectos importantes del cambio climático, tales como los aumentos de la temperatura media del planeta y del nivel del mar, tomarán un buen tiempo para manifestarse en toda su extensión [1]. El dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es el gas de efecto invernadero (GEI) antropogénico más importante en la atmósfera, el cual contribuye con aproximadamente el 65% del forzamiento radiativo total de los GEI de larga duración. El  $\text{CO}_2$  se emite principalmente a la atmósfera por la combustión de combustibles fósiles, la producción de cemento y el cambio en el uso del suelo, y finalmente es absorbido por los sumideros terrestres y oceánicos [2]. Se informó que el 45% de las emisiones globales de  $\text{CO}_2$  permanecieron en la atmósfera, y el resto fue absorbido por tierra (30%) y océano (24%) entre los años 1959 y 2017 [3].

Dentro de las alternativas actuales para la mitigación de los efectos nocivos del  $\text{CO}_2$  a la atmósfera, este puede usarse como materia prima para otros procesos. Esto incluye la síntesis de productos químicos y materiales, y uso directo en aplicaciones basadas en propiedades fisicoquímicas de  $\text{CO}_2$  [4]. Es conocido que la industria química es el segundo mayor consumidor de combustibles fósiles a

nivel mundial. Representa el 14 % del consumo total de la industria a nivel global [5] por lo que se hace necesario aumentar la proporción del uso de energías renovables y valorizar las materias primas alternativas favoreciendo la reducción de los impactos ambientales. En otras palabras, es necesario desarrollar procesos y tecnologías para una industria de procesos eficiente en recursos y energía [5]. Una de las alternativas que se podría valorar para lograr el objetivo antes mencionado es la del reutilización de  $\text{CO}_2$  para la producción de metano, metanol, ácido fórmico, éter di metílico, cadenas cortas de olefinas entre otros. Estos compuestos son considerados materias primas importantes, y así, altamente efectivos en la sustitución de combustibles fósiles, los cuales han sufrido grandes consumos en las últimas décadas [6].

La propuesta de este proyecto está dirigida específicamente a la síntesis de metanol a partir del  $\text{CO}_2$ . El metanol proporciona un medio eficiente para almacenar energía y puede usarse como un combustible conveniente, así como materia prima para producir hidrocarburos sintéticos y sub-productos. El metanol es un excelente combustible por derecho propio y también se puede usar en celdas de combustible [7]; actualmente se prepara a partir de gas de síntesis basado en combustibles fósiles, principalmente metano. La composición típica de gas de síntesis para la producción de metanol se caracteriza por contener hidrógeno, CO y  $\text{CO}_2$ . La síntesis a nivel industrial de metanol a partir de gas de síntesis es una tecnología establecida y se describe mediante las ecuaciones 1, 2 y 3 [7]. La síntesis de metanol a partir de  $\text{CO}_2$  (ecuación 1) y CO (ecuación 2) son ligeramente exotérmicas y la reverse water-gas shift (r-WGS) (ecuación 3) ligeramente endotérmica, la cual ocurre como una reacción secundaria a la

síntesis. La reacción se desarrolla en un rango de temperaturas de 250-300 °C, a presiones de 50-100 MPa [8, 9]. El catalizador comercial usado es el Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Diversos estudios basados en experimentos de etiquetado isotópico sobre catalizadores basados en Cu han demostrado que la principal fuente de carbono en la síntesis de metanol a partir de la mezcla de CO/CO<sub>2</sub> es el dióxido de carbono (ecuación 1) [10]. Sin embargo, se puede notar que en esta reacción el agua es un subproducto acoplado y estas moléculas de agua tienden a adherirse a la superficie del catalizador y bloquear su actividad. Solamente en presencia de CO, la reacción directa de desplazamiento de agua (water-gas shift) ocurre mucho más rápido, eliminando el agua superficial [11] y convirtiéndola en CO<sub>2</sub>, generando así nuevas moléculas precursoras para la síntesis de metanol. De esta manera se favorece la formación del producto de interés ya que se ha demostrado que la r-WGS (ecuación 3) ocurre más rápidamente que la ecuación 1 bajo las condiciones de operación antes mencionadas [10].



Con lo expuesto anteriormente es necesario resaltar que si bien la hidrogenación de CO<sub>2</sub> es la reacción dominante en la síntesis de metanol bajo las condiciones industriales conocidas, el papel del CO es fundamental para la eficiencia del proceso, ya que tiene un efecto termodinámico beneficioso sobre el rendimiento de metanol e impulsa la water-gas shift (WGS) suprimiendo la inhibición del

producto. En la actualidad se trabaja en la búsqueda de alternativas de producción que no contengan como base los combustibles fósiles, debido a los altos costos económicos y ambientales de los mismos. Es conocido que la reducción de dióxido de carbono atmosférico con hidrógeno, sin la presencia de CO, es una vía posible para la producción sintética de metanol (ecuación 1) [12, 13]. Esto abre la posibilidad de una fuente de energía alternativa para disminuir el uso de recursos como el petróleo y gas y conduciría a una "economía de metanol" factible [7]. Sin embargo, la ausencia de CO que favorece el equilibrio de WGS, reacción que promueve la conversión del gas de síntesis a metanol sobre catalizadores en base a Cu genera una dificultad actual para lograr buenas selectividades hacia CH<sub>3</sub>OH. La reacción de WGS ahora cambiará de dirección y entrará en juego la r-WGS (ecuación 3). Esta reacción consume hidrógeno valioso que no puede usarse para la formación de metanol convirtiéndola en una reacción competitiva no deseada. Así, la hidrogenación de CO<sub>2</sub> sufre de selectividad a CO debido a r-WGS. Esta reacción al ser endotérmica se favorece termodinámicamente a altas temperaturas. Uno de los desafíos actuales en el proceso de CO<sub>2</sub> a metanol es encontrar catalizadores que logren la supresión de la reacción de r-WGS y el aumento de la velocidad de formación de metanol por sitio activo de catalizador (velocidad intrínseca) en mezclas de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> [14-16]. Deberían ser catalizadores que permitan operar a temperaturas más bajas donde el proceso puede continuar con una mayor selectividad y una mayor eficiencia energética. Bajo estas condiciones, se ha reportado que otros metales tales como la plata, oro y paladio han demostrado actividad importante para la síntesis de metanol. El paladio es el más activo de estos metales alternativos [17]. Además, se ha informado que el uso

de promotores en catalizadores basados en Cu y Pd aumenta la actividad y la selectividad en la síntesis de metanol a partir de la hidrogenación de dióxido de carbono [18-20]. Por ejemplo, Fujitani et al.[21] estudió el efecto de diferentes promotores sobre catalizadores de paladio y descubrió que Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd/ZnO mostraron las mejores selectividades y velocidades intrínsecas (TOF) para la formación de metanol. Varios estudios también han demostrado que los catalizadores de Pd promovidos con Ga y Zn proporcionan una alta actividad y selectividad para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol [22-25]. En general, parece haber dos causas principales propuestas que determinan la actividad del Pd promovido hacia el metanol. La primera propuesta explica la promoción como un efecto sinérgico entre el metal y los óxidos como Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En los casos de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO se ha propuesto que la sinergia está relacionada con el fenómeno de spillover, que consiste en una rápida quimisorción y disociación de H<sub>2</sub> en sitios de paladio metálico que favorecen una mayor migración de átomos de hidrógeno a Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO, donde la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol se produce a través de especies intermediarias adsorbidas [22, 23, 26]. En el caso de la promoción de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la existencia de un efecto sinérgico entre el promotor de óxido de metal (es decir, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y el Pd-Metal intermetálico (por ejemplo, Pd-In) fue propuesto por Snider et al. [27]. Estos autores también sugirieron que se pueden formar vacancias de oxígeno en In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que pueden activar las moléculas de CO<sub>2</sub>. Estas dos hipótesis identificaron la fase oxidada que coexiste con Pd mono o bimetalico superficial como un elemento necesario para la mejora de la actividad y la selectividad hacia el metanol. La segunda propuesta para la promoción de materiales catalíticos basados en Pd para la síntesis de metanol a partir de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>

es la formación de sitios intermetálicos como Pd<sub>2</sub>Ga y PdZn en catalizadores basados en Pd, que se propone mejorar la velocidad intrínseca para la síntesis de metanol [28, 29]. Estos últimos informes mostraron que la actividad de Pd-Ga y Pd-Zn hacia la formación de metanol fue similar a la actividad observada en un catalizador comercial (Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), mientras que la producción no deseada de CO a través de r-WGS fue menor. Estas propuestas coincidieron con la de otros autores que identificaron un aumento en la actividad hacia la formación de metanol utilizando catalizadores a base de paladio promovidos por galio y Zn, lo que sugiere que la razón de este fenómeno fue la modificación de la estructura electrónica de Pd para formar fases intermetálicas [25, 30, 31]. Si bien se han realizado importantes investigaciones sobre la síntesis de CH<sub>3</sub>OH con catalizadores de Cu y Pd promovidos con metales secundarios, hasta la fecha, se sabe poco sobre el mecanismo de reacción en los catalizadores de Pd intermetálicos. Sin embargo, vale la pena señalar que, en estos materiales, las especies de formiato (HCOO\*) han sido ampliamente reportadas como especies intermediarias de superficie de reacción [32-34].

Lo anterior confirma que se hace necesario comprender la naturaleza de los sitios activos de los catalizadores utilizados en la formación de metanol a partir de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, lo cual permitiría diseñar materiales catalíticos más activos y selectivos hacia el producto deseado, ya que como se ha mencionado anteriormente sus propiedades físicoquímicas pueden tener un impacto significativo en el comportamiento catalítico.

Se planifica en este proyecto sintetizar y estudiar catalizadores que permitan trabajar con mezclas de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> a condiciones de operación menos severas que



las industriales actualmente. Muchos autores coinciden en que dentro de los retos actuales en el desarrollo de la reducción de CO<sub>2</sub> para la obtención de metanol, se encuentra la búsqueda de catalizadores que sean suficientemente activos a baja temperatura y por lo tanto a bajas presiones [35, 36].

Para llevar a cabo este proyecto nos planteamos la siguiente **hipótesis**:

- La actividad y selectividad en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol, entre muestras con tamaños similares de partículas, dependen de la fase que forma las nano-partículas metálicas de Pd con los promotores (Zn o Ga).

Este planteamiento nos conduce al siguiente **objetivo general**:

- Comprender el efecto de la naturaleza y combinación de metales Pd-Zn y Pd- Ga, en actividad y selectividad de la reacción de hidrogenación del CO<sub>2</sub> a metanol.

Al cual tributan los siguientes **objetivos específicos**:

- Sintetizar y caracterizar catalizadores de Pd, Pd-Zn y Pd-Ga soportados en SiO<sub>2</sub> mediante un método que permita controlar los tamaños de las partículas y composición bimetálica.
- Definir las fases superficiales de los catalizadores más activos, especialmente durante la reacción de interés.
- Estudiar el efecto de la naturaleza e identidad de los metales y promotores añadidos, en la velocidad y selectividad hacia la formación de metanol a partir de la hidrogenación del CO<sub>2</sub>.

## Estructura de Tesis Doctoral

Los capítulos que conforman este documento describen cronológicamente el estudio realizado dentro del programa de doctorado en la Universidad de Concepción – en el Departamento de Ingeniería Química (DIQ), específicamente dentro del grupo Carbones y Catálisis (CarboCat) con la colaboración del Laboratorio Central de Ciencia de Superficies, Universidad Industrial de Santander, Colombia y el Departamento de Ingeniería Química y del Petróleo, Universidad de Kansas, Lawrence, EE. UU.– para avanzar en la comprensión del efecto de las propiedades fisicoquímicas adquiridas en los catalizadores de paladio, al promoverlos con metales como Ga y Zn, sobre la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  a metanol. Este documento comienza con una revisión bibliográfica detallada sobre el tema propuesto, donde se definen los parámetros claves que deben ser abordados durante el estudio. Continúa con la investigación sobre la influencia de promotores metálicos como Ga y Zn en la selectividad y actividad catalítica de Pd soportado para la formación de metanol a partir de hidrogenación de  $\text{CO}_2$ . Con el objetivo de obtener resultados más concluyentes se realizó un estudio de la influencia de la naturaleza del sitio activo en la reacción sobre catalizadores de Pd promovido con diferentes cantidades molares de Ga. Estos resultados se ven reflejados en la parte dos redactada en este documento. Las etapas descritas aquí fueron concluidas con una redacción final que resume los resultados obtenidos a nivel científico y curricular (participación en congresos y

publicaciones realizadas). Finalmente se agrega material suplementario que se pueden encontrar en el capítulo de anexos.



# Parte 1. Estudio sobre el rol de Zn y Ga en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol sobre Pd

## Resumen

La hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol es una alternativa viable para reducir las emisiones netas de gases de efecto invernadero, así como una ruta para el almacenamiento y transporte de hidrógeno. En este contexto, la síntesis de catalizadores activos y selectivos es un objetivo relevante. En este capítulo, estudiamos la promoción de Pd con Ga y Zn en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol a 800 kPa y temperaturas entre 220-280 °C. Los catalizadores mono e intermetálicos (Pd, Pd-Ga y Pd-Zn) se sintetizaron por impregnación de humedad incipiente con la ayuda de trietanolamina como un aditivo orgánico, obteniendo tamaños de partículas metálicas promedio similares (entre 9 y 12 nm). El análisis cinético revela que la adición de Ga y Zn aumenta la velocidad intrínseca para la formación de metanol en un orden de magnitud sin cambios significativos en la velocidad de reacción de la *reverse water gas shift* (r-WGS), que es una reacción paralela no deseada. La selectividad al metanol (a 220 °C) aumenta de 3% para Pd a 12% para Pd-Ga y 30% para Pd-Zn. Los estudios XPS, el análisis infrarrojo de adsorción de CO y los análisis XRD muestran la presencia de fases intermetálicas Pd<sub>2</sub>Ga y PdZn en la superficie. Los resultados demuestran que Ga y Zn promueven Pd, aumentando su actividad hacia la síntesis de metanol, a causa de la formación de fases intermetálicas más activas como Pd<sub>2</sub>Ga y PdZn. Los

resultados de este capítulo tributan a una publicación realizada en la International Journal of Hydrogen Energy (International Journal of Hydrogen Energy. 2019;44:16526-36).

## 1.1 Introducción

A partir de los antecedentes expuestos en la Introducción General es evidente que existen contradicciones sobre el papel de los promotores de Pd en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol. Algunos autores sugieren [37] que los compuestos intermetálicos en base a Pd o Pd monometálico actúan disociando H<sub>2</sub> y transfiriendo átomos de H a la fase de óxido del promotor metálico. Otros autores sugieren que se generan sitios más activos a partir de una fase intermetálica de paladio [14, 29, 38]. En este estudio, utilizamos un método sencillo para preparar nanopartículas de Pd, Pd-Ga y Pd-Zn sobre SiO<sub>2</sub>, capaz de controlar el tamaño de las partículas y la fase metálica en la superficie de los catalizadores. Además, el catalizador de Pd se compara con los catalizadores promovidos por Ga y Zn en la síntesis de metanol, en términos de actividad intrínseca (TOF), selectividad y estabilidad. Se utiliza una combinación adecuada de técnicas complementarias para caracterizar los catalizadores antes y después de la síntesis de metanol. Nuestros resultados muestran que las fases intermetálicas son responsables del efecto promocional, y que el papel del efecto spillover de hidrógeno en los óxidos respectivos es menos probable.

## 1.2 Experimental

### 1.2.1 Preparación de catalizadores

Tres catalizadores basados en paladio fueron sintetizados, utilizando  $\text{SiO}_2$  como soporte, Pd, Pd/Ga y Pd/Zn, con relaciones molares de Pd/promotor iguales a 2 y 1 para Ga y Zn, respectivamente. La carga teórica total de metal (Pd y Pd + Ga o Zn) en las muestras fue del 6% en peso. La síntesis de los materiales se realizó mediante el método de impregnación húmeda incipiente en presencia de trietanolamina (TEA), aplicando diferentes tratamientos térmicos (calcinación y reducción) y utilizando un procedimiento similar al descrito por Soled et al. [39]. La sílice amorfa utilizada como soporte fue proporcionada por Saint-Gobain NorPro, y tiene un tamaño de partícula entre 180 y 350 nm, un área de superficie BET de  $230 \text{ m}^2/\text{g}$ , un diámetro de poro promedio de  $127 \text{ \AA}$  y un volumen de poro promedio de  $1,09 \text{ cm}^3/\text{g}$ . La elección de este material como soporte se basa en varias consideraciones: área de superficie alta, es amorfo (no se refleja en los patrones de rayos X), facilita el análisis estructural de las nanopartículas soportadas en los estudios TEM, y es inerte para la reacción en estudio, lo que permite una comparación directa del rendimiento catalítico de las nanopartículas soportadas. En la síntesis de la muestra de Pd, se preparó una solución acuosa que contenía 0.5 M de nitrato de paladio, 2 M de TEA y 1 M de ácido nítrico para realizar la impregnación. La disolución del precursor de paladio fue favorecida por el uso de un sonicador (WiseClean, WUC-DO6H). La muestra impregnada se secó a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  en un horno durante 24 h y luego se calcinó a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  en un reactor de lecho fijo

(velocidad de calentamiento 2 °C/min) durante 2 horas bajo un flujo de aire seco (50 NTP cm<sup>3</sup>/min). Finalmente, el material catalítico se redujo a 400 °C (velocidad de calentamiento 2 °C/min) durante 2 h bajo un flujo de H<sub>2</sub> (50 NTP cm<sup>3</sup>/min) en el mismo reactor de lecho fijo [40]. El catalizador Pd/Ga(2.0) se preparó con una solución acuosa de 0.4 M de nitrato de paladio, 0.2 M de nitrato de galio, 2.4 M de TEA y 0.8 M de ácido nítrico para la impregnación. Las condiciones de secado y calcinación fueron similares a las del caso anterior. Con el objetivo de lograr una fase intermetálica Pd<sub>2</sub>Ga, la muestra se redujo bajo un flujo de H<sub>2</sub> (50 NTP cm<sup>3</sup>/min) a 500 °C (velocidad de calentamiento 2 °C/min) [29]. Finalmente, se preparó Pd/Zn(1.0) con una solución acuosa de 0.3 M de nitrato de paladio, 0.3 M de nitrato de zinc, 2.4 M de TEA y 0.6 M de ácido nítrico con las mismas condiciones de secado y calcinación de las impregnaciones anteriores. En este caso, la muestra se redujo a 300 °C (velocidad de calentamiento 2 °C/min) bajo un flujo de H<sub>2</sub> (50 NTP cm<sup>3</sup>/min) para lograr la fase intermetálica de PdZn [41].

## 1.2.2 Caracterización de catalizadores

### 1.2.2.1 Quimisorción de O<sub>2</sub> mediante termogravimetría

Entre los parámetros que define el rendimiento de los catalizadores se encuentra el tamaño de las partículas metálicas soportadas y su dispersión en la superficie. La adsorción selectiva de gases es uno de los métodos más utilizados para caracterizar la superficie metálica de un catalizador [42]. Es necesario para la

aplicación de este método, conocer la estequiometría que relaciona la cantidad de moléculas adsorbidas del gas y el número de átomos metálicos superficiales [43]. El tamaño de partícula metálica, en el caso del catalizador monometálico de Pd, se determinó mediante mediciones de adsorción química de O<sub>2</sub>. Este método fue establecido por Benson et al. [44]. La adsorción disociativa de O<sub>2</sub> se midió en un analizador termogravimétrico Cahn-Versatherm con una sensibilidad de 0.1 mg. La muestra del catalizador (25 mg) se purgó con Ar a temperatura ambiente durante 10 min y luego se redujo en un flujo de H<sub>2</sub> puro (100 NTP cm<sup>3</sup>/min) a 400 °C (velocidad de calentamiento 2 °C/min) durante 2 h. Luego, la temperatura se redujo a 100 °C bajo un flujo de Ar (100 NTP cm<sup>3</sup>/min), asegurando así la eliminación del hidrógeno adsorbido en la superficie. Finalmente, la adsorción química de O<sub>2</sub> se realizó bajo flujo de aire (100 NTP cm<sup>3</sup>/min) durante 30 minutos a 100 °C. A esta temperatura, el O<sub>2</sub> reacciona selectivamente con los átomos de Pd en la superficie con una oxidación del seno de la partícula insignificante [44]. El consumo de O<sub>2</sub> se determinó por diferencia de masa. La estequiometría supuesta fue O/Pd = 1 según lo establecido por Benson et al. [44]. Este método no se aplicó en los catalizadores promovidos por Ga y Zn porque se desconoce la estequiometría para la adsorción de oxígeno. La dispersión se definió como la relación entre el paladio atómico superficial y los átomos de Pd totales en el catalizador. El tamaño promedio de partícula de paladio se estimó suponiendo que las partículas tienen una forma hemisférica, utilizando la siguiente ecuación:

$$d_p = 6 \frac{(v_m/a_m)}{D} \quad (3)$$



Donde,  $v_m$  es el volumen de un solo átomo metálico en la masa ( $14.7 \text{ \AA}^3$ ),  $a_m$  es el área de un solo átomo metálico en la superficie ( $7.93 \text{ \AA}^2$ ), y  $D$  es la dispersión fraccional de Pd.

### 1.2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión

La Microscopía electrónica de transmisión (TEM), es una técnica muy similar a la microscopía óptica, con la diferencia que el TEM utiliza un haz de electrones para visualizar una muestra, mejorando la potencia amplificadora de un microscopio óptico, que está limitada por la longitud de onda de la luz visible, posibilitando mostrar estructuras mucho más pequeñas. Esta técnica es empleada para obtener información acerca de la forma, tamaño de partículas y distribución, homogeneidad y presencia de fases amorfas o cristalinas en la superficie de un catalizador [45]. La limitación más significativa para realizar las caracterizaciones mencionadas anteriormente está definida por la proyección de la estructura de la imagen TEM, la cual se realiza en el plano perpendicular al haz de electrones, esto quiere decir, que una partícula siempre aparecerá en 2D [46]. En este trabajo los análisis a través de la técnica TEM se llevaron a cabo en un equipo JEOL JEM-1200 EX II). Se obtuvo una distribución completa de los tamaños de partículas mediante el cómputo de los diámetros de muchas de estas a través del uso de Software Imagen J. La distribución de los tamaños promedio de las partículas metálicas se citan en este documento como el diámetro promedio ( $\bar{d}$ ) definido en la ecuación (4).

$$\bar{d} = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i} \quad (4)$$

Donde,  $n_i$  es el número de partículas de  $d_i$  diámetro y  $\sum_i n_i$  es la cantidad de nanopartículas analizadas.

### 1.2.2.3 Difracción de rayos X (XRD)

XRD es una técnica frecuentemente utilizada para la caracterización de catalizadores, la cual permite identificar fases cristalinas y estimar el tamaño de cristal. Para ello, se hace incidir un haz de rayos X sobre la muestra, que al entrar en contacto con el cristal, se divide en varias secciones debido a su simetría y a la distribución de sus átomos. La geometría de las direcciones de difracción entrega información sobre las fases cristalinas, mientras que la intensidad de los rayos difractados está íntimamente relacionada a la naturaleza de los átomos y su posición en la red cristalina. Las fases cristalinas Bulk de las muestras utilizadas en este trabajo se obtuvieron mediante los patrones XRD obtenidos usando un difractómetro Bruker D4 provisto de radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ). El rango de  $2\theta$  se escaneó entre  $3$  y  $90^\circ$  a una velocidad de  $0.02^\circ/\text{s}$ . La identificación de las fases cristalinas se logró mediante el procedimiento de búsqueda de coincidencias con el software Mercury 3.7 utilizando la base de datos COD [47]. Además, los tamaños de las partículas metálicas en los catalizadores soportados se determinaron mediante el análisis de Scherrer [48] para los picos XRD definidos en la ecuación (5).

$$\beta = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta} \quad (5)$$

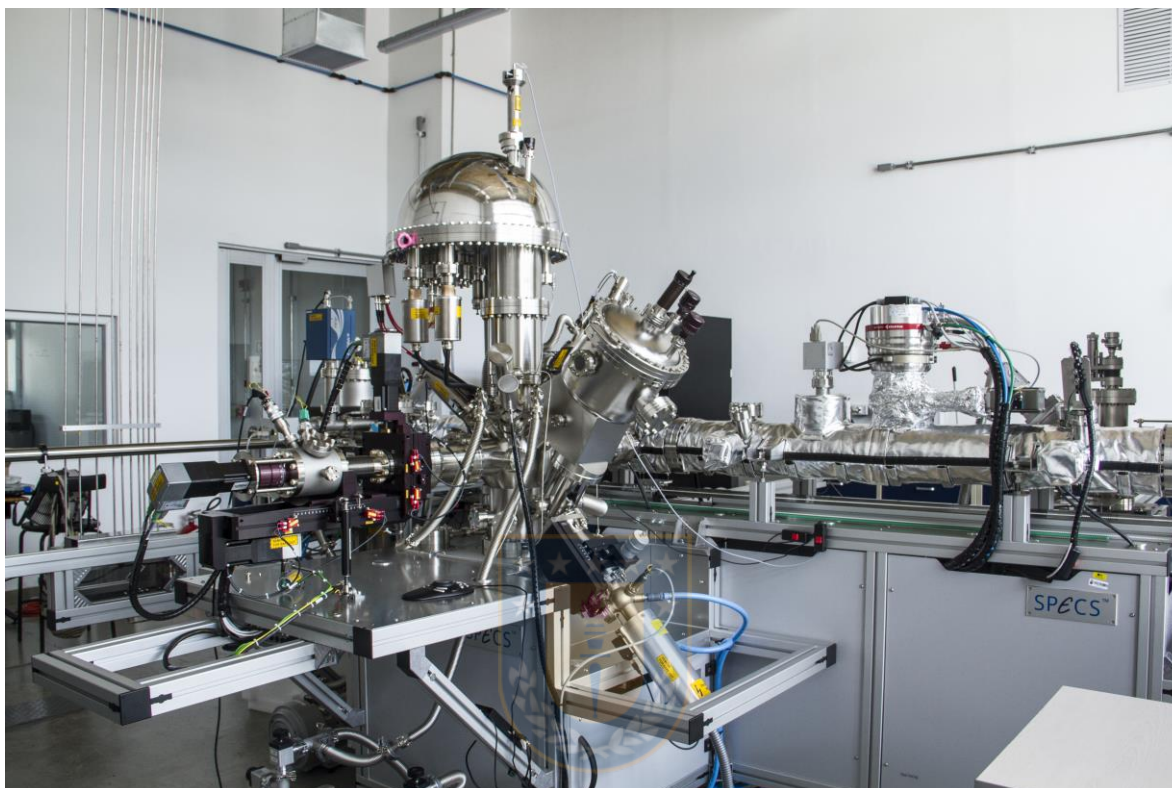
Donde,  $\beta$  es el ancho del pico analizado,  $K$  es la forma,  $\lambda$  es la longitud de los rayos X,  $\theta$  es la posición angular del pico máximo y  $L$  es el tamaño del cristal.

#### 1.2.2.4 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

XPS se basa en el efecto fotoeléctrico que surge cuando los fotones de alta energía (generalmente en el rango keV) golpean un material con la consiguiente emisión de electrones (fotoelectrones). La técnica XPS brinda información cuantitativa y cualitativa. La información cuantitativa es referida a la especificidad de las energías de enlace de los elementos analizados y la relación entre la intensidad de los picos de fotoelectrones con respecto a la concentración de la superficie de los mismos. La información cualitativa está relacionada con la posición de energía de un pico de fotoelectrón con respecto a la posición de energía del mismo nivel en un compuesto de referencia (desplazamiento químico) [49]. Las mediciones de energías de enlace, energías cinéticas y cuantificaciones molares de elementos en la superficie de los catalizadores de este trabajo se llevaron a cabo mediante experimentos utilizando la técnica antes mencionada a través de la plataforma de caracterización de superficie XPS / ISS / UPS - A. Centeno construida por SPECS (Alemania). La plataforma cuenta con un paquete de analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD. Se realizaron las mediciones a través de una fuente de rayos X Al-K $\alpha$  monocromatizada (FOCUS 500) operada a 200 W Figura 1.1). La presión en la cámara de análisis fue de aproximadamente

$1 \times 10^{-10}$  kPa. La energía de paso del analizador hemisférico se ajustó a 60 eV para registrar espectros de alta resolución. Antes del análisis, las muestras se pretrataron usando una celda de alta presión (HPC) acoplada a la cámara de análisis XPS, lo que permitió analizar las muestras directamente después de los pretratamientos aplicados y evitar el contacto con el aire del ambiente. El HPC tiene un sistema de calefacción IR y funciona a una temperatura y presión máximas de 800 °C y 2000 kPa, respectivamente. El procedimiento general fue el siguiente: las muestras recuperadas después de las pruebas catalíticas se colocaron en la HPC y se aplicaron tres tratamientos diferentes de manera secuencial, seguido de la recolección de espectros XPS justo después de cada tratamiento. Los tratamientos aplicados fueron: i) Tratamiento reductor en un flujo de  $H_2$  (50 NTP  $cm^3/min$ ) a 500 °C (velocidad de calentamiento: 5 °C/min). ii) Tratamiento de oxidación con flujo de oxígeno (20 NTP  $cm^3/min$ ) a temperatura ambiente. iii) Emulación de las condiciones de reacción (260 °C, 40 NTP  $cm^3/min$   $H_2/CO_2 = 3$ ). Durante los análisis XPS, la compensación de carga superficial de las muestras se controló con un dispositivo flood gun (FG 15/40-PS FG500) operado a 70  $\mu A$  y 3.5 eV. Se registraron espectros de alta resolución para los siguientes niveles orbitales: C 1s, O 1s, Na 1s, Si 2s, Ga 2p, Zn 2p, Zn LMM y Pd 3 d. La estabilidad de la compensación de la carga superficial se verificó registrando el pico de C 1s al final del análisis. El análisis de datos se realizó mediante el programa CasaXPS (Casa Software Ltd) utilizando la biblioteca SPECS Prodigy para valores R.S.F. Se empleó una línea base Tougaard para el modelado de fondo junto con una forma de línea gaussiana-lorentziana al 15% para la

descomposición máxima. La escala de energía de enlace (BE) de los espectros se corrigió tomando como referencia el componente Si del pico Si 2p a 103,5 eV.

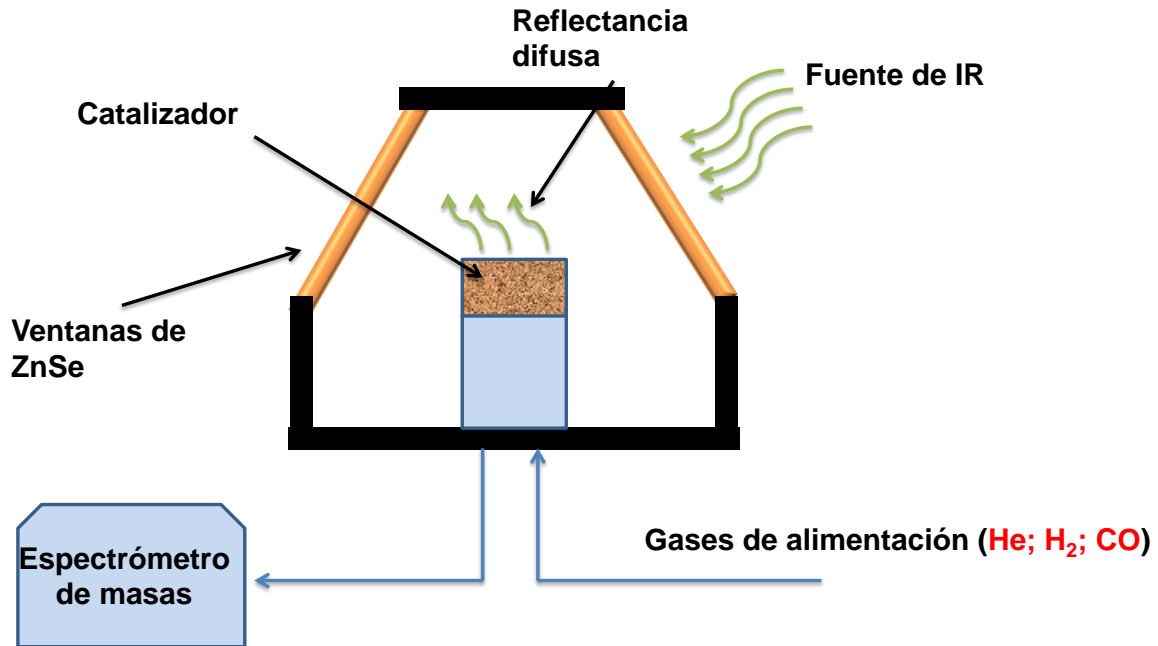


**Figura 1.1** Imagen de cámara de análisis XPS usada para analizar las muestras.

#### 1.2.2.5 Experimentos DRIFTS

Una herramienta útil para estudiar las superficies catalíticas es la técnica conocida como DRIFTS (espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa con transformada de Fourier). La caracterización infrarroja permite identificar especies adsorbidas y estudiar la forma en que estas especies son quimisorbidas en la superficie del catalizador, brindando información de la misma [50]. Cuando la técnica se aplica

para estudiar catalizadores en condiciones de operación, se conoce como in situ DRIFTS. Las propiedades de la superficie de las muestras utilizadas se investigaron utilizando esta técnica DRIFTS de adsorción de CO. Esto se realizó en un espectrómetro de infrarrojos Nicolet 6700 (Thermo Scientific) equipado con un detector MCT y un divisor de haz KBr. Los espectros se obtuvieron recolectando 200 escaneos con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Las muestras recuperadas después del test catalítico se colocaron sin empacar o diluir en una cámara ambiental DRIFTS de colector inteligente provista de ventanas ZnSe (Figura 1.2). Una vez que el catalizador se colocó en la celda, se redujo en un flujo de  $\text{H}_2$  ( $35\text{ NTP cm}^3/\text{min}$ ) a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h (velocidad de calentamiento  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Este procedimiento se repitió para garantizar la reducción de la superficie, ya que los catalizadores utilizados se habían expuesto brevemente al aire del ambiente. Después de la reducción, la celda se enfrió a temperatura ambiente bajo un flujo de helio ( $35\text{ NTP cm}^3/\text{min}$ ). Desde este punto, se pasó una mezcla de flujo de 1% de CO/He ( $40\text{ cm}^3/\text{min}$ ) a través de la muestra durante 20 min. Después de eso, la celda se purgó con un flujo de He ( $35\text{ NTP cm}^3/\text{min}$ ). Los espectros se recogieron hasta que solo se detectó CO quimisorbido. Se acopló un espectrómetro de masas con el sistema para medir la concentración de los gases de salida y así verificar los resultados del sistema infrarrojo. Este tipo de análisis se conoce como Operando-DRIFTS.



**Figura 1.2** Representación esquemática del equipo DRIFTS.



### 1.2.3 Pruebas catalíticas

El esquema de la Figura 1.3 describe el sistema diseñado para medir la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores preparados, los cuales se evaluaron usando un sistema de reactor de lecho fijo. Los catalizadores se cargaron en un tubo de acero inoxidable con un diámetro interno de 7.8 mm colocado en un horno eléctrico. Los gases,  $H_2$  y  $CO_2$ , fueron proporcionados por Air Liquide con una pureza superior al 99.999%. El flujo de estos gases se reguló con controladores de flujo másico (Kofloc 8500). La cantidad de catalizador utilizada fue de aproximadamente 0.26 g. Las muestras de Pd, Pd/Ga(2.0) y Pd/Zn(1.0) se calentaron (velocidad de calentamiento de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) a 400, 500 y  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, en un flujo de  $H_2$  ( $15\text{ NTP cm}^3/\text{min}$ ) durante 2 h. Después de la

reducción con  $H_2$ , la temperatura se redujo a  $280\text{ }^\circ\text{C}$  y los catalizadores se expusieron a una mezcla de  $H_2/CO_2 = 3$  (flujo total  $20\text{ NTP cm}^3/\text{min}$ ). Al mismo tiempo, la presión absoluta se incrementó a  $800\text{ kPa}$  a través de un flujo de  $N_2$  gas en el sistema y utilizando un regulador de contrapresión (Equilibrar). La temperatura se redujo consecutivamente a  $260$ ,  $240$  y  $220\text{ }^\circ\text{C}$ . La reacción se llevó a cabo durante  $5\text{ h}$  en cada temperatura para asegurar que se alcanzara el estado estacionario. Finalmente, la temperatura se aumentó nuevamente a  $280\text{ }^\circ\text{C}$  (velocidad de calentamiento  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) para verificar la estabilidad de los catalizadores durante el experimento.

Los productos de reacción se analizaron en línea con un cromatógrafo de gases (PerkinElmer Autosystem XL) equipado con una columna Porapak Q conectada a un detector de conductividad térmica seguido de un detector de ionización de llama provisto de un metanizador. Este último permite una cuantificación más precisa de bajas concentraciones de  $CO$  y  $CO_2$ . Las limitaciones de transferencia de masa y calor en las condiciones de reacción se descartaron calculando los criterios correspondientes [51]. Los detalles sobre los cálculos se pueden encontrar en el Apéndice A, material suplementario parte 1 (S1.1). La velocidad intrínseca (TOF) para la hidrogenación de  $CO_2$  a metanol calculada en este documento se basó en el tamaño de partícula promedio detectado por TEM, sin considerar la contribución de los promotores y solo teniendo en cuenta los moles de paladio en cada una de las muestras. Los detalles sobre los cálculos de dispersión se pueden encontrar en el Apéndice A, material suplementario parte 1 (S1.2). El enfoque del factor de cercanía al equilibrio [52] se usó para obtener las



tasas directas de formación de CO y metanol a partir de las velocidades netas medidas.

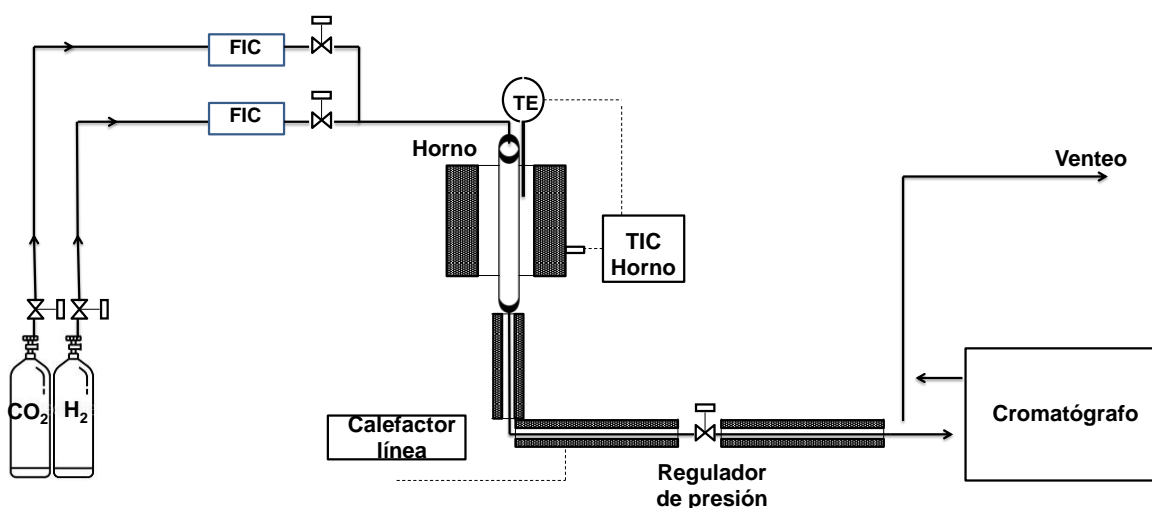


Figura 1.3 Esquema del sistema de reacción.

## 1.3 Resultados y discusión

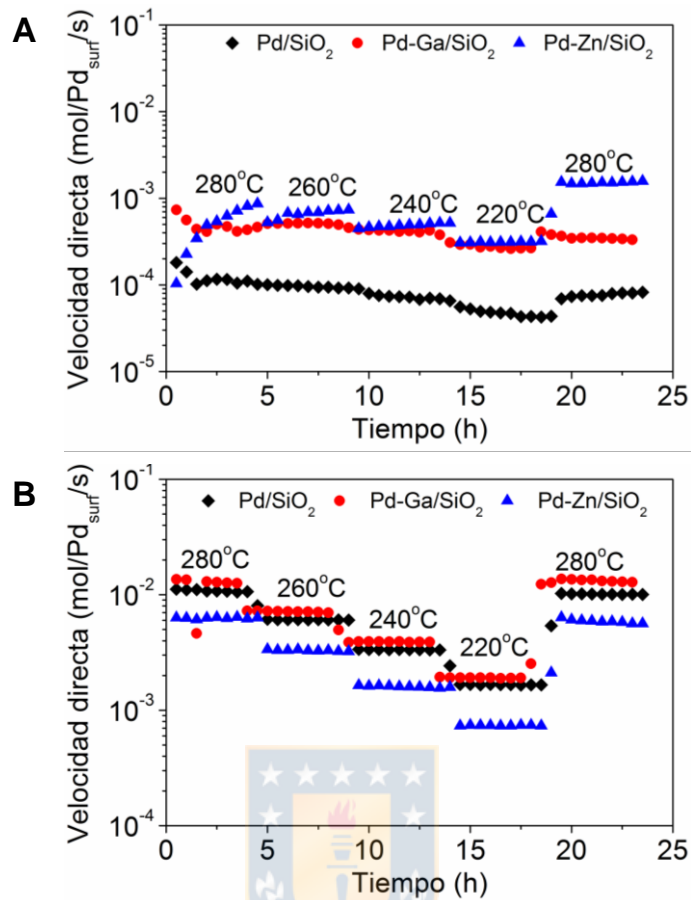
### 1.3.1 Efecto de la promoción de Ga y Zn sobre la cinética de la hidrogenación de $\text{CO}_2$ en Pd

La Figura 1.4 muestra la velocidad directa de formación del producto ( $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{CO}$ ) sobre los catalizadores basados en paladio en función del tiempo a diferentes temperaturas. Es importante tener en cuenta que los valores de los factores de cercanía al equilibrio (definido en el material de anexos) siempre estuvieron por debajo de 0.07 para la síntesis de metanol y por debajo de 0.04 para r-WGS, lo que asegura que la reacción tuvo lugar lejos del equilibrio termodinámico.

La Figura 1.4A evidencia que la velocidad intrínseca (TOF) directa para la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  a metanol sobre Pd/Ga(2.0) y Pd/Zn(1.0) es mayor (un orden de magnitud) que sobre Pd para todas las temperaturas estudiadas. Después de 25 h en condiciones de reacción, el catalizador Pd/Zn(1.0) no mostró signos de desactivación. Esta es una mejora con respecto a Pd/Ga(2.0) y Pd cuya actividad disminuyó en comparación con los valores iniciales (a 280 °C) en un 33% y 29% respectivamente. Por otro lado, la Figura 1.4B muestra la actividad hacia la formación de CO (r-WGS) en los mismos catalizadores que evidencian variaciones entre las velocidades intrínsecas directas en un grado inferior en comparación con la síntesis de metanol. Además, los resultados en esta figura evidencian que la formación de CO fue muy estable, con pequeñas variaciones para todas las muestras en el periodo de tiempo analizado. Teniendo en cuenta que no se detectó la formación de otros compuestos, esto sugiere que los sitios para la formación de CO (r-WGS) son diferentes de los que producen metanol.

Esto es consistente con los resultados reportados por otros investigadores [14, 24, 29], donde demostraron que el Pd sin promover podría ser responsable de la reacción de r-WGS y que la capacidad de reducir el  $\text{CO}_2$  a metanol podría atribuirse a la presencia de fases intermetálicas como  $\text{Pd}_2\text{Ga}$  y  $\text{PdZn}$ . La información anterior permite concluir que la principal consecuencia cinética de la promoción de Ga y Zn es la mejora de la velocidad de síntesis de metanol. La evolución de la conversión de  $\text{CO}_2$  y la selectividad de metanol con respecto a la temperatura se puede encontrar en el Apéndice A, de la información suplementaria parte 1 (Figura S1.2).

Para comparar los resultados de este trabajo con los reportados por otros autores, los valores de TOF para la formación de metanol se interpolaron usando la ecuación de Arrhenius a 250 °C y 800 kPa para cada una de las muestras ( $\text{TOF}_{\text{Pd}} = 8.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $\text{TOF}_{\text{PdGa}} = 5.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  y  $\text{TOF}_{\text{PdZn}} = 6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ). Estos resultados muestran la misma tendencia que los presentados por Ota et al. [29], donde estudiaron la promoción de paladio con Ga y Zn en PdMgAl para la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  a metanol en una proporción de alimentación de reactivo similar ( $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ ). Extrapolando los valores de velocidad intrínseca (a 250 °C) para la formación de metanol informados por Ota et al. [29] a las condiciones de reacción de este trabajo (800 kPa), se obtuvieron valores similares ( $\text{TOF}_{\text{PdMgAl}} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $\text{TOF}_{\text{PdMgGa}} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  y  $\text{TOF}_{\text{PdZnAl}} = 7.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ). La diferencia más significativa se observa entre los valores de TOF de los catalizadores de paladio promovidos por Ga (un orden de magnitud). Existen diferencias estructurales entre los catalizadores sintetizados en este trabajo con respecto a los de Ota et al. [29], que contienen especies, como Mg y Al, que pueden afectar la comparación.



**Figura 1.4** Velocidad intrínseca para la formación de metanol (A) y CO (B) en función del tiempo en los catalizadores de Pd, Pd/Ga(2.0) y Pd/Zn(1.0).  $H_2/CO_2 = 3$ ,  $P = 800$  kPa.

La Tabla 1.1 muestra las energías de activación aparente ( $E_{app}$ ) para los diferentes catalizadores. No se encontraron diferencias significativas entre los valores de  $E_{app}$  para la formación de metanol y la formación de CO en los catalizadores analizados. Esto sugiere que la presencia de Ga y Zn no modifica la ruta de reacción durante la formación del producto (metanol y CO). Los mayores valores de  $E_{app}$  para r-WGS significan que a temperaturas más altas se favorece la formación de CO. Esto es consistente con los resultados de esta investigación,

donde la selectividad hacia el metanol es más alta a la temperatura de trabajo más baja (220 °C), con valores de 3%, 12% y 30% para Pd, Pd/Ga(2.0) y Pd/Zn(1.0), respectivamente. Además, los valores de  $E_{app}$  para los catalizadores analizados (Pd, Pd/Ga(2.0), Pd/Zn(1.0)) hacia la formación de metanol y la formación de CO son similares a los resultados informados por otros investigadores para catalizadores y condiciones de funcionamiento similares. Por ejemplo, Ota et al. [29] informa valores de  $E_{app}$  hacia la formación de metanol para PdMgAl, PdZnAl y PdMgGa de 72. 68 y 59 kJ/mol, respectivamente, en condiciones de operación similares a este trabajo. Además, estos autores también observan  $E_{app}$  para la reacción de r-WGS mayores que para la formación de metanol con valores de 94, 82 y 82 kJ / mol para PdMgAl, PdZnAl y PdMgGa, respectivamente. Además, la diferencia entre las energías de activación para la formación de metanol y la formación de CO también sugiere la existencia de sitios de distinta naturaleza involucrados en estas dos reacciones.

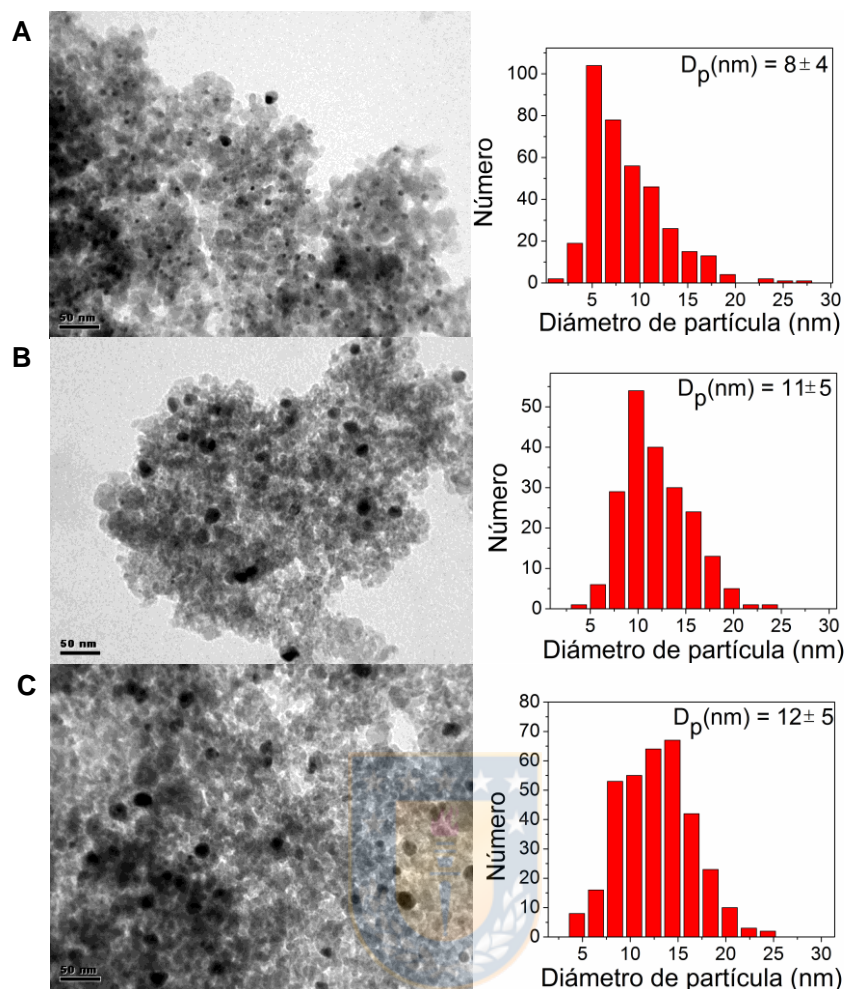
**Tabla 1.1** Valores de energías de activación aparentes para la formación de metanol y monóxido de carbono en catalizadores Pd/Zn(1.0), Pd/Ga(2.0) y Pd. Rango de temperatura 220-280 C, 800 kPa,  $H_2/CO_2 = 3$

Muestras	Energía de activación aparente MeOH (kJ/mol)	Energía de activación aparente CO (kJ/mol)
Pd	50	68
Pd/Ga(2.0)	48	70
Pd/Zn(1.0)	58	78

### 1.3.2 Caracterización de catalizadores

La Figura 1.5 muestra las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas por TEM para los tres catalizadores sintetizados. El método de síntesis utilizado condujo a tamaños de partículas muy similares entre las muestras estudiadas (8-12 nm). Esto permite una comparación más rigurosa de la actividad y la selectividad de las fases metálicas formadas, considerando la sensibilidad estructural reportada de las reacciones en estudio [32, 53]. Se pueden encontrar imágenes TEM adicionales en el Apéndice A, de la información suplementaria parte 1 (Figura S1.1).

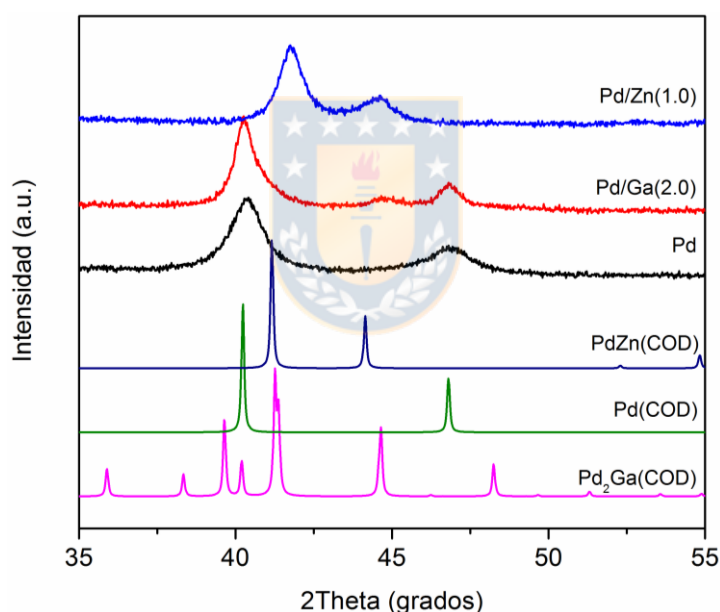




**Figura 1.5** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (la barra representa 50 nm) y sus correspondientes distribuciones de tamaño de partícula, tamaño de partícula promedio ( $D_p$ ) para (A) Pd, (B) Pd/Ga(2.0) y (C) Pd/Zn(1.0).

La Figura 1.6 muestra los patrones de XRD de las muestras en estudio después de realizar las pruebas catalíticas. Todas las muestras mostraron la presencia de fases cristalinas basadas en Pd. En el caso de Pd, se observaron señales intensas a  $2\theta = 40.0^\circ$  y  $46.4^\circ$ . El catalizador promovido por Ga también presentó estos picos, pero con la diferencia de que apareció un pico adicional en  $44.6^\circ$ . Estos resultados muestran la presencia de cristales metálicos de paladio, probablemente

coexistiendo con cristales intermetálicos  $\text{Pd}_2\text{Ga}$ , una fase de la cual se conoce que presenta picos en  $39.6^\circ$ ,  $41.2^\circ$  y  $44.6^\circ$ . Es probable que los picos que corresponden a  $39.6^\circ$  y  $41.2^\circ$ , que son característicos de la fase intermetálica  $\text{Pd}_2\text{Ga}$ , presenten baja intensidad y se superponen con el pico en  $40.0^\circ$  correspondiente a la fase Pd metálica. En el caso del paladio promovido por el zinc, se encontraron dos señales intensas en  $43.9^\circ$  y  $41.5^\circ$ , que indican la presencia de cristales intermetálicos de PdZn. En esta muestra, no se detectó la fase Pd metálica pura. No hubo presencia de óxidos metálicos cristalinos de zinc y galio en ninguna de las tres muestras dentro del límite de detección de la técnica.



**Figura 1.6** Resultados XRD de las muestras recuperadas después de las pruebas de reacción de Pd, Pd/Ga(2.0) y Pd/Zn(1.0). Estándares de la base de datos COD [47]: PdZn (1538775), Pd (1011104) y Pd<sub>2</sub>Ga (1522865) (<http://www.crystallography.net/cod/>).

La Tabla 1.2 resume las estimaciones de los tamaños de partículas de los metales soportados para los catalizadores después de la reacción, mediante tres métodos diferentes: quimisorción de oxígeno, microscopía electrónica de transmisión y



difracción de rayos X. La similitud de los tamaños de partículas metálicas estimadas a partir de estos métodos permitió descartar el efecto del grado de coordinación promedio de los átomos superficiales en la diferencia observada en el TOF de metanol para los catalizadores promovidos por Ga y Zn con respecto al TOF observado sobre Pd. El catalizador monometálico de Pd fue el único que se caracterizó por la quimisorción de oxígeno, porque los catalizadores promovidos por Ga y Zn no tienen una estequiometría de adsorción conocida. En los catalizadores promovidos por Ga y Zn, los tamaños promedio de cluster obtenidos por TEM y XRD fueron concordantes, con desviaciones estándar de 0.3 y 2.0 nm, respectivamente, lo que indica que los diámetros promedio determinados representan adecuadamente las superficies en estudio.

**Tabla 1.2** Dispersión y tamaño de partícula metálica (Dp) determinados por adsorción química, TEM y XRD en las muestras.

Muestras	Dp <sup>a</sup> <sub>adsO<sub>2</sub></sub> (nm)	Dp <sup>b</sup> <sub>TEM</sub> (nm)	Dp <sup>c</sup> <sub>XRD</sub> (nm)	Dispersión metal <sup>d</sup> (%)
Pd	8.8	8±4	8.8	13.7
Pd/Ga(2.0)	-	11±5	11.0	9.8
Pd/Zn(1.0)	-	12±5	8.8	9.2

<sup>a</sup> Determinado por adsorción química de oxígeno.

<sup>b</sup> Determinado por TEM.

<sup>c</sup> Determinado por difracción de rayos X y la ecuación 3.

<sup>d</sup> Dispersión determinadas por resultados de TEM.

La Tabla 1.3 y la Figura 1.7 muestran los resultados de XPS de las muestras analizadas después de diferentes tratamientos en el HPC del instrumento. Las muestras se analizaron después de la reducción en H<sub>2</sub> (a 500 °C), condiciones de

reacción bajo flujo de  $H_2/CO_2$  a 260 °C y exposición a una corriente de oxígeno a temperatura ambiente durante 2 h. En el caso del catalizador de Pd, la Figura 1.7 muestra que la posición de los picos Pd  $3d_{5/2}$  se mantuvo prácticamente constante después de cada uno de los pre-tratamientos aplicados. La energía de enlace de los electrones en la posición de Pd  $3d_{5/2}$  varió entre 335.1 y 335.4 eV para los diferentes tratamientos (Tabla 1.3). Estos resultados evidencian la presencia de una fase  $Pd^0$  estable independientemente del pretratamiento aplicado [54]. Tal conclusión es respaldada porque se ha informado [55] que la presencia de la fase PdO se caracteriza por un desplazamiento de la energía de enlace para Pd  $3d_{5/2}$  alrededor de +1.6 eV desde la fase reducida. Además, estos resultados demuestran la resistencia de las partículas de paladio a la oxidación, generando una superficie dominada por su fase metálica en cada una de las atmósferas de reacción estudiadas. Estos resultados concuerdan con otros estudios, donde se ha discutido el papel del paladio metálico soportado como un sitio activo para catalizar la síntesis de metanol a partir de  $CO_2$  y  $H_2$  [21, 24, 56, 57].

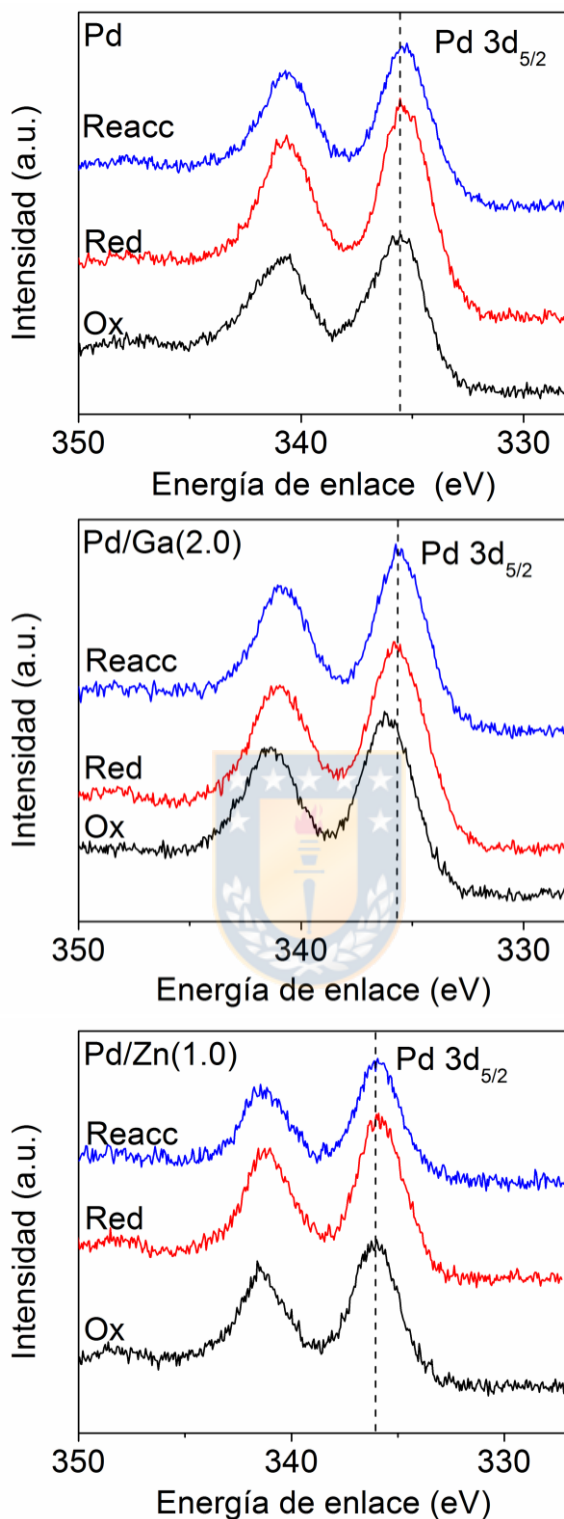
El espectro de Pd/Ga(2.0) reveló la presencia de un pico correspondiente a la energía de enlace de los electrones Pd  $3d_{5/2}$  a 336.1 eV (Tabla 1.3), después de la exposición al flujo de oxígeno a temperatura ambiente, que concuerda con el estado oxidado del paladio ( $Pd^{2+}$ ) [58, 59]. Esta señal mostró un desplazamiento a menores valores energías de enlace cuando el catalizador se expuso a condiciones de reducción y reacción (Figura 1.7). La Tabla 1.3 muestra que la señal Pd  $3d_{5/2}$  fue desplazada a 335.6 eV, es decir, 0.5 eV mayor que la energía de enlace correspondiente a  $Pd^0$  (335.0 eV). En trabajos anteriores se informó que la fase intermetálica Pd-Ga presenta una energía de enlace de 1 eV más alta que

la correspondiente a la fase metálica de paladio [54], lo que sugiere que, en nuestras condiciones, los análisis XPS están cuantificando las fases metálicas y bimetalicas de paladio en la superficie. Para verificar estos resultados, analizamos la energía de enlace determinada para la señal asociada con Ga  $2p_{3/2}$  (Tabla 1.3). La señal correspondiente exhibió un desplazamiento desde 1120.6 eV después de la oxidación a temperatura ambiente (característica de  $Ga_2O_3$  [60]) a 1120.0 eV después de la reducción y la exposición a las condiciones de reacción. Esta tendencia es consistente con los resultados de Osswald et al. [61], quienes demostraron la formación de una fase intermetálica de Pd-Ga a partir de la disminución de las energías de enlace correspondientes a la señal Ga  $2p_{3/2}$ , en un catalizador similar al estudiado aquí, después de un tratamiento bajo un flujo de hidrógeno a 400 °C.

Finalmente, para la muestra de Pd/Zn(1.0), el pico asociado al nivel orbital de Pd  $3d_{5/2}$  no cambió después de exponer la muestra a las diferentes atmósferas (Figura 1.7). Se sabe [62] que para la fase intermetálica de PdZn, la energía de enlace correspondiente a Pd  $3d_{5/2}$  se desplaza en 0.6-0.8 eV hacia valores más altos porque el Pd promovido presenta una menor densidad de electrones en comparación con el Pd no promovido. Esto concuerda con los resultados en la Tabla 1.3 ( $335.8 \pm 0.1$  eV) para el catalizador promovido por Zn, lo que confirma que la superficie está dominada por la fase intermetálica. Para verificar estos resultados, analizamos la energía cinética asociada con uno de los picos de electrón Auger de Zn (es decir, Zn LMM) para Pd/Zn(1.0). Dado que la diferencia entre las energías de enlace de los niveles orbitales de Zn 2p en Zn y ZnO es muy pequeña, el pico Zn LMM se utiliza para definir los estados de oxidación de Zn

[63]. En condiciones de oxidación, es evidente un pico atribuido a ZnO [60] ubicado a 986.5 eV. Cuando la muestra se expone a una atmósfera reductora (986.5 eV) y bajo condiciones de reacción (986.7 eV), el valor de la energía cinética del electrón Auger emitido es esencialmente el mismo (Tabla 1.3). Estos resultados describen una superficie estable dominada por Zn metálico durante la formación de un compuesto intermetálico PdZn, que es consistente con los resultados de Iwasa et al. [55]. Los espectros de XPS para el nivel orbital de Ga  $2p_{3/2}$  y para el pico del Zn LMM se pueden encontrar en la información suplementaria (Apéndice A, Figura S1.3).





**Figura 1.7** Espectros XPS asociados a las energías de enlace de los electrones Pd 3d para Pd, Pd/Ga(2.0) y Pd/Zn(1.0) bajo diferentes atmósferas aplicadas. (Ox) Flujo de oxígeno (20 cm<sup>3</sup>/min) a 25 °C; (Red) flujo de hidrógeno (50 cm<sup>3</sup>/min) a 500 °C; (C) emulación de las condiciones de reacción a 260 °C (40 cm<sup>3</sup>/min H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3).

Los datos en la Tabla 1.3 muestran que las concentraciones de los promotores en la superficie ( $M/(Si + M + Pd)$ ) medidas por XPS, en Pd/Zn(1.0) y Pd/Ga(2.0), son uno y dos órdenes de magnitud inferiores a las concentraciones nominales de los promotores bajo una atmósfera reductora y bajo las condiciones de reacción aplicadas, respectivamente. La concentración del promotor en el caso de Pd/Zn(1.0) estaba más cerca de la concentración nominal con respecto a la concentración del promotor en Pd/Ga(2.0). Esto sugiere que el promotor está mejor disperso en la superficie de Pd/Zn(1.0) que en Pd/Ga(2.0) en las condiciones estudiadas. Además, las concentraciones superficiales de Ga ( $Ga/(Si + Ga + Pd)$ ) determinadas por XPS aumentaron un orden de magnitud en Pd-Ga/SiO<sub>2</sub> después de la exposición a una corriente de oxígeno. Esto se ha atribuido a la formación de capas de óxidos de galio en las partículas de paladio, como lo demuestran Collins et al. [37] en condiciones similares. Para analizar la estabilidad de las fases metálicas superficiales, se determinaron las concentraciones de Pd ( $Pd/(Si + M + Pd)$ ). Se observó que no varían significativamente en los catalizadores Pd y Pd/Zn(1.0) cuando las muestras se sometieron a los tres tratamientos diferentes. Sin embargo, en el caso del catalizador Pd/Ga(2.0), la concentración de Pd en la superficie disminuyó aproximadamente un 20% bajo una atmósfera oxidante y bajo las condiciones de reacción. Estos resultados sugieren que el paladio en el catalizador Pd-Ga/SiO<sub>2</sub> es menos estable en comparación con Pd y Pd/Zn(1.0), lo cual es consistente con la información del análisis XRD, XPS y la estabilidad del test catalítico del catalizador promovido por Ga (Figura 1.4). Los resultados muestran que la superficie del catalizador está dominada por varias fases (paladio mono e intermetálico y óxido de galio).

**Tabla 1.3** Energía de enlace (eV) y concentraciones superficiales para Pd, Pd/Ga(2.0) y Pd/Zn(1.0) analizados después de diferentes tratamientos. H<sub>2</sub> (500 °C): tratamiento reductor en el flujo de H<sub>2</sub> (50 mL/min) a 500 °C; O<sub>2</sub> (TA): tratamiento de oxidación con flujo de oxígeno (20 mL/min) a temperatura ambiente; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (260 °C): emulación de las condiciones de reacción (260 °C, 40 mL/min H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3).

	Pd			Pd/Ga(2.0)			Pd/Zn(1.0)		
	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>
Pd 3d <sub>5/2</sub>	335.4	335.3	335.1	335.6	336.1	335.6	335.7	335.8	335.8
Ga 2p <sub>3/2</sub>	----	----	----	1120.0	1120.6	1120.0	----	----	----
Zn LMM <sup>a</sup>	----	----	----	----	----	----	986.5	986.5	986.7
XPS M/(Si+M+Pd)	----	----	----	0.0066	0.0127	0.0081	0.0050	0.0055	0.0087
Nominal M/(Si+M+Pd)	----	----	----	0.128	0.128	0.128	0.057	0.057	0.057
XPS Pd/(Si+M+Pd) <sup>b</sup>	0.0056	0.0054	0.0057	0.0055	0.0047	0.0044	0.0033	0.0031	0.0031
Nominal Pd/(Si+M+Pd) <sup>c</sup>	0.067	0.067	0.067	0.068	0.068	0.068	0.057	0.057	0.057

<sup>a</sup> Energía cinética del Auger Zn LLM.

<sup>b</sup> Concentración superficial XPS de Pd donde M representa al Ga o Zn de acuerdo al caso.

<sup>c</sup> Superficie nominal de paladio.

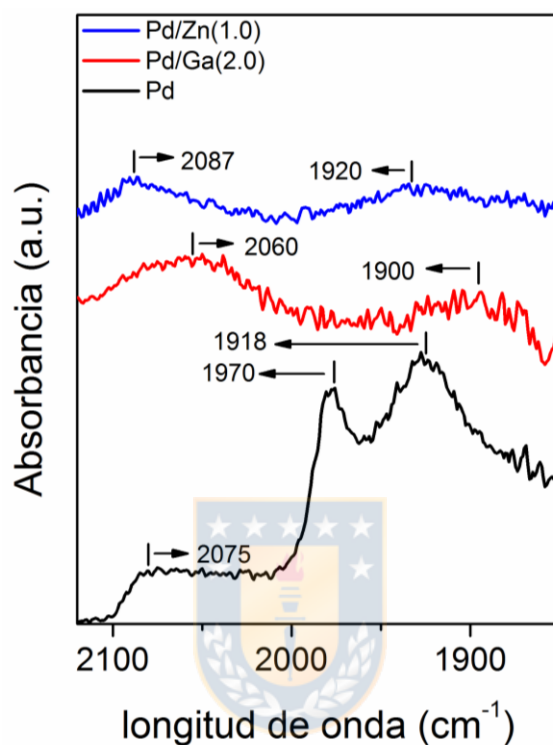
### 1.3.3 Análisis infrarrojo de adsorción de CO

La espectroscopía infrarroja de CO adsorbido se usó para investigar las propiedades de la superficie de las muestras usadas después de la reducción a 300 °C bajo un flujo de H<sub>2</sub> en el equipo DRIFTS. La Figura 1.8 muestra los espectros IR que describen los picos de CO adsorbidos para los catalizadores a temperatura ambiente. Se observaron varias bandas de absorción IR en el rango de 2100-2000 cm<sup>-1</sup> y 1970-1800 cm<sup>-1</sup>. Estas bandas son características de las moléculas de CO adsorbidas linealmente y tipo puente en Pd<sup>0</sup>, respectivamente

[64]. Para el catalizador de Pd, las bandas de absorción de IR más fuertes se observaron a  $1970\text{ cm}^{-1}$  y  $1918\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes al CO adsorbido a través de enlaces múltiples en  $\text{Pd}^0$ , que es típico de la adsorción en superficies monometálicas. Se observaron bandas menos intensas a  $2075\text{ cm}^{-1}$  que están relacionadas con el CO adsorbido linealmente sobre Pd [65]. Por el contrario, en Pd/Ga(2.0) se observó un aumento en la proporción entre las bandas correspondientes al CO adsorbido de forma lineal ( $2060\text{ cm}^{-1}$ ) y múltiple ( $1900\text{ cm}^{-1}$ ). En el caso del catalizador de paladio promovido por zinc, se observaron bandas igualmente intensas a  $1920\text{ cm}^{-1}$  y  $2087\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a la adsorción de CO tipo puente y lineal sobre paladio, respectivamente. En el caso de los catalizadores de paladio promovidos por galio y zinc, es evidente una disminución en la intensidad de las bandas relacionadas con el CO adsorbido a través de múltiples enlaces en Pd y un aumento relativo en las bandas correspondientes al CO adsorbido linealmente con respecto a la intensidad de las bandas de adsorción en catalizador de Pd. Resultados similares fueron reportados recientemente por Conant et al. [66] y Kovnir et al. [54], y estos autores los atribuyeron a la formación gradual de superficies intermetálicas. Probablemente, la variación de la intensidad de las bandas y el desplazamiento sufrido por los picos correspondientes a las longitudes de onda del CO adsorbido (tipo lineal y de puente) en los catalizadores promovidos se asocia con un cambio en la estructura electrónica de los sitios activos, generando un cambio en las energías de adsorción y, por lo tanto, una variación en la cobertura de CO superficial. Para ilustrar mejor este fenómeno, se presenta el comportamiento de las bandas de las moléculas de CO adsorbidas en



el tiempo para cada uno de los catalizadores, que se pueden encontrar en el Apéndice A, de la información suplementaria parte 1(Figura S1.4).

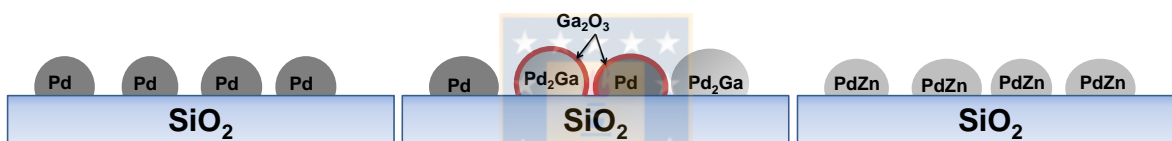


**Figura 1.8** Resultados DRIFTS de CO adsorbido en catalizadores de paladio a 20 °C en función de los promotores (Zn y Ga). Los catalizadores utilizados se redujeron previamente a 300 °C.

La combinación de las técnicas de caracterización permite describir la superficie de los catalizadores analizados las cuales fueron esquematizadas en la Figura 1.9. En el caso del catalizador Pd, se definió una fase cristalina y estable de Pd metálico mediante análisis XRD y XPS (Figura 1.9A). Para Pd/Ga(2.0), los resultados de XRD mostraron que la fase predominante es Pd metálico, aunque también se observa Pd<sub>2</sub>Ga. Se sugiere la coexistencia de las fases metálicas e

intermetálicas Pd y Pd<sub>2</sub>Ga al estudiar la energía de enlace de los electrones Pd 3d<sub>5/2</sub> de la muestra después del tratamiento reductor y en condiciones de reacción (Figura 1.9B). Además, se observó un aumento en la intensidad del pico de CO adsorbido linealmente (2060 cm<sup>-1</sup>) en la superficie cuando se promueve el paladio con galio, lo que indica la existencia de una fase intermetálica en la muestra. Es importante señalar que los análisis XPS mostraron la presencia de óxido de galio en la superficie del catalizador Pd/Ga(2.0), bajo un flujo de oxígeno (que muestra una baja estabilidad de la fase metálica basada en Pd). El análisis XPS del catalizador Pd/Zn(1.0) mostró valores de energía de enlace asociadas a los electrones ubicados en la posición Pd 3d<sub>5/2</sub>, característica de una fase intermetálica PdZn (335.8 ± 0.1 eV), que se mantuvo estable con respecto a los cambios atmosféricos aplicados (Figura 1.9C). Estos resultados concuerdan con el análisis XRD y la adsorción CO analizada en la espectroscopía infrarroja que identifica una sola fase cristalina intermetálica PdZn y la aparición de un pico significativo asociado con el número de onda característico de la adsorción lineal de CO (2087 cm<sup>-1</sup>) respectivamente, describiendo así una superficie intermetálica. Nuestros resultados mostraron la presencia de fases intermetálicas (Pd<sub>2</sub>Ga, PdZn) en las superficies de los catalizadores promovidos durante el proceso de reducción y en condiciones de reacción, que serían responsables del aumento de la actividad hacia la formación de metanol [28-30] El enfoque anterior está respaldado por las tendencias de conversión de CO<sub>2</sub> y selectividad de metanol, que se pueden encontrar en el Apéndice A, de la información suplementaria parte 1 (Figura S1.2). Es evidente que los catalizadores con fases intermetálicas muestran las mejores actividades hacia la formación de metanol y producen

menos CO. Además, la Figura 1.9 muestra que el catalizador más activo y estable hacia la formación de metanol fue Pd/Zn(1.0), el cual presenta una superficie dominada por intermetálicos PdZn sin la coexistencia de Pd metálico y óxido de zinc. Por el contrario, hay evidencia de una disminución en la actividad hacia la formación de metanol con respecto al tiempo para el catalizador Pd/Ga(2.0) (Figura 1.1). Esto probablemente se deba a la aparición de óxido de galio en la superficie (Figura 1.6B), que posiblemente genera una capa sobre las partículas de paladio, lo que inhibe su acción catalítica, como lo observan Jbir et al. [67] en su investigación al promocionar Pd con Sn.



**Figura 1.9** Representación gráfica del estado superficial de las muestras catalíticas durante la reacción. (A) Pd, (B) Pd/Ga(2.0) y (C) Pd/Zn(1.0).

## 1.4 Conclusiones

Fue posible sintetizar fases intermetálicas de PdZn y Pd<sub>2</sub>Ga, que son activas para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol, por impregnación de humedad incipiente con la ayuda de trietanolamina como aditivo orgánico. Se obtuvieron catalizadores Pd soportados con tamaños de nanopartículas medios similares, Pd (8.1 nm), Pd/Zn(1.0) (11.4 nm) y Pd/Ga(2.0) (12.1 nm), lo que permitió estudiar la promoción de Pd en ausencia de efectos del tamaño del cluster. Se observó un aumento de un orden de magnitud para la actividad hacia la formación de metanol sobre

catalizadores de paladio promovidos por galio y zinc con respecto a Pd. Además, la velocidad intrínseca para la formación de CO fue menos sensible a la promoción de Pd con Ga y Zn en comparación con TOF para la formación de metanol. La formación de CO fue estable al contrario de la TOF en metanol en algunos catalizadores (Pd y Pd/Ga(2.0)). Además, se encontraron diferencias significativas entre las energías de activación aparentes para la formación de metanol y CO en las muestras analizadas, lo que sugiere la existencia de dos tipos de sitios activos, uno favorece r-WGS y el otro la síntesis de metanol. Las nanopartículas intermetálicas Pd<sub>2</sub>Ga y PdZn se evidenciaron mediante una combinación de técnicas de difracción de rayos X, XPS y experimentos de adsorción de CO-IR. Estas fases son, probablemente, responsables del aumento de la actividad hacia la síntesis de metanol. En el caso de la muestra Pd/Ga(2.0), se evidenció una coexistencia significativa de Pd monometálico, óxido de galio y fase Pd<sub>2</sub>Ga intermetálica, lo que podría afectar la estabilidad catalítica para la formación de metanol.

## Parte 2. La naturaleza de los sitios activos en los catalizadores de Pd-Ga para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol

### Resumen

Esta segunda parte del trabajo, estudiamos la naturaleza de los sitios activos generados por la promoción de Pd con Ga en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol a 800 kPa y 220-280 °C. SiO<sub>2</sub> soportó a Pd y Pd-Ga con diferentes relaciones molares de Pd/Ga y se lograron tamaños de partículas metálicas relativamente cercanas, entre 8-18 nm, y de esa manera se evitaron los efectos catalíticos provocados por la sensibilidad estructural de la reacción. Las tendencias de actividad catalítica observadas revelaron que la promoción de Pd con Ga a relaciones molares de Pd/Ga de 0.5 y 1 aumentó la tasa de formación intrínseca de metanol en uno y dos órdenes de magnitud, respectivamente, sin modificar la velocidad para la no deseada reacción de reverse water-gas shift. Se demuestra que la causa principal del aumento de la actividad hacia la síntesis de metanol es la formación de compuestos intermetálicos como Pd<sub>2</sub>Ga. Además, se descubrió que la variación de la relación Pd/Ga define la concentración de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la superficie, donde la deposición de Ga en su forma oxidada sobre las fases mono o bimetalicas (Pd o Pd-Ga) de los catalizadores inhibe su rendimiento catalítico. Además, la caracterización a través de experimentos Operando-DRIFTS mostró la formación de especies de formiato bidentado (b-HCOO) en los sitios metálicos Pd o Pd-Ga que actúan como intermediarios en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol.

Por otro lado, a diferencia de lo observado para la formación de metanol, se encontró que los sitios Pd y Pd-Ga tienen similar actividad para la formación de CO. Los resultados de este capítulo del proyecto tributan a un artículo enviado a la revista ACS catalysis.

## 2.1 Introducción

En la etapa anterior, estudiamos la promoción de catalizadores de Pd con Ga (relación molar Pd/Ga = 0.5) para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol. La formación de nanopartículas intermetálicas de Pd<sub>2</sub>Ga se evidenció a 220-280 °C y 800 kPa [68]. Sin embargo, los análisis no fueron suficientes para proporcionar conclusiones definitivas con respecto a la naturaleza de los sitios activos, ya que se observó Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> superficial junto con una fase intermetálica Pd<sub>2</sub>Ga. Aquí, estudiamos rigurosamente la promoción de partículas de paladio con Ga, sintetizando una serie de catalizadores Pd/SiO<sub>2</sub> y Pd-Ga/SiO<sub>2</sub> con diferentes relaciones molares de Pd/Ga, definidas como, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 y 4.0, mientras se mantiene constante la carga de paladio. El rendimiento catalítico de las muestras se evaluó en términos de su actividad intrínseca, selectividad y estabilidad. Además, utilizamos una combinación de técnicas complementarias para caracterizar la estructura de los catalizadores después de la activación y durante la reacción: espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de reflectancia difusa con transformada de Fourier (DRIFTS) in situ y microscopía electrónica de transmisión con espectroscopía de

rayos X dispersiva de electrones (TEM-EDS). La evidencia recopilada nos permitió concluir que la presencia de fases bimetalicas de Pd-Ga favoreció significativamente la velocidad de formación de metanol. Además, también encontramos que el papel del  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  residual era inhibir la actividad de los catalizadores. Por otro lado, la velocidad de formación de CO se correlacionó con la superficie mono o bimetalica disponible (Pd-Ga o Pd), sin embargo, la formación de metanol fue más favorable sobre los catalizadores bimetalicos.

## 2.2 Experimental

### 2.2.1 Preparación de catalizadores

Se sintetizaron catalizadores de Pd-Ga utilizando  $\text{SiO}_2$  como soporte. Los catalizadores se clasificaron como: Pd y Pd/Ga (x), donde x representa la relación molar Pd/Ga (0.2, 0.5, 1.0, 2.0 o 4.0). La carga de Pd (4.5% en peso) se mantuvo igual para todos los catalizadores. La síntesis de los catalizadores se realizó por un método similar al expuesto en la parte 1 del trabajo, descrito por Soled et al. [39]. El soporte de  $\text{SiO}_2$  fue proporcionado por Saint-Gobain NorPro (SS 61138) con tamaños de partículas tamizadas entre 180 y 350  $\mu\text{m}$ , un área de superficie BET de 230  $\text{m}^2/\text{g}$ , un diámetro de poro promedio de 127 Å y un volumen de poro promedio de 1.09  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Este material se eligió como soporte porque tiene un área de superficie alta, es amorfo, facilita el análisis estructural de las nanopartículas soportadas en los estudios TEM y es químicamente inerte para la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ , lo que permite una comparación directa del rendimiento catalítico de las

nanopartículas soportadas. Durante el proceso de síntesis, se facilitó la disolución del precursor de Pd usando un sonicador. Se proporciona una descripción detallada de la síntesis de los catalizadores como información suplementaria (Apéndice B, Tabla S2.1). Las muestras impregnadas (aproximadamente 1 g) se secaron a 100 °C durante 24 h en aire estático en un horno de secado y luego se calcinaron a 450 °C en un reactor de lecho fijo (velocidad de calentamiento de 2 °C/min) durante 2 h bajo un flujo de aire seco (50 NTP cm<sup>3</sup>/min). Finalmente, la temperatura del catalizador se llevó a 30 °C en Ar y el Pd se redujo a 400 °C (velocidad de calentamiento de 2 °C/min) durante 2 h bajo un flujo de H<sub>2</sub> (99,999%, 50 NTP cm<sup>3</sup>/min) en el mismo reactor de lecho fijo [40]. Sin embargo, para lograr fases intermetálicas de Pd con Ga, los catalizadores de Pd/Ga (x) se redujeron bajo un flujo de H<sub>2</sub> (99,999%, 50 NTP cm<sup>3</sup>/min) a 500 °C durante 2 h (velocidad de calentamiento 2 °C/min desde 25 °C) [29].

## 2.2.2 Caracterización de catalizadores.

### 2.2.2.1 Quimisorción de O<sub>2</sub> mediante termogravimetría

La dispersión de Pd se determinó por quimisorción de O<sub>2</sub> siguiendo el método de Benson et al. [44] el cual fue descrito detalladamente en la sección 1.2.2.1 de la parte 1. Este método no se aplicó a los catalizadores promovidos por Ga porque en este caso se desconoce la estequiometría para la adsorción de oxígeno. La dispersión se definió como la relación entre el paladio atómico superficial y los átomos totales de Pd en el catalizador. El tamaño promedio de las partículas de



paladio se estimó suponiendo que las partículas tienen forma hemisférica, utilizando así la ecuación 3:

$$d_p = 6 \frac{(v_m/a_m)}{D} \quad (3)$$

Donde,  $v_m$  es el volumen de un solo átomo metálico en la masa ( $14.7 \text{ \AA}^3$ ),  $a_m$  es el área de un solo átomo metálico en la superficie ( $7.93 \text{ \AA}^2$ ) y  $D$  es la dispersión fraccional de Pd.

#### 2.2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión

La morfología y la distribución del tamaño de partícula de las partículas metálicas en los catalizadores soportados se determinaron por microscopía electrónica de transmisión (equipo JEOL JEM-1200 EX II). El procedimiento fue similar al reportado en la parte 1 en la sección 1.2.2.2.

Además, se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) con mapeo mediante espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) usando un microscopio electrónico de transmisión FEI TECNAI F20 XT equipado con una pistola de emisión de campo y operado a un voltaje de aceleración de 200 kV . El diámetro de la sonda utilizada fue de 0.25 nm.

### 2.2.2.3 Difracción de rayos X (XRD)

Las fases cristalinas bulk se analizaron bajo las mismas condiciones de operación mencionadas en la sección 1.2.2.3 de la Parte 1 de este documento. La identificación de las fases cristalinas se realizaron nuevamente por el procedimiento de búsqueda de coincidencias con el software Mercury 3.7 utilizando la base de datos COD [47]. Los tamaños de las partículas metálicas en los catalizadores soportados fueron estimados por la ecuación de Scherrer [48].

### 2.2.2.4 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

El estado químico de la superficie de los catalizadores se midió mediante XPS utilizando la misma plataforma detallada en la parte 1 (sección 1.2.2.4). Antes de los análisis, las muestras se pretrataron usando la celda de alta presión (HPC) acoplada a la cámara de análisis XPS, logrando analizar las muestras directamente después de los pretratamientos aplicados y evitar el contacto con el aire ambiente. El procedimiento general fue el siguiente: las muestras recuperadas después de las pruebas catalíticas se colocaron en HPC, y se aplicaron tres tratamientos diferentes secuencialmente con la recolección de espectros XPS justo después de cada tratamiento. Los tratamientos aplicados fueron (a 101 kPa): i) Oxidación con flujo de oxígeno (20 NTP cm<sup>3</sup>/min) a 25 °C; ii) Reducción en flujo de H<sub>2</sub> (50 NTP cm<sup>3</sup>/min) a 500 °C (velocidad de calentamiento: 5 °C/min); y iii) Emulación de las condiciones de reacción (260 °C, 40 NTP cm<sup>3</sup>/min H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3). Durante los análisis XPS, la compensación de carga superficial de las muestras se

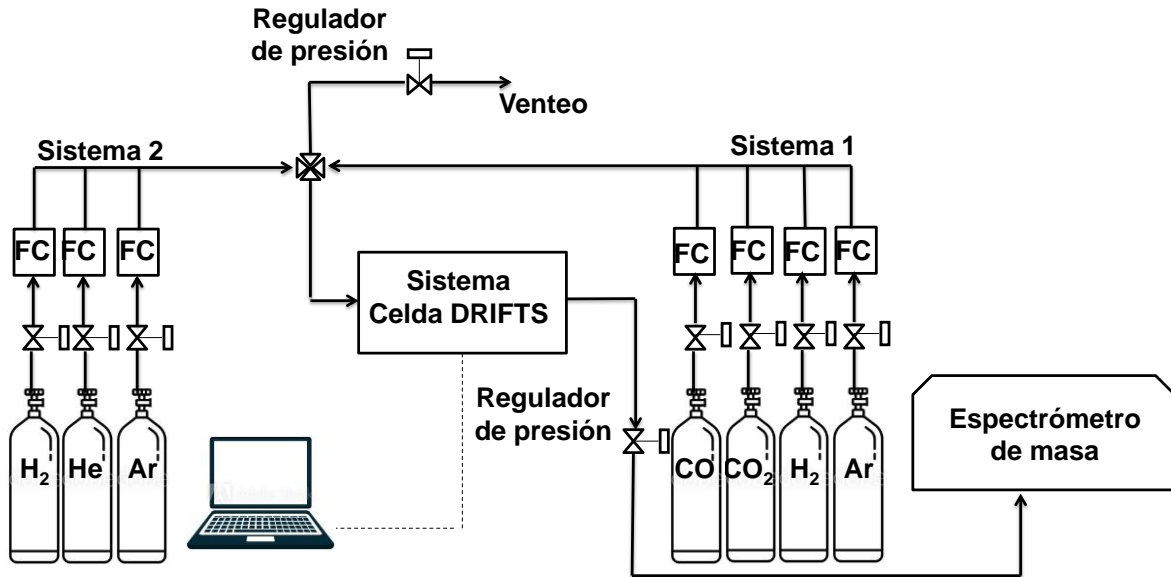
controló con un dispositivo flood gun (FG 15/40-PS FG500) operado a 70  $\mu\text{A}$  y 3.5 eV. Los espectros de alta resolución se registraron para los siguientes niveles orbitales: C 1s, O 1s, Na 1s, Si 2s, Ga 2p y Pd 3d. La estabilidad de la compensación de la carga superficial se verificó registrando el pico de C 1s al final del análisis. El análisis de datos se realizó con el programa CasaXPS (Casa Software Ltd) utilizando los valores de la biblioteca SPECS Prodigy para R.S.F. Se empleó una línea base de Tougaard para el modelado de fondo junto con una forma de línea gaussiana-lorentziana al 15% para la descomposición máxima. La escala de energía de enlace (BE) de los espectros se corrigió tomando como referencia el componente Si del pico Si 2p a 103,5 eV.



#### 2.2.2.5 Experimentos DRIFTS

Las mediciones de Espectroscopía de Reflectancia Difusa con Transformada de Fourier en condiciones de reacción (Operando-DRIFTS) se realizaron en el mismo espectrómetro infrarrojo Nicolet 6700 (Thermo Scientific) descrito en la Figura 1.2. La diferencia con respecto la etapa anterior radica en el diseño de un sistema (Figura 2.1) que permitió estudiar, simultáneamente, los intermediarios en superficie y los productos bajo condiciones de reacción. Los espectros se obtuvieron recolectando 200 escaneos con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Las muestras se colocaron en la celda sin empaquetamiento o dilución (Figura 1.2). Los catalizadores recuperados después de los experimentos en el reactor de lecho fijo se molieron finamente y se cargaron en el soporte de la celda DRIFTS. Los

gases a la salida de la celda se analizaron mediante un espectrómetro de masas cuadrupolar (Omnistar GSD 320, Pfeiffer). Una vez que el catalizador (aprox. 50 mg) se colocó en la celda, se redujo con  $H_2$  (99,999%, 35 NTP  $cm^3/min$ ) el cual fluye por el Sistema 2 (Figura 2.1) durante 1 h a 300 °C (velocidad de calentamiento 5 °C/min). Este procedimiento aseguró la reducción de la superficie ya que los catalizadores usados se expusieron brevemente al aire durante la carga. Después de la reducción, la celda se enfrió a la temperatura de reacción, y la alimentación se cambió mediante una válvula de cuatro vías al Sistema 1 (Figura 2.1) compuesto por  $H_2$  (21 NTP  $cm^3/min$ ),  $CO_2$  (7 NTP  $cm^3/min$ ) y Ar como el estándar interno (7 NTP  $cm^3/min$ ). La reacción se realizó a 240 °C durante 1 h. La presión se ajustó a 400 kPa empleando un regulador de contrapresión Equilibar. La dinámica de las especies de superficie se estudió aplicando cambios rápidos de concentración utilizando la válvula de cuatro vías. La alimentación estándar de  $CO_2/H_2/Ar$  (35 NTP  $cm^3/min$ ) se cambió rápidamente a una mezcla (Sistema 2) de  $H_2$  (21 NTP  $cm^3/min$ ), He (7 NTP  $cm^3/min$ ) y Ar (7 NTP  $cm^3/min$ ). Este procedimiento permitió seguir la concentración de especies en superficie, así como la concentración relativa de metanol en la fase gaseosa, durante la reacción. Para el análisis DRIFTS de la adsorción de CO a 30 °C también se aplicó el procedimiento de reducción mencionado en la sección 1.2.2.5 de la parte 1 (un flujo de  $H_2$  a 35 NTP  $cm^3/min$  a 300 °C durante 1 h), y luego la celda se enfrió a 30 °C bajo un flujo de helio (35 NTP  $cm^3/min$ ). Se pasó una mezcla fluida de 1% de CO/He (40 NTP  $cm^3/min$ ) a través de la muestra durante 15 min. Después, la celda se purgó en un flujo de He (35 NTP  $cm^3/min$ ) durante el cual los espectros se recogieron continuamente hasta que solo se detectó CO quimisorbido.



**Figura 2.1** Esquema de sistema Operando-DRIFTS



### 2.2.3 Mediciones de actividad catalítica

El rendimiento de los catalizadores se evaluó utilizando el mismo sistema de reacción detallado en la parte 1 (Figura 1.3). La cantidad de catalizador utilizada fue de aproximadamente 0.26 g. Los catalizadores de Pd y Pd/Ga (x) se pretrataron (velocidad de calentamiento 2 °C/min) a 400 y 500 °C, respectivamente, en un flujo de H<sub>2</sub> (15 NTP cm<sup>3</sup>/min) durante 2 h. Luego, la temperatura se redujo a 280 °C, y los catalizadores se expusieron a una mezcla de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3 (flujo total de 20 NTP cm<sup>3</sup>/min). Al mismo tiempo, la presión absoluta se incrementó a 800 kPa utilizando un regulador de contrapresión (Equilibrar). La temperatura se redujo consecutivamente a 260, 240 y 220 °C. La reacción se llevó a cabo durante 5 h a cada temperatura. Finalmente, la

temperatura se aumentó nuevamente a 280 °C (velocidad de calentamiento 2 °C/min) para verificar la estabilidad de los catalizadores durante el experimento. Los productos de reacción se analizaron en línea con el mismo cromatógrafo detallado en la sección 1.2.3 de la parte 1. La ausencia de limitaciones de transferencia de masa y calor en las condiciones de reacción se demostró mediante el cálculo de los criterios correspondientes [51]. Los detalles sobre estos cálculos se encuentran en el Apéndice B, información suplementaria parte 2 (Sección S2.3). La velocidad intrínseca (TOF) para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol se basó en los átomos expuestos totales calculados a partir del tamaño medio de partícula metálica medido por XRD. Los detalles sobre los cálculos de dispersión y TOF también se proporcionan en el Apéndice B, de la información suplementaria parte 2 (Sección S2.2). El factor de cercanía al equilibrio [52] se utilizó para obtener las velocidades de formación directa de CO y metanol a partir de las velocidades netas medidas.

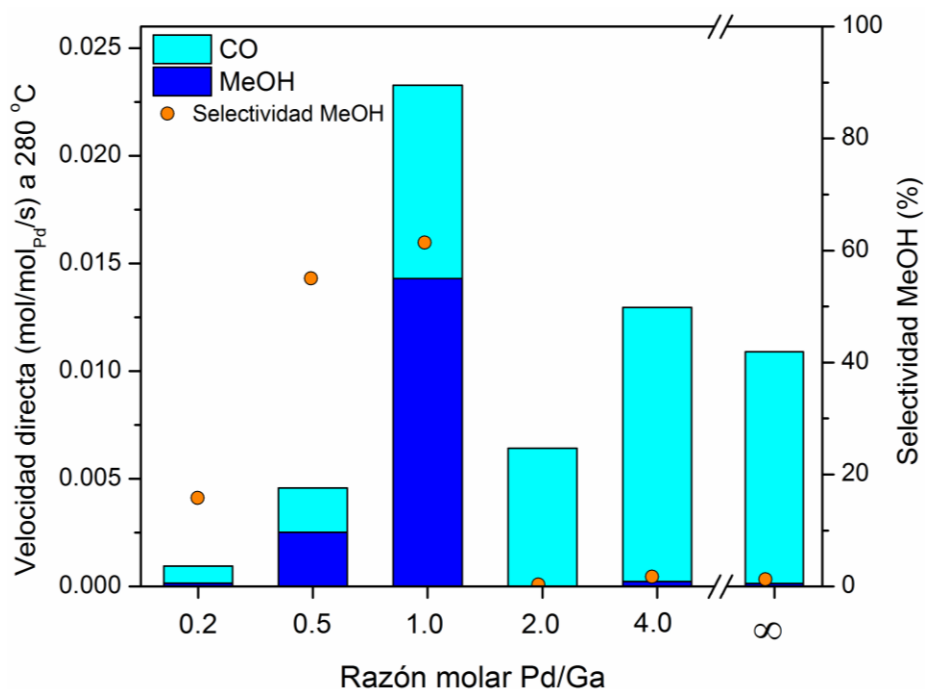
## **2.3 Resultados y discusión**

### **2.3.1 Actividad catalítica para la hidrogenación de CO<sub>2</sub>**

La Figura 2.2 muestra las velocidades de formación directa de productos (CH<sub>3</sub>OH y CO) en función de la relación molar Pd/Ga de los catalizadores. Los resultados muestran que la adición de Ga promueve la velocidad de formación de metanol en algunos catalizadores sintetizados para este trabajo. Pd/Ga(0.5) y Pd/Ga(1.0) fueron los catalizadores más activos, los cuales exhibieron velocidades de

formación de metanol que fueron uno y dos órdenes de magnitud más altos que las del catalizador Pd/SiO<sub>2</sub> no promovido (Pd/Ga = ∞). Por el contrario, las velocidades de formación de metanol para Pd/Ga(0.2), Pd/Ga(2.0) y Pd/Ga(4.0) no fueron significativamente diferentes en comparación con las de Pd/SiO<sub>2</sub> (Pd/Ga = ∞). Estos resultados evidencian una ausencia de una dependencia monótona entre la relación molar Pd/Ga y la velocidad de formación de metanol, lo que se esperaría si hubiera un efecto sinérgico entre Pd y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente como fases separadas, según lo propuesto por algunos autores [27, 38]. Las velocidades más altas de formación de CO se encontraron para los catalizadores Pd y Pd/Ga(4.0). Además, la adición de Ga a Pd para Pd/Ga <2 conduce a una disminución en la velocidad de formación de CO, que está marcada significativamente con relaciones molares de Pd/Ga por debajo de 1. Las diferentes tendencias observadas entre la producción de metanol y CO en función de la relación molar Pd/Ga sugiere que Ga tiene una influencia diferente en la formación de cada producto.

Con respecto a la estabilidad de los catalizadores, se estudió el comportamiento de las velocidades de formación de CH<sub>3</sub>OH y CO en función del tiempo entre 220-280 °C. Se observó que los catalizadores fueron estables ya que se mantuvo una actividad y selectividad después de varias horas de operación continua (Apéndice B, Figura S2.1).

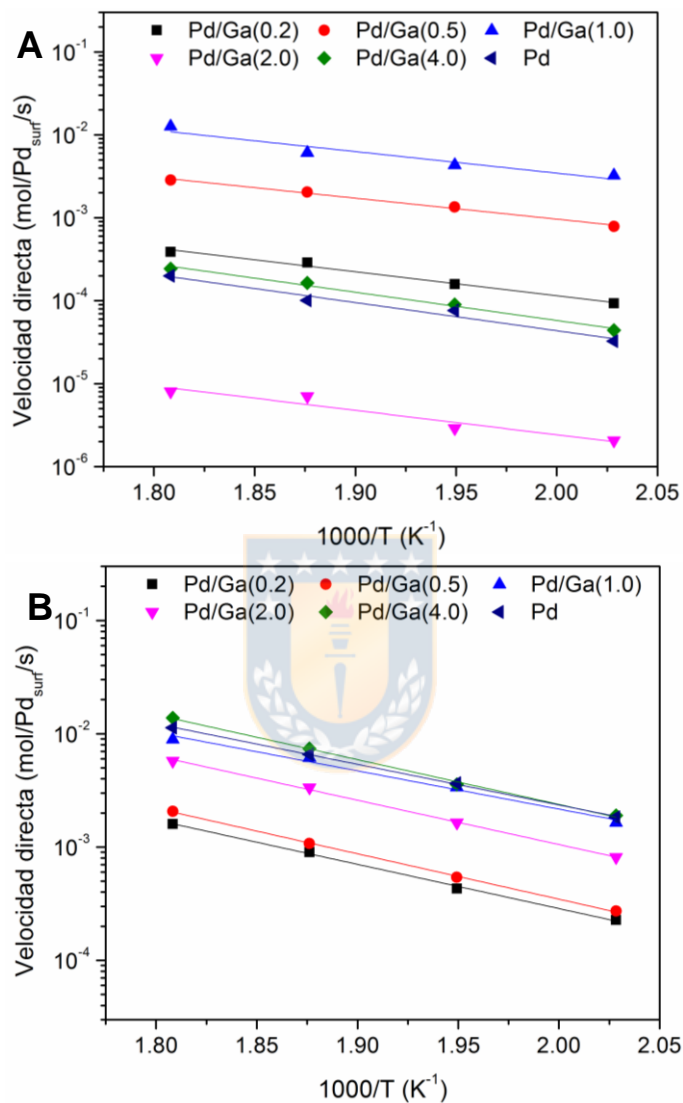


**Figura 2.2** Velocidad intrínseca hacia la formación metanol y formación de CO en función de la relación molar Pd/Ga.  $H_2/CO_2 = 3$ ,  $T = 280\text{ °C}$ ,  $P = 800\text{ kPa}$ .

La Figura 2.3 muestra el gráfico de Arrhenius para los catalizadores estudiados. Las conversiones de  $CO_2$  fueron bajas en cada muestra en el rango de temperatura analizado, lo que justificó el cálculo de la  $E_{app}$  en condiciones diferenciales (valores de conversión de  $CO_2$  en el Apéndice B, Tabla S2). Se observó una ligera disminución en la energía de activación aparente ( $E_{app}$ , Apéndice B, Tabla S2.3) con la adición de Ga a Pd en los catalizadores analizados para la formación de metanol (60 a 47 kJ / mol). En el caso de la formación de CO también hubo una ligera variación en  $E_{app}$  (valor de 68 a 77 kJ / mol), sin embargo, no se observa una tendencia entre la adición del promotor Ga y el  $E_{app}$ . Esto sugiere que la presencia de Ga puede estar generando una diferencia en la naturaleza de los sitios que participan en formación de metanol, que puede ser



una causa probable de las diferencias de actividad en los catalizadores estudiados. Desarrollaremos más sobre esta hipótesis en la sección 2.3.2.



**Figura 2.3** Gráfico de Arrhenius para la formación de (A) metanol y (B) CO.  $H_2/CO_2 = 3$ ,  $P = 800$  kPa.

Los valores de  $E_{app}$  para la formación de metanol y CO (Apéndice B, Tabla S2.3) son similares a los obtenidos en la parte 1 [68] donde se probaron paladio monometálico y catalizadores de Pd promovidos con Ga y Zn en condiciones de

operación idénticas (Pd/SiO<sub>2</sub>, Pd-Ga/SiO<sub>2</sub> y Pd-Zn/SiO<sub>2</sub>, P = 800 kPa, rango de temperatura de 220-280 °C, SV = 80 cm<sup>3</sup> de reactivos/g<sub>cat</sub>/min). Nuestros resultados también coinciden con informes anteriores [22, 29], que muestran valores de E<sub>app</sub> entre 59 y 72 kJ/mol para la formación de metanol y entre 82 y 94 kJ/mol para la formación de CO sobre Pd y Pd-Ga bimetalico (Pd/SiO<sub>2</sub>, PdMgAl y PdMgGa, P = 3000 kPa, T = 250 °C, SV = 250 cm<sup>3</sup> de reactivos/g<sub>cat</sub>/min). Los valores más altos de E<sub>app</sub> para la formación de CO implican que la selectividad de metanol se ve favorecida a temperaturas más bajas (Apéndice B, Figura S2.2). Nuestras velocidades de formación directa a metanol son del mismo orden que las reportadas por Ota et al [29], donde utilizan un catalizador de PdMgGa (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3, P = 3000 kPa, T = 250 °C, SV = 250 cm<sup>3</sup> de reactivos/g<sub>cat</sub>/min). De hecho, si las velocidades intrínsecas en el presente trabajo se extrapolan a las temperaturas de otros reportes con las E<sub>app</sub> obtenidas y suponiendo una dependencia de 1.5 órdenes de la presión total [14, 69], las velocidades totales de formación de metanol resultantes para Pd/Ga(0.5) (1.8×10<sup>-3</sup> mol<sub>metanol</sub>/Pd<sub>surf</sub>/s) y Pd/Ga(1.0) (5.8×10<sup>-3</sup> mol<sub>metanol</sub>/Pd<sub>surf</sub>/s) son similares a los valores reportados para el catalizador PdMgGa (2.5×10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>). Además, las velocidades de formación directa de CO obtenidas aquí son del mismo orden de magnitud que las reportadas para el catalizador PdMgGa (~ 4×10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>), a excepción de los casos de las muestras con las mayores cantidades de Ga, es decir, Pd/Ga(0.5) y Pd/Ga(0.2), para los cuales la actividad de CO fue menor.

A partir de los resultados de la actividad catalítica y la información reportada en la literatura, es difícil definir inequívocamente el papel de Ga como un promotor de Pd en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol. En el caso de un efecto sinérgico entre

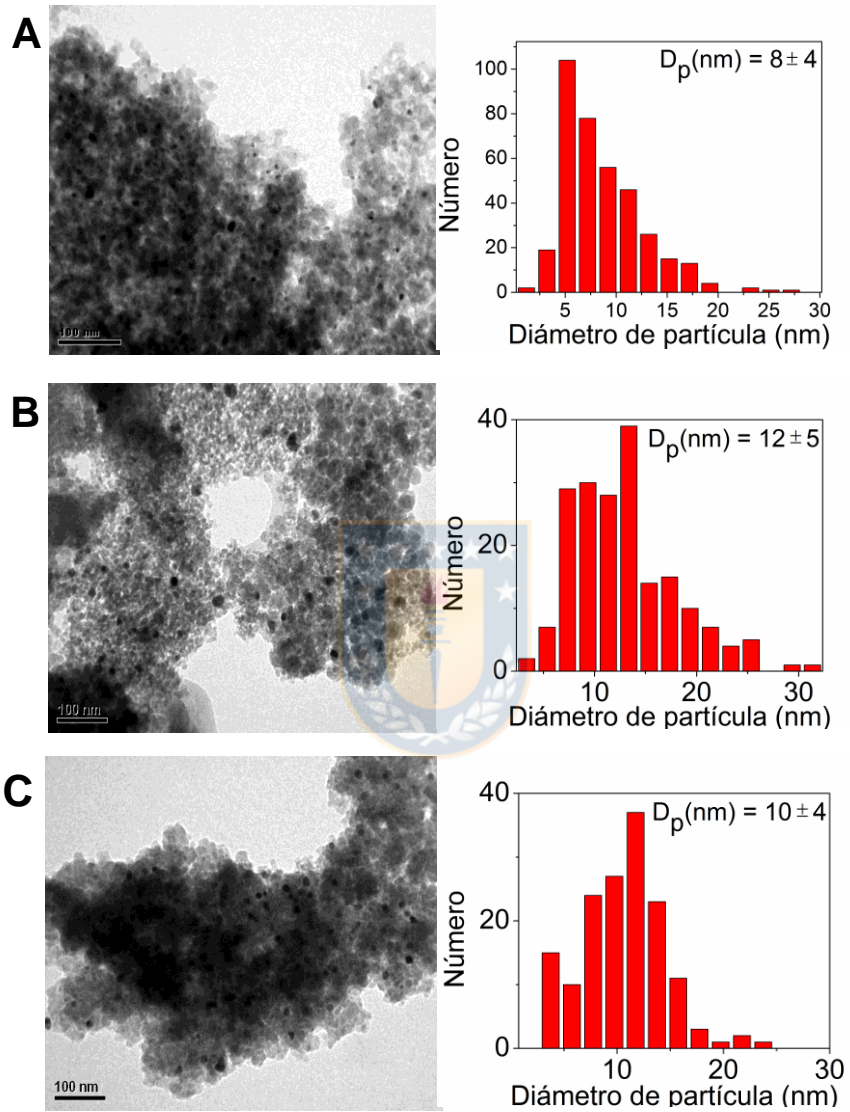
fases separadas de Pd y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se esperaría un aumento en la velocidad de formación de metanol con la adición de Ga (es decir, disminución de la relación molar Pd/Ga), lo que no ocurrió. Es probable que el aumento significativo de la actividad hacia la formación de metanol en catalizadores con relaciones molares de Pd/Ga de 1.0 y 0.5 (de uno y dos órdenes de magnitud, respectivamente) con respecto al catalizador de Pd monometálico soportado se deba a la formación de una nueva fase superficial intermetálica. Sin embargo, actualmente no hay evidencia de una correlación entre la cantidad de Ga en las fases intermetálicas y la actividad catalítica. Estos resultados destacan la necesidad de una caracterización sistemática y detallada del catalizador para obtener más información sobre el efecto de Ga como promotor en catalizadores de Pd para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol.

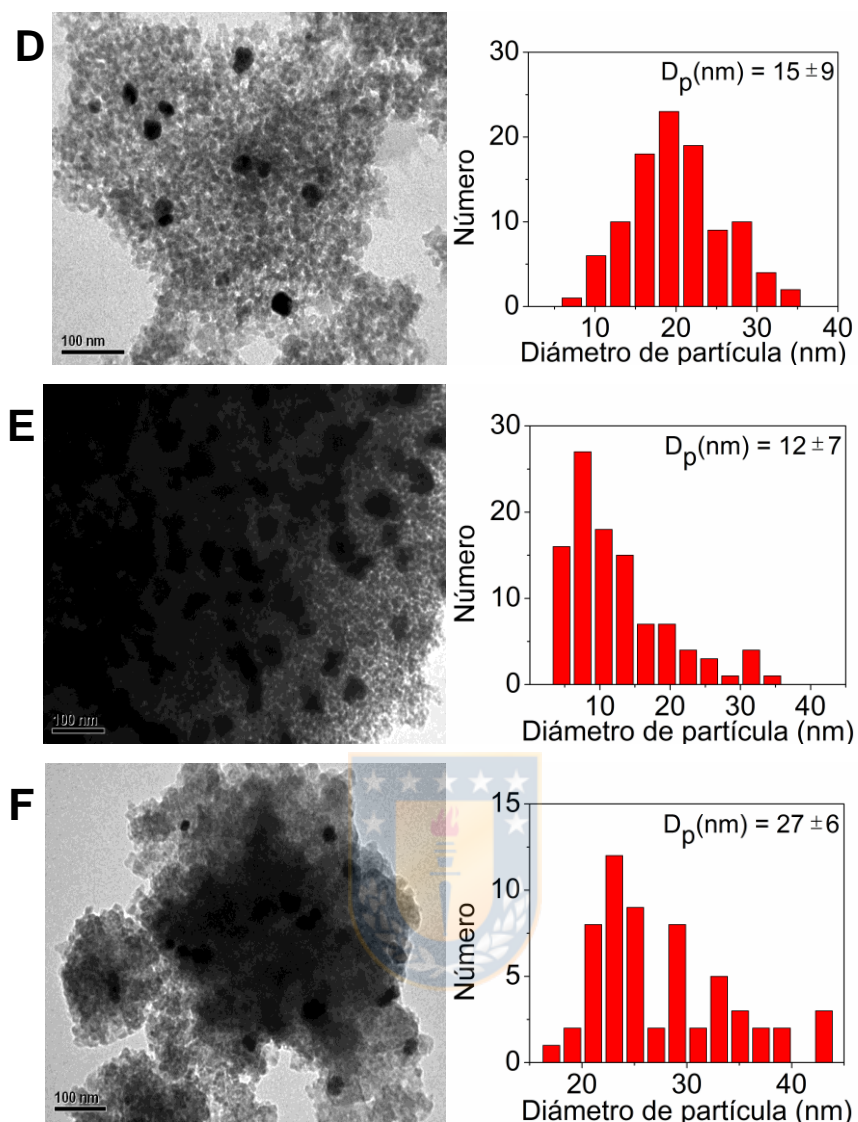


### 2.3.2 Caracterización de catalizadores

La Figura 2.4 muestra imágenes TEM y las distribuciones de tamaño de partícula correspondientes para los seis catalizadores evaluados (se encuentran más imágenes en el Apéndice B, información suplementaria parte 2, Figura S2.3). Con la excepción de Pd/Ga(0.2), que exhibió un tamaño de partícula promedio de 27 nm (posiblemente debido a la aglomeración de partículas de Pd), el método de síntesis utilizado condujo a variaciones mínimas en los diámetros promedio de partículas entre las muestras estudiadas (~8-15 nm). Esto facilitará una comparación más rigurosa de la actividad y la selectividad de las fases metálicas

formadas, excluyendo los posibles efectos derivados de la sensibilidad de la estructura, informada para las reacciones en estudio [32, 53].

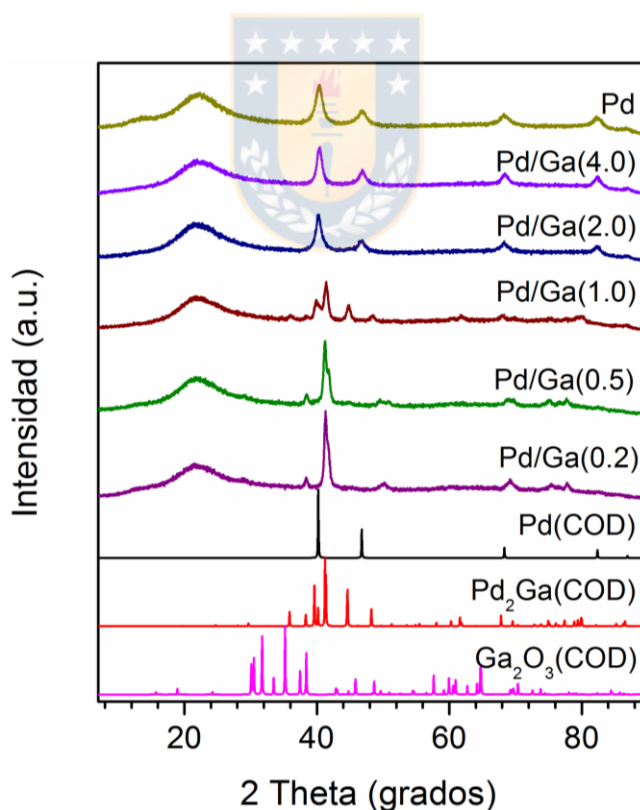




**Figura 2.4** Imágenes representativas de microscopía electrónica de transmisión (la barra representa 100 nm), las distribuciones de tamaño de partícula y tamaño de partícula promedio ( $D_p$ ) para (A) Pd, (B) Pd/Ga(4.0), (C) Pd/Ga(2.0), (D) Pd/Ga(1.0), (E) Pd/Ga(0.5) y (F) Pd/Ga(0.2).

La Figura 2.5 muestra los patrones XRD de las muestras de los catalizadores en estudio después de las pruebas de reacción. Todas muestran la presencia de fases cristalinas basadas en Pd. En el caso de Pd y todos los catalizadores promovidos por Ga con contenido relativamente bajo de Ga o relaciones molares

altas de Pd/Ga (Pd/Ga(2.0) y Pd/Ga(4.0)), solo se observan señales intensas atribuidas a paladio metálico a  $2\theta = 40.0$  y  $46.4^\circ$ . En el caso de un mayor contenido de Ga, como en Pd/Ga(1.0), se encontraron señales fuertes debido a una fase intermetálica de Pd<sub>2</sub>Ga a 39.8, 41.3, 44.6 y 48.2°. Para las muestras con una mayor cantidad de Ga (es decir, Pd/Ga(0.2) y Pd/Ga(0.5)) la fase cristalina formada no se pudo identificar con precisión con los datos disponibles, sin embargo, es probable que exista una fase bimetálica Pd-Ga ya que no se observaron compuestos monometálicos de Pd y Ga. Es importante destacar que no se detectaron una fase Pd pura y óxido de galio cristalino (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en muestras con un exceso de Ga (Pd/Ga(0.2), Pd/Ga(0.5) y Pd/Ga (1.0)).



**Figura 2.5** Resultados de XRD de las muestras recuperadas después de las pruebas de reacción. Estándares de la base de datos COD [47]: Pd (1011104), Pd<sub>2</sub>Ga (1522865) y β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2004987) (<http://www.crystallography.net/cod/>).

La Tabla 2.1 resume las estimaciones de los tamaños de partícula promedio para el dominio metálico (por ejemplo, fases Pd, Pd-Ga) en los catalizadores soportados después de la reacción. En los catalizadores Pd, Pd/Ga(4.0), Pd/Ga(2.0), Pd/Ga(1.0) y Pd/Ga(0.5) los tamaños promedio de partículas obtenidos por TEM y XRD fueron similares, lo que indica que los diámetros promedio determinados representan adecuadamente las superficies en estudio. Para Pd, el tamaño de partícula estimado por quimisorción de oxígeno (9 nm) también estuvo de acuerdo con los datos TEM y XRD. En el caso para Pd/Ga(0.2), se observó una diferencia significativa entre el tamaño de partícula TEM y XRD. Esto probablemente se debió a la aglomeración de partículas de Pd en regiones de la superficie que afecta la resolución del microscopio y genera una sobreestimación de sus dimensiones. Debido a la superposición de picos, las señales más intensas de los patrones XRD en los catalizadores con el mayor contenido de Ga (relación molar Pd/Ga más baja, 0.5 y 0.2) fueron sometidos a una deconvolución para permitir un uso seguro de la ecuación de Scherrer (Apéndice B, Figura S2.4). La similitud de los resultados entre los diferentes métodos de estimación confirma que los tamaños de las partículas metálicas para los diferentes catalizadores reportados en la Tabla 2.1, no varía significativamente, lo que minimiza el efecto causado por el tamaño de las partículas en las velocidades de formación de metanol en los catalizadores promovidos por Ga con respecto a las tasas para el catalizador de Pd no promovido.

**Tabla 2.1** Dispersión y tamaño de partícula de metal determinado por adsorción química, TEM y XRD en las muestras.

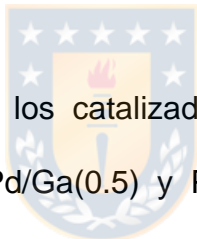
Muestras	Dp <sub>TEM</sub> (nm) <sup>a</sup>	Dp <sub>XRD</sub> (nm) <sup>b</sup>	Dispersión (%) <sup>c</sup>
Pd <sup>d</sup> (Pd/Ga( $\infty$ ))	8 $\pm$ 4	9	12
Pd/Ga(4.0)	12 $\pm$ 5	13	9
Pd/Ga(2.0)	10 $\pm$ 4	9	12
Pd/Ga(1.0)	15 $\pm$ 9	15	8
Pd/Ga(0.5)	12 $\pm$ 7	13	9
Pd/Ga(0.2)	27 $\pm$ 6	18	6

<sup>a</sup> Determinado por TEM.

<sup>b</sup> Determinado por difracción de X-ray.

<sup>c</sup> Dispersión basada en resultados XRD y ecuación 3.

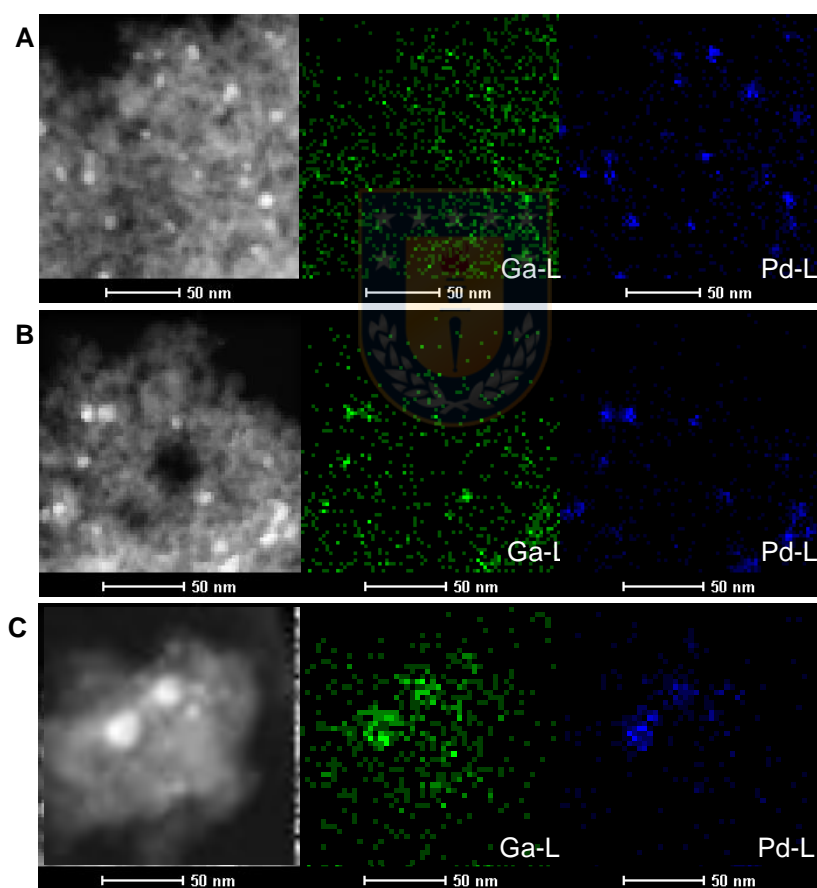
<sup>d</sup> Tamaño de partícula estimado por quimisorción de oxígeno (9 nm)

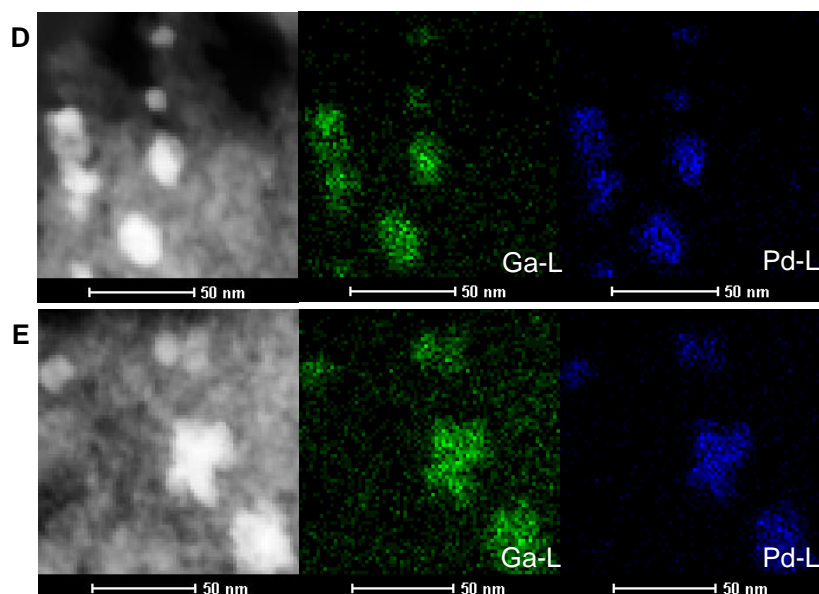


La caracterización TEM-EDS de los catalizadores de Pd-Ga en la Figura 2.6 muestra que para Pd/Ga(1.0), Pd/Ga(0.5) y Pd/Ga(0.2), el Pd y el Ga están distribuidos espacialmente en las mismas posiciones, lo que sugiere que la mayoría de las partículas metálicas contienen soluciones sólidas de naturaleza intermetálica. Un análisis de escaneo de átomos EDS lineal realizado para el Pd/Ga(0.2) (Apéndice B, Figura S2.5) mostró que la distribución de Pd y Ga siguió tendencias similares que confirman la presencia de una mezcla metálica homogénea. Este, sin embargo, no fue el caso para Pd/Ga(4.0) y Pd/Ga(2.0) donde Pd probablemente está formando una fase monometálica de acuerdo con los resultados de XRD. Ligeras variaciones en la dispersión de Ga con respecto a Pd probablemente indican la presencia de una fase de Ga diferente en estos catalizadores con mayor razón Pd/Ga (por ejemplo, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Estos resultados



están de acuerdo con los hallazgos de los análisis XRD. Considerando estas evidencias XRD y TEM-EDS, así como la significativa mayor actividad mostrada por Pd/Ga(1.0) y Pd/Ga(0.5) (Figura 2.2), se postula que los sitios intermetálicos son los responsables de la mayor velocidad de formación de metanol sobre estos catalizadores como han observado otros autores [24, 28, 29, 70]. Las asignaciones de EDS adicionales se muestran en el Apéndice B, de información suplementaria parte 2 (Figura S2.6).





**Figura 2.6** Resultados de TEM-EDS (la barra representa 50 nm) y las posiciones correspondientes de Pd y Ga para (A) Pd/Ga(4.0), (B) Pd/Ga(2.0), (C) Pd/Ga(1.0), (D) Pd/Ga(0.5) y (E) Pd/Ga(0.2).



### 2.3.3 Análisis infrarrojo de adsorción de CO y estudios de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

Las mediciones in situ DRIFTS de CO adsorbido se usaron para investigar las propiedades de la superficie de los catalizadores de Pd-Ga después de la reducción in situ en un flujo de H<sub>2</sub> a 300 °C. La Figura 2.7 muestra los espectros IR de CO quimisorbido a 30 °C. Las bandas de absorción IR observadas en el rango de 2100-2000 cm<sup>-1</sup> corresponden a CO adsorbido linealmente en Pd<sup>0</sup>, mientras que las bandas en 1980-1800 cm<sup>-1</sup> indican enlaces de CO tipo puente sobre el Pd<sup>0</sup> [64].

Para el catalizador monometálico de Pd, las bandas de absorción IR más fuertes se observaron en 1978 y 1934 cm<sup>-1</sup>. Estas bandas corresponden a CO adsorbido

a través de enlaces múltiples en Pd<sup>0</sup> y son típicas de adsorción en superficies monometálicas, así como características de catalizadores con átomos superficiales de Pd con un alto grado de coordinación (partículas grandes) [71]. Además, se observó una banda menos intensa a 2084 cm<sup>-1</sup>, que está relacionada con el CO adsorbido linealmente en Pd [71]. Dado que la superficie de este catalizador está cubierta por una fase monometálica de Pd, los grandes tamaños de partículas observados, caracterizados relativamente por átomos con mayor grado de coordinación, permitirían que el CO sea adsorbido en diferentes posiciones de la superficie de Pd.

Cuando se agregan bajas cantidades de Ga, como en los catalizadores Pd/Ga(4.0) y Pd/Ga(2.0), se observó una disminución más rápida en la intensidad de las bandas correspondientes al CO adsorbido en múltiples sitios de Pd (1980-1972 cm<sup>-1</sup>) en relación con la intensidad de las bandas de CO adsorbido linealmente en Pd aislado (2084 cm<sup>-1</sup>). Los cambios en ambas bandas de adsorción de CO se atribuyen a la ocupación preferencial de Ga en los espacios disponibles entre los átomos de Pd en la superficie, lo que provoca una disminución en la disponibilidad de sitios para la adsorción múltiple de CO y favorece su adsorción lineal en átomos de Pd aislados. Debido a la ausencia de fases intermetálicas de Pd-Ga en las muestras con alta razón Pd/Ga, como se evidencia en XRD, dicha ubicación de Ga debería resultar más en un efecto geométrico que electrónico. Este efecto geométrico también fue observado por Jbir et al. [67], quienes informaron que la promoción de Pd con Sn causó la supresión de los sitios Pd<sup>0</sup> que favorecían la adsorción de CO a través del puente Pd-Pd o múltiples sitios.

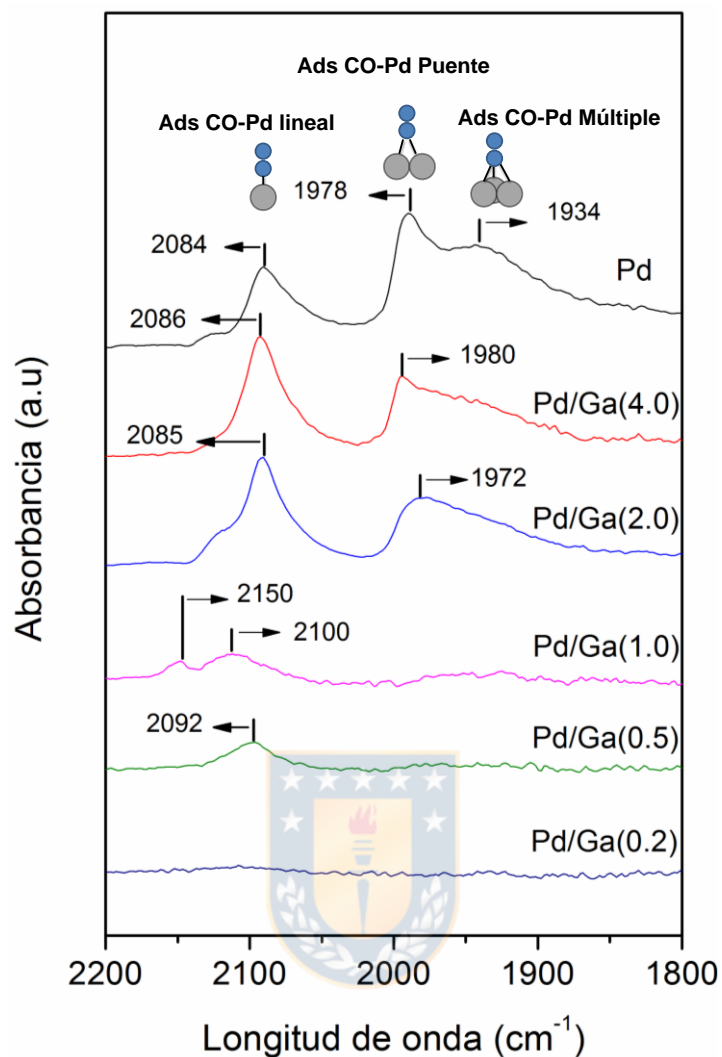
Con una carga de Ga más alta en Pd/Ga(1.0), las bandas relacionadas con el CO adsorbido a través de múltiples enlaces de Pd desaparecieron, mientras que las bandas correspondientes al CO adsorbido linealmente ( $2100$  y  $2150\text{ cm}^{-1}$ ) aumentaron, lo que indica que la adición de Ga promovió la formación de más sitios de Pd aislados. Una observación similar fue reportada por Kovnir et al. [54], que estudió la reacción de semihidrogenación del acetileno en catalizadores de Pd-Ga, y se atribuyó a la presencia de átomos de Pd completamente aislados en las superficies intermetálicas de Pd-Ga. Esta observación es consistente con nuestros resultados de XRD (Figura 2.5), donde se identificó una fase cristalina de Pd<sub>2</sub>Ga para Pd/Ga(1.0).

Similar al Pd/Ga(1.0), el espectro IR para Pd/Ga(0.5) se caracteriza por la presencia de un pico a  $2092\text{ cm}^{-1}$  y la ausencia del pico asociado con el puente Pd-Pd y los sitios múltiples de adsorción de CO como resultado de la formación de fases intermetálicas. Finalmente, para Pd/Ga(0.2), el catalizador con el mayor contenido de Ga, la adsorción de CO fue insignificante a pesar de la presencia de una fase intermetálica (vista con XRD y TEM-EDS), lo que sugiere que la disponibilidad superficial de Pd en la fase Pd-Ga fue muy bajo debido al recubrimiento por óxido de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (observado por TEM-EDS y en análisis XPS que se muestran en la sección 2.3.4).

En general, la Figura 2.7 muestra una disminución en la intensidad de las bandas de CO adsorbidos linealmente a medida que aumenta el contenido de Ga en los catalizadores (es decir, Pd/Ga(1.0) > Pd/Ga(0.5) > Pd/Ga(0.2)) con respecto a Pd (Pd/Ga( $\infty$ )), Pd/Ga(4.0) y Pd/Ga(2.0). Esto puede estar relacionado con el recubrimiento de fases metálicas por capas de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que limitarían la

disponibilidad de sitios de paladio en la superficie [37, 72]. Esto último también es consistente con la disminución en la velocidad de formación de metanol para Pd/Ga(0.5) y Pd/Ga(0.2) que se muestra en la Figura 2.2. El análisis anterior indica que la actividad hacia la formación de metanol se correlaciona más fuertemente con el tipo de sitio (bimetálico versus monometálico) que con un efecto sinérgico entre las fases metálicas, Pd o Pd-Ga y  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

Otro aspecto interesante evidenciado en la Figura 2.7 es el desplazamiento significativo observado para los picos correspondientes a la adsorción lineal de CO en Pd/Ga(1.0) y Pd/Ga(0.5) ( $2150\text{-}2092\text{ cm}^{-1}$ ) con respecto a las bandas de adsorción de CO en Pd/Ga(4.0) y Pd/Ga(2.0) ( $2085\text{ cm}^{-1}$ ). Un comportamiento similar fue reportado por Zorn et al. [71] para catalizadores de Pd que sufren una parcial oxidación ( $\text{Pd}^{\delta+}$ ) generando así un cambio en la estructura electrónica de los sitios activos, lo que redujo su energía de adsorción de CO ( $\sim 0.8\text{ eV}$ ). Este resultado también es consistente con la formación de una nueva fase cristalina intermetálica a través de la interacción covalente entre Pd y Ga según lo informado por Wowsnick et al. [72].



**Figura 2.7** Resultados DRIFTS de CO adsorbido en catalizadores de paladio en función de la relación Pd/Ga a 30 °C. Los catalizadores utilizados se redujeron previamente a 300 °C en la celda DRIFTS.

#### 2.3.4 Estudios de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

Los catalizadores de Pd-Ga también se caracterizaron por XPS después de aplicar diferentes tratamientos en la celda de alta presión del instrumento que incluyeron: (i) Oxidación en O<sub>2</sub> durante 1 h a 25 °C y 101 kPa, (ii) Reducción en H<sub>2</sub> por 1 h a 500 °C y 101 kPa, y (iii) Emulación de las condiciones de reacción en un flujo de

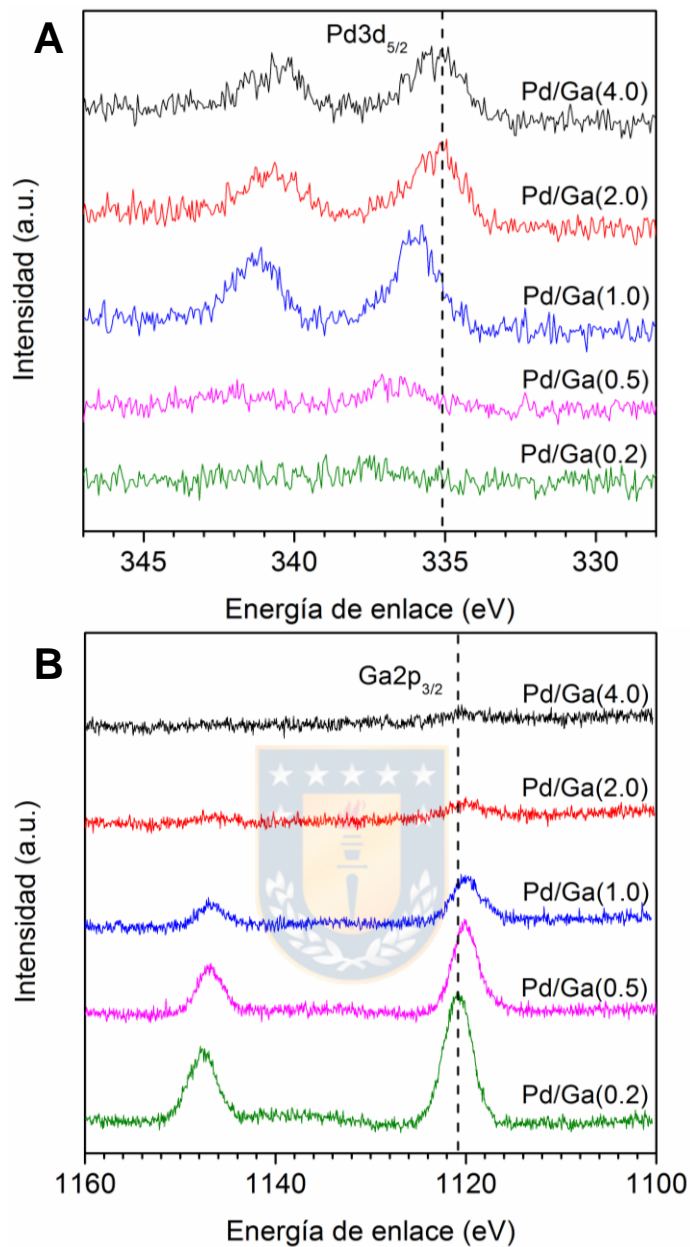
$H_2/CO_2 = 3$  durante 1 h a 260 °C y 101 kPa. La Figura 2.8 muestra los espectros Pd  $3d_{5/2}$  y Ga  $2p_{3/2}$  para todos los catalizadores después del pretratamiento de reducción. Para los catalizadores Pd/Ga(4.0) y Pd/Ga(2.0), la energía de enlace (BE) para el nivel orbital Pd  $3d_{5/2}$  fue 334.9 eV (Figura 2.8A), lo que indica que Pd está en el estado metálico ( $Pd^0$ ) [54, 70]. Para el caso de Pd/Ga(1.0) y Pd/Ga(0.5), el Pd  $3d_{5/2}$  BE se desplazó a valores más altos (335.7 y 336.9 eV, respectivamente), lo que sugiere que los sitios Pd están en estado oxidado. Algunos autores han afirmado que esta oxidación se debe a la formación de una fase intermetálica de Pd-Ga [54, 70]. Tal interpretación es consistente con la evidencia de XRD, TEM-EDS y CO-IR que se muestra arriba. Para Pd/Ga(0.2), el BE correspondiente a los electrones Pd  $3d_{5/2}$  fue más difícil de resolver debido a la pequeña concentración de paladio superficial (concentración atómica < 0.01%), que es consistente con la Figura 2.7 que indica muy baja superficie de sitios metálicos de Pd atribuido al recubrimiento con  $Ga_2O_3$ .

La Figura 2.8B muestra los espectros de Ga  $2p_{3/2}$  en las mismas condiciones reductoras. Los resultados muestran una BE para todos los catalizadores a alrededor de 1120.0 eV [60] principalmente debido a  $Ga_2O_3$ . Cuando el contenido de Ga aumentó como en el caso de los catalizadores Pd/Ga  $\leq 1$ , el pico de Ga  $2p_{3/2}$  se desplazó hacia una BE más baja, lo que indica un aumento en la fracción de Ga oxidado. Tal aumento coincidió con una mayor cantidad de óxido de galio y con una disminución en la disponibilidad de sitios de Pd en la superficie (Figura 2.7), que efectivamente redujo la cantidad de sitios de Pd disponibles para la catálisis. Aunque las muestras con relaciones molares de Pd/Ga  $\leq 1$  (alto contenido de Ga) demostraron ser las más activas para la formación de metanol, los

catalizadores con las mayores cantidades de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  no fueron necesariamente más activos para la síntesis de metanol. Entre los catalizadores con la mayor cantidad de Ga ( $\text{Pd}/\text{Ga} \leq 1$ ), la muestra con menor contenido de Ga ( $\text{Pd}/\text{Ga}(1.0)$ ) fue el más activo para la formación de metanol (Figura 2.2). Estas evidencias sugieren que la mejora de la actividad catalítica en los catalizadores de Pd es causada por la formación de una fase intermetálica de Pd-Ga (evidenciada por XRD) y no por la presencia de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Los resultados descritos anteriormente también coinciden con estudios previos de la síntesis de metanol a partir de  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ , donde se discute el papel de paladio metálico soportado como un sitio activo [21, 24, 56, 57, 70] y el carácter inhibitorio de algunos promotores de óxido de metal [67].



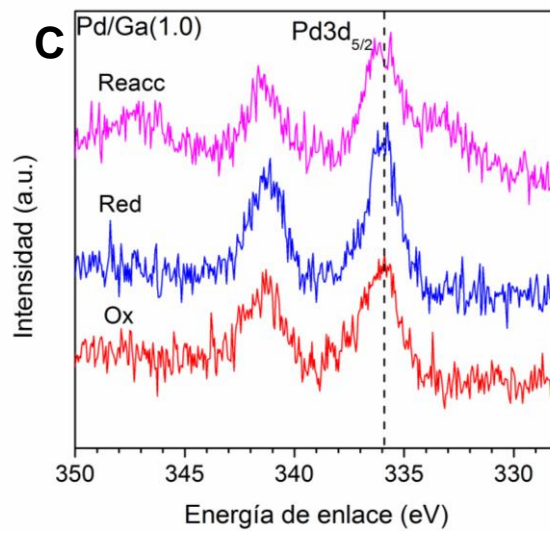
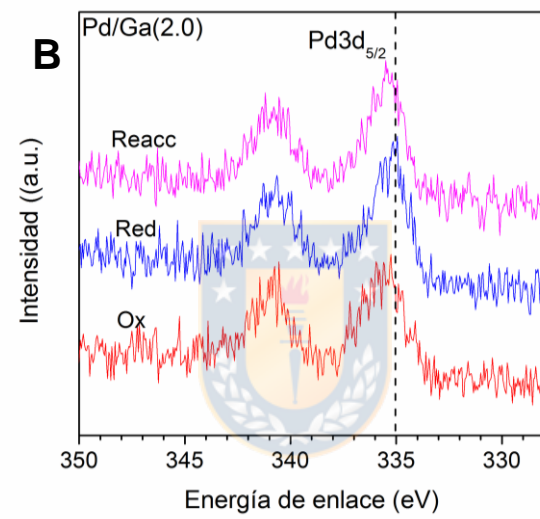
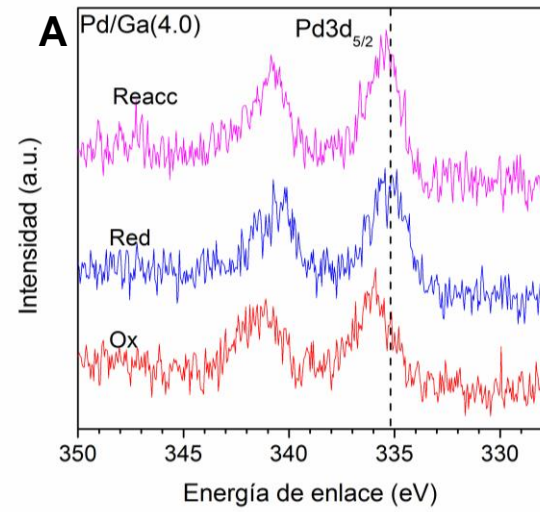


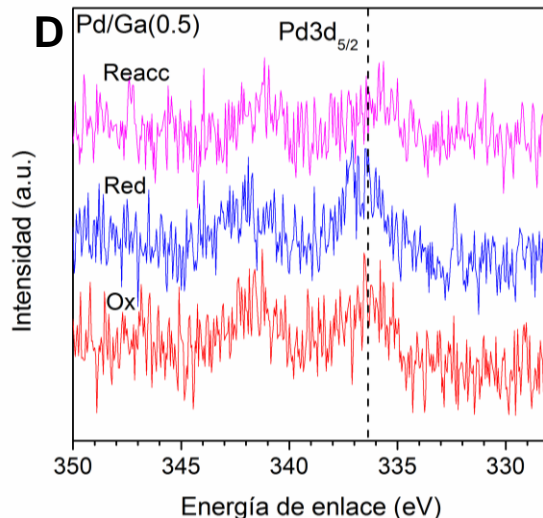


**Figura 2.8** Espectros XPS de los electrones (A) Pd 3d y (B) Ga 2p después del tratamiento con H<sub>2</sub> a 500 °C durante 1 h en la cámara de pre-tratamiento del equipo XPS.

La Figura 2.9 muestra los espectros Pd 3d para todos los catalizadores después de que se sometieron a diferentes tratamientos con gases: condiciones de oxidación (Ox), reducción (Red) y reacción (Reacc). Los resultados de XPS para

muestras de bajo contenido de Ga, Pd/Ga(4.0) y Pd/Ga(2.0) (Figuras 2.9A y 2.9B), expuestas a condiciones de oxidación, muestran energías de enlace de Pd 3d<sub>5/2</sub> a 335.9 y 335.7 eV, respectivamente, que pueden ser asignadas a Pd<sup>+2</sup> en PdO [58, 59]. Cuando estos catalizadores se expusieron a condiciones de reducción, esta señal se desplazó hacia un BE más bajo de 334.9 eV debido a Pd<sup>0</sup>. En condiciones de reacción, las BE fueron 335.2 eV, confirmando el predominio de la fase monometálica de Pd en condiciones de hidrogenación de CO<sub>2</sub>, pero también evidenciando la mayor fragilidad del Pd para ser oxidado cuando el contenido de Ga disminuye y con ello la formación de una fase intermetálica que le otorga mayor estabilidad en su estado de oxidación. Por el contrario, las BE de Pd 3d<sub>5/2</sub> para Pd/Ga(1.0) y Pd/Ga(0.5) permanecieron prácticamente sin cambios (por ejemplo, 335.8 y 337.0 eV, respectivamente, después de la reducción) independientemente de la naturaleza del gas de pre-tratamiento (Figuras 2.9C y 2.9D). En el caso de Pd/Ga(0.2), el análisis no fue posible debido a la baja concentración de paladio en la superficie y, por lo tanto, no se informó aquí. En general, los resultados de XPS confirman que la superficie del catalizador en muestras con Pd/Ga ≤ 1.0 se caracteriza por la presencia de fases intermetálicas en condiciones de reacción.

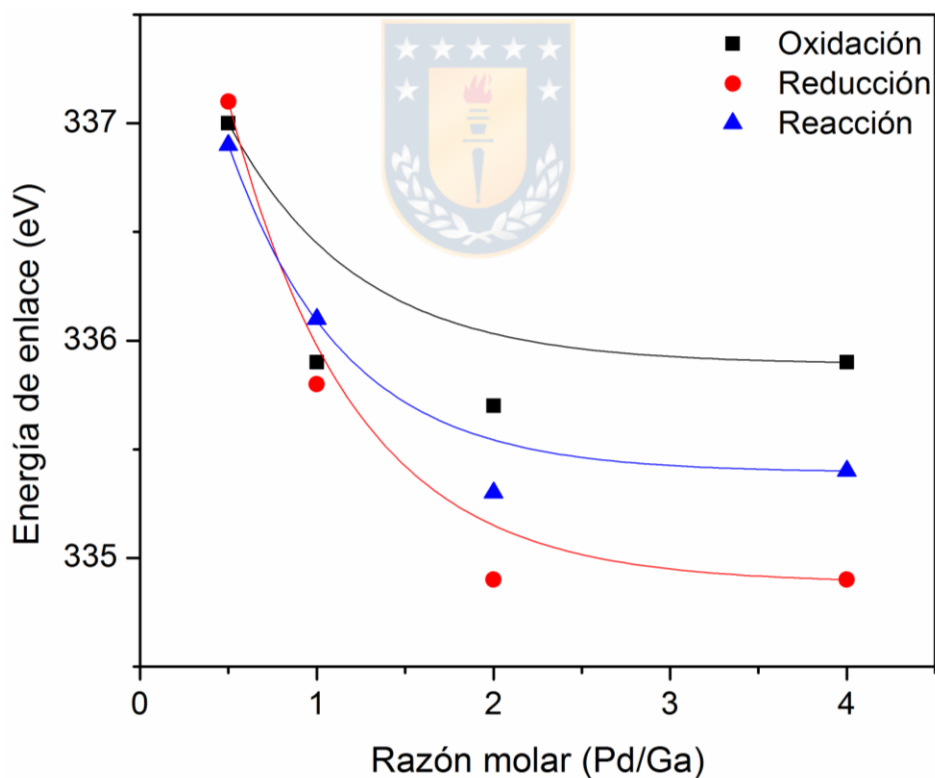




**Figura 2.9** Espectros XPS de la región Pd 3d para (A) Pd/Ga(4.0), (B) Pd/Ga(2.0), (C) Pd/Ga(1.0) y (D) Pd/Ga(0.5) bajo diferentes atmósferas aplicadas. (Ox) flujo de oxígeno (20 cm<sup>3</sup>/min) a 25 °C; (Red) flujo de hidrógeno (50 cm<sup>3</sup>/min) a 500 °C; (Reacc) emulación de las condiciones de reacción a 260 °C (40 cm<sup>3</sup>/min H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3).

La Figura 2.10 resume las BE de Pd 3d<sub>5/2</sub> para todos los catalizadores en función de la relación molar Pd/Ga. La posición de las BE de Pd 3d<sub>5/2</sub> sufrió menos variación bajo los pretratamientos aplicados para Pd/Ga(1.0) y Pd/Ga(0.5) en comparación con Pd/Ga(2.0) y Pd/Ga(4.0). Esta estabilidad estructural en las muestras de catalizador de Pd/Ga(1.0) y Pd/Ga(0.5) parece estar relacionada con fuertes interacciones covalentes entre Pd y Ga debido a la formación de la fase intermetálica de Pd-Ga según lo propuesto por Wowsnick et al. [72]. Similar a la Figura 2.9, la Figura S2.8 (Apéndice B, en la información suplementaria) muestra los espectros XPS para Ga 2p<sub>3/2</sub> para todos los catalizadores también tratados en diferentes condiciones. La BE de Ga 2p<sub>3/2</sub> para Pd/Ga(4.0) y Pd/Ga(2.0) no se alteraron después de los pretratamientos aplicados con BE superiores a 1120.0 eV, lo que confirma la estabilidad de la fase oxidada de Ga en la superficie del

catalizador a todas las atmósferas de gas aplicadas. Tal comportamiento de las BE de Ga  $2p_{3/2}$  confirmó que los cambios en las BE de Pd  $3d_{5/2}$  se debieron principalmente a la formación de una fase Pd<sup>0</sup> más que a la presencia de una fase intermetálica en los catalizadores de Pd/Ga(4.0) y Pd/Ga(2.0). En el caso de Pd/Ga(1.0) y Pd/Ga(0.5), se evidenció una disminución en las BE de Ga  $2p_{3/2}$  de 0.2 y 0.3 eV, respectivamente. Esta tendencia es consistente con los resultados de Ga  $2p_{3/2}$  en catalizadores de Pd-Ga similares de Osswald et al. [61], quien también evidenció la formación de una fase bimetálica de Pd-Ga y encontró una disminución en las BE después de un tratamiento de hidrógeno a 400 °C.

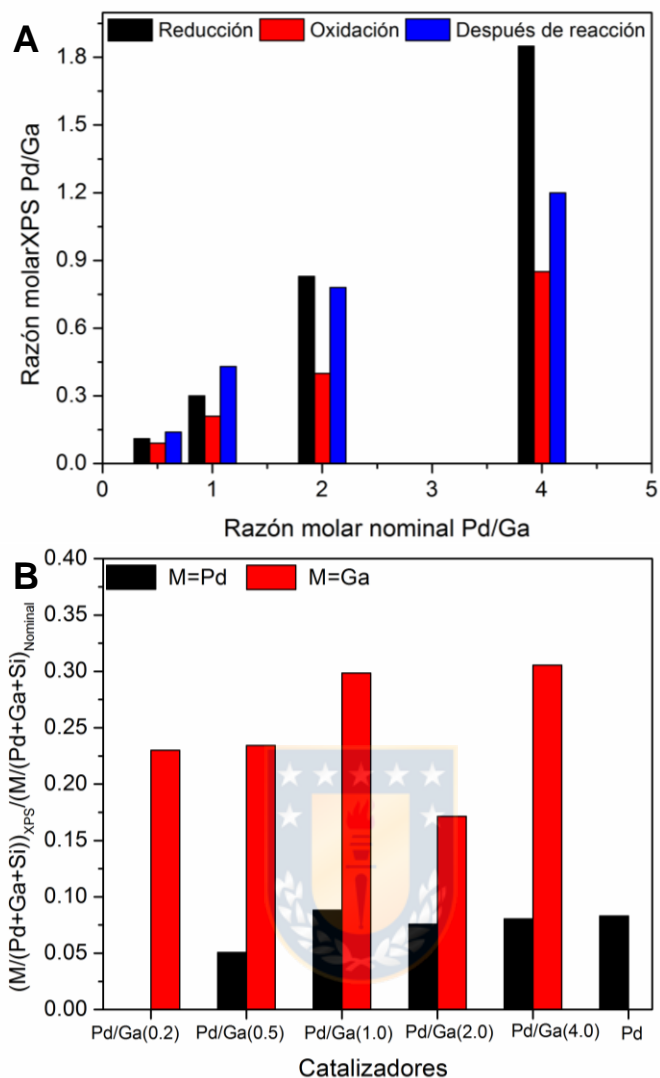


**Figura 2. 10** Variación de las energías de enlace de los electrones Pd  $3d_{5/2}$  bajo diferentes atmósferas aplicadas con respecto a la cantidad de Ga agregada para catalizadores de Pd/Ga(4.0), Pd/Ga(2.0), Pd/Ga(1.0), Pd/Ga(0.5) y Pd/Ga(0.2).

La Figura 2.11A muestra la razón molar Pd/Ga superficial (XPS) en función de la razón molar nominal Pd/Ga después de los diferentes pretratamientos. En condiciones de reducción, la relación molar XPS Pd/Ga para muestras con bajo contenido de Ga, Pd/Ga(4.0) y Pd/Ga (2.0), fue aproximadamente dos veces menor que la relación nominal, mientras que para muestras con alto contenido de Ga, Pd/Ga(1.0) y Pd/Ga(0.5), la relación molar XPS Pd/Ga fue tres y cinco veces menor que la relación nominal, respectivamente. Esto sugiere que hay más paladio disponible en la superficie con bajos contenidos de Ga para los catalizadores Pd/Ga(4.0) y Pd/Ga(2.0), sin embargo, estos catalizadores fueron menos activos para la formación de metanol. Bajo condiciones oxidantes, para Pd/Ga(4.0) y Pd/Ga(2.0) la relación Pd/Ga fue mucho más baja (la mitad) que la observada para condiciones reductoras, mientras que solo se observó una ligera variación para Pd/Ga(1.0) y catalizadores de Pd/Ga(0.5). Esto se debe probablemente a que el galio forma capas de óxidos que cubren los sitios de Pd en los últimos catalizadores, como se discutió anteriormente. Esto es consistente con la Figura 2.9, donde se observaron BE de Pd 3d<sub>5/2</sub> más estables para catalizadores con relaciones molares Pd/Ga de 1.0 y 0.5 cuyos valores correspondieron a fases intermetálicas con una estructura cristalina más resistente [72].

La Figura 2.11B muestra la relación entre las concentraciones de Pd en superficie (Pd/(Si + Ga + Pd)) y Ga (Ga/(Si + Ga + Pd)) medidas por XPS con respecto a las concentraciones nominales correspondientes. La concentración relativa de Ga resultaron ser consistentemente más alta en comparación con Pd, lo cual sugiere que Ga está mejor disperso en la superficie. Además, la relativa razón de Pd

calculada para muestras con alto contenido de Ga, Pd/Ga(0.5) y Pd/Ga(0.2), disminuyó en mayor medida (0.05 y  $\ll$  0.05) con respecto a los valores nominales en comparación con las otras muestras analizadas ( $\sim$ 0.08). Estos resultados sugieren que Ga prevalece en la superficie del catalizador y que su exceso afecta la disponibilidad de sitios de Pd. Una disminución en la densidad del sitio de Pd superficial con un aumento en el contenido de Ga probablemente se deba a la formación de una fase de Ga oxidada que es más marcada para Pd/Ga(0.5) (Figura 2.11B) y bastante significativa para Pd/Ga(0.2), donde, el contenido de Pd en superficie era bastante bajo y estaba por debajo del límite de detección de la técnica empleada. Además, las variaciones entre el  $M/(Si + Ga + Pd)$  medido por XPS en condiciones de reducción (Figura 2.11B) no fueron tan significativas como las diferencias en la actividad hacia la formación de metanol. Por ejemplo, las concentraciones relativas de Pd medidas variaron menos de una vez ( $\sim$ 0.05-0.08), mientras que la actividad catalítica para Pd/Ga(1.0) y Pd/Ga(0.5) fueron uno y dos órdenes de magnitud, respectivamente, mayores que para los catalizadores Pd, Pd/Ga(4.0) y Pd/Ga(2.0). Estos resultados demuestran que la significativa mayor actividad hacia la formación de metanol observada en Pd/Ga(1.0) y Pd/Ga(0.5) en comparación con Pd, Pd/Ga(4.0) y Pd/Ga(2.0) no se correlaciona exclusivamente con el contenido superficial de Pd, sino que se debe a la presencia de sitios activos de diferente naturaleza, es decir, sitios intermetálicos de Pd-Ga vs. Pd, respectivamente.



**Figura 2.11** Análisis de (A) relaciones molares Pd/Ga bajo diferentes atmósferas aplicadas y (B) la relación entre las concentraciones superficiales de Pd (o Ga) en condiciones de reducción determinadas por XPS y los valores nominales para Pd/Ga(4.0), Pd/Ga(2.0), Pd/Ga(1.0) y Pd/Ga(0.5).

### 2.3.5 Espectroscopía de reflectancia difusa con transformada de Fourier en condiciones de reacción (Operando-DRIFTS)

La Figura 2.12A muestra los resultados de la caracterización operando DRIFTS para todos los catalizadores en condiciones de reacción ( $H_2/CO_2 = 3$ ,  $T = 240\text{ }^\circ\text{C}$  y



P = 400 kPa) en el rango de número de onda 2750-3000  $\text{cm}^{-1}$ . Se detectaron tres bandas principales: 2852-2856, 2907-2931 y 2960  $\text{cm}^{-1}$ . Las dos primeras bandas, 2852-2856 y 2907-2931  $\text{cm}^{-1}$ , son similares en frecuencias a los dobletes de adsorción encontrados después de dosificar ácido fórmico en catalizadores de paladio promovidos con Cu y Ga [73, 74]. La primera banda está relacionada con la de vibración  $\nu_s$  (CH), mientras que la segunda corresponde a la combinación de bandas  $\nu_{as}$  (OCO) +  $\delta$  (CH) [73, 74]. Estas vibraciones indican la existencia de especies de formiato bidentado (b-HCOO) en la superficie del catalizador en condiciones de reacción. Es importante tener en cuenta que se ha informado que esta adsorción ocurre en sitios de Pd y no en sitios de Ga en su forma oxidada [73, 74]. Estas bandas se detectaron en todos los catalizadores de Pd-Ga y Pd, excepto en Pd/Ga(2.0) y Pd/Ga(0.2). Para estos últimos, se demostró en la sección 2.3.4 que el óxido de galio afecta la disponibilidad de sus sitios de paladio en la superficie. También se observó una tercera banda centrada a 2960  $\text{cm}^{-1}$  cuando estaba presente el formiato adsorbido, la cual se atribuyó a  $\nu_{as}$  (CH) de especies metoxi. Esto es consistente con un mecanismo de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  hacia la formación de metanol que ocurre a través de la reducción de b-HCOO [14, 23, 32].

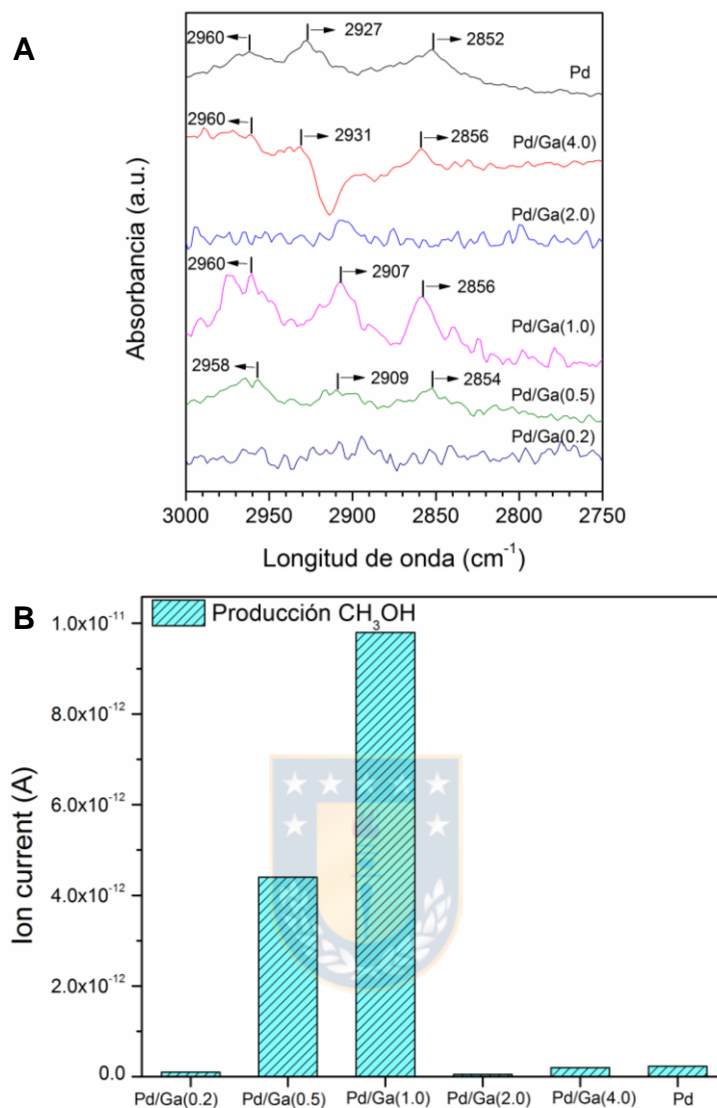
La Figura 2.12B muestra la señal del espectrómetro de masas de metanol ( $m/z = 31$ ) a la salida de la celda in situ DRIFTS. Estos resultados presentan la misma tendencia que los de la Figura 2.2 correspondientes a las velocidades de formación de metanol en el reactor de lecho fijo para todos los catalizadores. A pesar de que Pd y Pd/Ga(4.0) presentan baja actividad hacia la formación de metanol (Figura 2.12B), ambos catalizadores muestran la presencia de formiato

bidentado y especies metoxi en la superficie del catalizador (Figura 2.12A), lo que sugiere la necesidad de evaluar la reactividad de estas especies para confirmar su efectiva participación en la formación de metanol. Para evaluar la reactividad de las especies observadas en superficie, se llevaron a cabo experimentos adicionales cambiando de las condiciones de reacción a un flujo de  $H_2$  (21 NTP  $cm^3/min$ , 400 kPa). Para Pd y Pd/Ga(4.0), las especies de formiato y metoxi permanecieron en la superficie del catalizador incluso después de 1 h de contacto con  $H_2$  posterior a la reacción (Figura S2.8 en información suplementaria parte 2). Esto indica que, en estas muestras menos activas, la reducción de las especies de formiato se lleva a cabo lentamente, probablemente causando una velocidad intrínseca más baja hacia la formación de metanol. Por el contrario, para catalizadores que contienen fases bimetalicas de Pd-Ga; es decir, Pd/Ga(1.0) y Pd/Ga(0.5), se observaron picos de formiato y metoxi en condiciones de reacción pero desaparecieron completamente y más rápidamente después de aplicar el flujo de  $H_2$  sobre las muestras. Por lo tanto, este resultado sugiere que, efectivamente, estas especies de formiatos y metoxi, son intermediarios relevantes (y no espectadores) para la formación de metanol, y que su reactividad es mayor en la fase intermetálica Pd-Ga que en Pd metálico [14, 23, 32]. Una consecuencia directa de este cambio es que las especies de formiato se reducen a una mayor velocidad, lo que resulta en velocidades de formación de metanol más altas, como encontramos para los catalizadores Pd/Ga(1.0) y Pd/Ga(0.5) (Figuras 2.2, 2.12 y S2.8), que se esperaría si b-HCOO actúa como una especie intermedia y no como espectadora.

Para las muestras que contienen fases bimetálicas (Figura 2.12A), Pd/Ga(1.0) y Pd/Ga(0.5), el pico correspondiente a  $\nu_{as}$  (OCO) +  $\delta$  (CH) aparece en una longitud de onda más bajo ( $2907\text{ cm}^{-1}$ ) en comparación a catalizadores de Pd y Pd/Ga(4.0) ( $\sim 2930\text{ cm}^{-1}$ ), pero sin cambios significativos en la posición de la banda de  $\nu_s$  (CH) ( $\sim 2854\text{ cm}^{-1}$ ). La diferencia en la posición del pico  $\nu_{as}$  (OCO) probablemente surge de los cambios en la densidad electrónica entre las superficies de Pd-Ga frente a Pd, lo que modifica la fuerza de adsorción de las especies de formiato, como también se evidencia en la adsorción/desorción y reactividad de las especies de formiato (Apéndice B, información suplementaria parte 2, Figura S2.8). Como el formiato bidentado se adsorbe a través de sus átomos de O, es consistente que los cambios en las vibraciones  $\nu_{as}$  (OCO) sean más marcados que los de un enlace C-H (es decir,  $\nu_s$  (CH)). Finalmente, las muestras de Pd/Ga(2.0) y Pd/Ga(0.2) mostraron las actividades más bajas hacia la formación de metanol (Figuras 2.2 y 2.12B), lo cual es consistente con los resultados de Operando-DRIFTS en la Figura 2.12, donde las bandas correspondientes a especies adsorbidas no fueron detectadas en el nivel de sensibilidad del espectrómetro IR. En catalizadores de Pd promovidos con Cu, Jiang et al. [74] observó una correlación entre las intensidades de las bandas de adsorción de formiato y las mayores velocidades de formación de metanol, atribuyéndolo a una mayor cobertura superficial de b-HCOO. En el presente trabajo, se observaron bandas intensas correspondientes a b-HCOO adsorbido en catalizadores de Pd y Pd/Ga(4.0), confirmando que la superficie en estas muestras consiste predominantemente en una fase metálica de Pd. Sin embargo la velocidad de formación metanol (y en general en catálisis heterogénea), estará

determinada por la cobertura de estas especies reactivas (no espectadores) y por la constante de velocidad (reactividad). En este caso, la fase bimetálica parece tener un mayor efecto en la  $k$  que en las coberturas. Siendo mayor las  $k$  en fase intermetálicas Pd-Ga que en Pd. Trabajos previos que estudiaron esta reacción con espectroscopía infrarroja propusieron que b-HCOO es una especie intermediaria en un paso limitante de la reacción, definiendo así la velocidad neta hacia la formación de metanol por hidrogenación de  $\text{CO}_2$  [14, 23, 73-75].



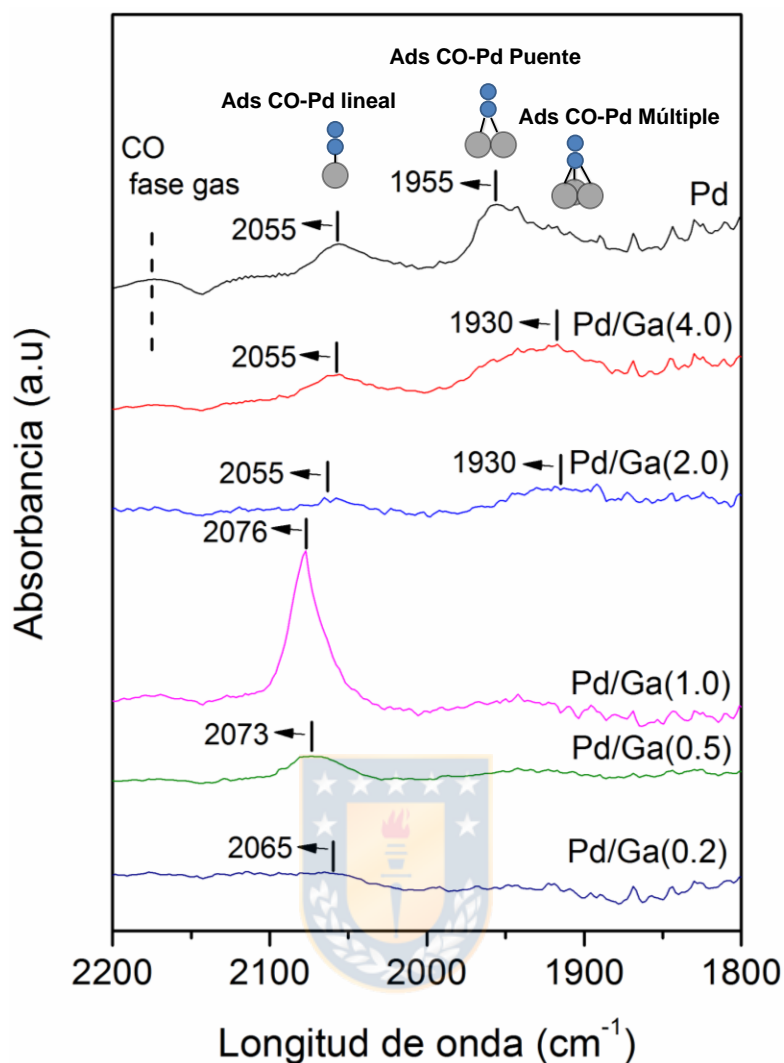


**Figura 2.12** (A) Resultados in situ DRIFTS y (B) análisis de la producción de metanol por espectrometría de masas ( $m/z = 31$ ) durante la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  en estado estacionario. Condiciones de reacción:  $T = 240 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 400 \text{ kPa}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ .

La Figura 2.13 muestra los espectros de operando DRIFTS en el rango de longitud de onda correspondiente a las diferentes formas de CO adsorbido detectadas bajo las condiciones de reacción ( $T = 240 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 400 \text{ kPa}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ ). Los catalizadores de Pd, Pd/Ga(4.0) y Pd/Ga(2.0) muestran los picos más

intensos en  $1930\text{-}1955\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la adsorción tipo puente y múltiple de CO en comparación con la adsorción lineal de CO. Esto es consistente con la Figura 2.7 (prueba de adsorción de CO a  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) donde se concluyó que la superficie de estas muestras estaba enriquecida por la fase monometálica de Pd. Para estas muestras, estos resultados confirman que hay una fase monometálica Pd en condiciones de reacción que es responsable de la adsorción de los formatos bidentados. De la Figura 2.13, también se observó una disminución en la intensidad de los picos asociados con la adsorción lineal y múltiple de CO en Pd al aumentar la cantidad de Ga en los catalizadores, Pd/Ga(4.0) y Pd/Ga(2.0). Este comportamiento se puede explicar por la cobertura de Pd con exceso de Ga presente como una fase oxidada. Esto es consistente con la hipótesis sobre la dependencia de la disponibilidad de sitios metálicos de Pd en la superficie del catalizador, que son responsables de la adsorción de especies de formiato, para la formación de metanol, como se evidencia claramente para Pd/Ga(2.0), el catalizador menos activo dentro del grupo de Pd, Pd/Ga(4.0) y Pd/Ga(2.0). En el caso de Pd/Ga(1.0), Pd/Ga(0.5) y Pd/Ga(0.2), solo se observó el CO adsorbido linealmente, que es característico de una superficie poblada por fases bimetalicas de Pd-Ga. Para estas muestras, este comportamiento es similar al que se observa en la Figura 2.7, lo cual también confirma la presencia de estas fases en las condiciones de reacción. Otro comportamiento similar con respecto a la Figura 2.7 es el desplazamiento a una longitud de onda mayor de las bandas correspondientes a la adsorción lineal de CO en Pd/Ga(1.0), Pd/Ga(0.5) y Pd/Ga(0.2) confirmando la naturaleza diferente de estos sitios frente a estas condiciones de reacción. Además, la disminución en la disponibilidad de sitios

bimetálicos de Pd-Ga de superficie con el aumento en la cantidad de Ga también fue notable. Por ejemplo, en Pd/Ga(0.2), apenas se detectó CO adsorbido linealmente, lo que explica la ausencia de bandas de adsorción para las especies de formiato y metoxi en la Figura 2.12. Este análisis confirma además que los sitios Pd o Pd-Ga son responsables de la adsorción de especies formiatos y que su naturaleza monometálica o bimetálica define la magnitud de la velocidad de reacción hacia la formación de metanol. La formación de CO puede seguirse observando en el pico correspondiente a CO en fase gaseosa que aparece a  $2142\text{ cm}^{-1}$ . Como en el caso del metanol, la formación de CO en la celda DRIFTS también siguió las mismas tendencias observadas en el reactor de lecho fijo (Figura 2.2). Independientemente de la fase (mono o bi-) metálica presente en la superficie, los catalizadores con una alta concentración de CO adsorbido en las condiciones de reacción (Pd, Pd/Ga (4.0) y Pd/Ga(1.0)) también presentaron una alta velocidad de formación de CO. Este resultado evidencia que las fases Pd y Pd-Ga bimetálicas son activas para la reacción r-WGS. Como los sitios metálicos de Pd son activos para las reacciones deseadas y no deseadas, el recubrimiento del paladio metálico de la superficie con óxido de Ga como en los catalizadores de Pd/Ga(0.2), Pd/Ga(0.5) y Pd/Ga(2.0) produce una disminución de las velocidades de formación de metanol y CO en comparación con las de las fases más puras de Pd o Pd-Ga (Figura 2.2).



**Figura 2.13** Resultados in situ DRIFTS para la adsorción de CO. Condiciones de reacción: T = 240 °C, P = 400 kPa, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3.

En resumen, la combinación de una variedad de técnicas de caracterización y pruebas de reactividad nos permitió describir la superficie de los catalizadores de Pd y Pd-Ga (representado esquemáticamente en la Figura 2.14) y nos ayudó a dilucidar la naturaleza de los sitios más activos para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol. En los catalizadores Pd/Ga(4.0) y Pd/Ga(2.0) se identificaron fases monometálicas de Pd junto con una fase Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que cubre los sitios de Pd

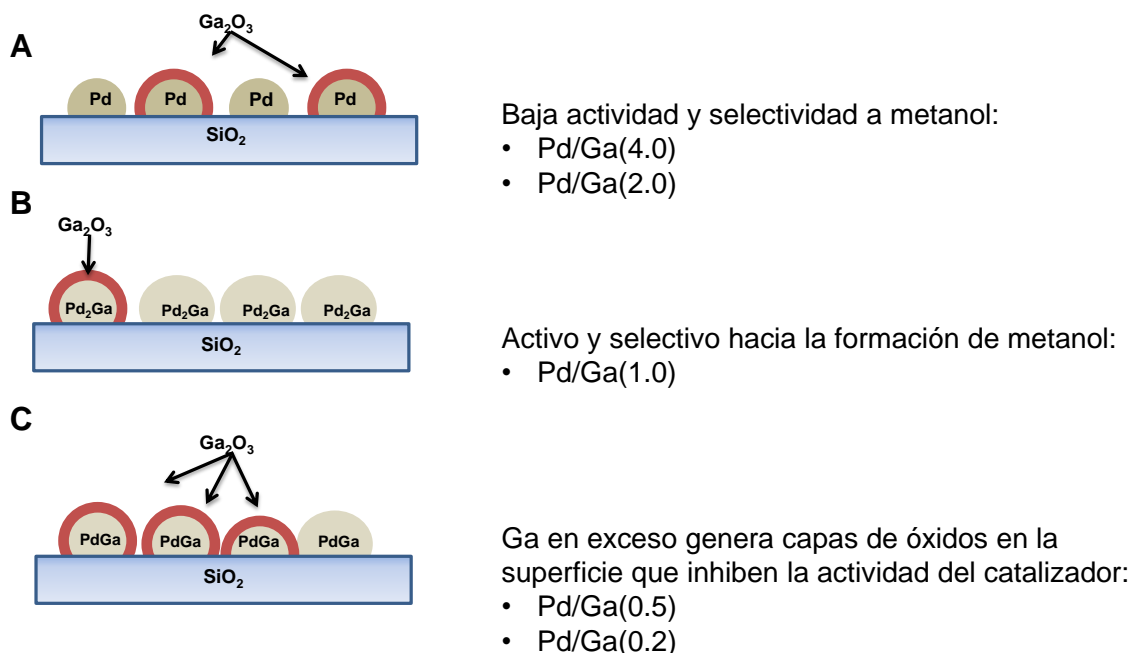


disminuyendo su accesibilidad. Operando-DRIFTS (Figura 2.12) confirmó que el sitio activo responsable de la formación de metanol es Pd, que adsorbía las especies de formiato bidentado, intermediario en la formación de metanol a través de especies metoxi. Este resultado indicó que para muestras de catalizador con  $\text{Pd/Ga} > 2$ , la función del Ga en su forma oxidada es inhibir la actividad del catalizador cubriendo los sitios activos. Además, no se evidenció un efecto sinérgico entre Pd y  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (Figura 2.14A).

Para los catalizadores Pd/Ga(1.0), Pd/Ga(0.5) y Pd/Ga(0.2), se formaron fases intermetálicas Pd-Ga. Este hecho fue verificado por XPS y por análisis in situ DRIFTS que muestran la presencia de una fase intermetálica de Pd-Ga en condiciones de reacción. A medida que aumentaba el contenido de Ga (relaciones Pd/Ga más bajas), es evidente una mayor cantidad de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  superficial que causa una disminución en la concentración de sitios metálicos superficiales. Es importante destacar que todos los catalizadores promovidos mostraron la presencia de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  en la superficie, pero solo cuando se logró una fase intermetálica se observó un aumento significativo en la actividad hacia la formación de metanol. Este hallazgo también fue consistente con informes anteriores y al mismo tiempo confirma que el aumento de actividad no se debe a una sinergia entre el Pd y el  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . [28, 29, 70]. Otras observaciones de operando-DRIFTS (Figura 2.12) indicaron la presencia de especies de formiato adsorbidas que se hidrogenan más rápidamente en una superficie catalítica dominada por fases intermetálicas de Pd-Ga. Esto sugiere que la mejora catalítica de las muestras Pd/Ga(1.0), Pd/Ga(0.5) y Pd/Ga(0.2) se debe a cambios en la naturaleza de los sitios expuestos como resultado de la formación de una fase

intermetálica Pd-Ga en superficie. Se encontró que esta fase intermetálica favorece la velocidad de hidrogenación de b-HCOO, una reacción intermedia en el mecanismo de formación de metanol. Además, la Figura 2.2 muestra que al aumentar la cantidad de Ga disminuye la conversión de CO<sub>2</sub>, excepto en el caso de Pd/Ga(1.0). Esto indica que Ga en exceso probablemente forma capas de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las partículas de Pd inhibiendo su actividad catalítica. En el caso de Pd/Ga(1.0), la superficie del catalizador estuvo dominada por la presencia de una fase intermetálica Pd<sub>2</sub>Ga con una composición óptima de Ga, lo que resultó en catalizadores con la mayor actividad hacia la formación de metanol. A su vez, esto también prueba que un bajo contenido de fase oxidada de Ga es favorable para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> (Figura 2.14B). El análisis anterior también nos permite postular que una disminución en la reactividad de los catalizadores bimetálicos se debió al recubrimiento de los sitios Pd-Ga con una fase de Ga oxidada (Figura 2.14C).

También es importante tener en cuenta que existe una correlación entre los sitios de superficie metálica (prueba de adsorción de CO) y el aumento en la producción de CO que indica que ambas fases, monometálicas y bimetálicas de Pd, son activas hacia la formación de CO. Sin embargo, los sitios monometálicos de Pd no favorecen la hidrogenación de formiato a especies metoxi, lo que los hace más selectivos hacia la formación de CO.



**Figura 2.14** Representación gráfica de la superficie de los catalizadores durante la reacción.



## 2.4 Conclusiones

Los resultados de esta investigación demuestran que la naturaleza del sitio activo de paladio influye en la velocidad de formación hacia el metanol y no se encontraron evidencias que demuestren un efecto sinérgico entre Pd y  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Se observó un aumento significativo en la velocidad de formación de metanol y selectividad (hasta 66%) después de la promoción de Pd con Ga en comparación con el catalizador de Pd no promovido soportado en  $\text{SiO}_2$ . Esto se evidenció para relaciones molares de Pd/Ga definidas. Sin embargo, los catalizadores con un contenido de Ga relativamente bajo mostraron un rendimiento catalítico similar al catalizador de Pd. Demostramos mediante una combinación de técnicas que incluyen difracción de rayos X, TEM-EDS, CO-DRIFTS, XPS y Operando-DRIFTS,

la presencia de fases bimetálicas Pd-Ga en los catalizadores más activos y selectivos hacia la formación de metanol. La velocidad de formación de CO fue menos sensible a la promoción de Pd con Ga en comparación con la velocidad de formación de metanol, lo que demuestra que el promotor de Ga influye de manera diferente en la formación de CO y metanol. Operando-DRIFTS mostró que los sitios metálicos Pd o Pd-Ga eran responsables de la actividad catalítica hacia el metanol a través de la hidrogenación de formiato (HCOO) a especies metoxi (CH<sub>3</sub>O). En este análisis, se observó una mayor reactividad de las especies de formiato bidentado en superficie para los catalizadores donde se identificaron fases bimetálicas. Estas propiedades superficiales evidenciaron la naturaleza diferente de los sitios activos y sus mayores velocidades de hidrogenación a metanol con respecto a los catalizadores que presentan una fase monometálica de Pd. Los sitios Pd y Pd-Ga son igualmente activos para la formación de CO. Los catalizadores con una alta carga de Ga en forma oxidada sufrieron el bloqueo de los sitios metálicos activos, lo que disminuyó la actividad catalítica, como lo demuestra la ausencia de formiatos superficiales en estos catalizadores.

## Conclusiones Generales

En la primera etapa de este proyecto, se estudió la influencia de los promotores Ga y zinc en la actividad y selectividad hacia la formación de metanol de los catalizadores de Pd para la hidrogenación de CO<sub>2</sub>. A través del método de impregnación húmeda incipiente en presencia de trietanolamina se sintetizaron tres catalizadores basados en Pd, con tamaños de partículas similares y fases diferentes (monometálicos y bimetálicos). Los resultados revelan que la promoción con Ga y Zn favorecen la actividad hacia la formación de metanol en 1 orden de magnitud con respecto al catalizador de Pd no promovido. Aplicando una combinación de técnicas experimentales (XRD, Ads CO-IR, XPS) se definieron fases bimetálicas PdZn y Pd<sub>2</sub>Ga en la superficie de los catalizadores con mayor actividad hacia la formación de metanol a partir de la hidrogenación de CO<sub>2</sub>. Aunque se evidencian las fases bimetálicas en la superficie de estos catalizadores más activos no es suficiente para emitir conclusiones definitivas ya que en los mismos coexisten las formas oxidadas de sus promotores que podrían también aportar algún efecto en la reacción de interés, según criterios anteriores. Los resultados de esta primera etapa tributan y dan cumplimiento a dos de los objetivos específicos de este trabajo: Sintetizar y caracterizar catalizadores de Pd, Pd-Zn y Pd-Ga soportados en SiO<sub>2</sub> mediante un método que permita controlar los tamaños de las partículas y composición bimetálica, además, diseñar un análisis estructural adecuado de los catalizadores sintetizados que permita definir sus fases superficiales antes y durante la reacción de interés.

El estudio sobre catalizadores Pd/Ga mostró que los más activos y selectivos hacia la formación de metanol son los promovidos con una razón molar Pd/Ga de 0.5 y 1.0, con 1 y 2 órdenes de magnitud mayor respectivamente que el Pd no promovido. Se evidenció la presencia de fases bimetálicas en los catalizadores más activos y selectivos hacia la formación de metanol. Sin embargo en los mismos también se observó la presencia de óxido de galio cuyo rol es inhibir la reactividad de los catalizadores producto a la encapsulación del sitio metálico de Pd. Quedó definido por técnicas Operando-DRIFTS que los sitios activos que favorecen la reactividad de la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol son los basados en Pd. Se concluye que el papel del paladio se define a través de la formación y adsorción de formiatos bidentados, intermediarios dentro del mecanismo de reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol los cuales son hidrogenados para formar metoxilo. Se evidenció que en el caso de los sitios con fase bimetálica en superficie, Pd/Ga(0.5) y Pd/Ga(1.0), la hidrogenación del formiato es mucho más rápida que en el caso de los catalizadores monometálicos (razón molar Pd/Ga = 4.0), influyendo así en la velocidad neta hacia la formación de metanol. En esta segunda etapa investigativa se evidencia que la principal causa del aumento de actividad catalítica es la variación en la densidad electrónica de la fase intermetálica y no la presencia de la fase oxidada del promotor. Se evidenció a través de técnicas IR de adsorción de CO que un exceso de Ga genera fases oxidadas que cubren los sitios metálicos de Pd afectando su actividad como en el caso de los catalizadores Pd/Ga(0.2) y Pd/Ga(2.0), los cuales no evidencian formiato adsorbido.

Los resultados de este trabajo aportaron al conocimiento del rol de los promotores de Ga y Zn en los catalizadores basados en Pd para la formación de metanol a partir de la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ . Este aporte es una contribución a la comprensión de los sistemas catalíticos bimetálicos en la reacción de síntesis de metanol, ya que, esto también podría ser aplicable a otras combinaciones de metal-promotor y ayudará en el diseño de nuevos catalizadores.



## Alcance del Proyecto Doctoral

El desarrollo de este proyecto de investigación permitió la redacción de varios manuscritos. Algunos ya fueron publicados en revistas ISI de corriente principal y otros se encuentran actualmente en proceso de publicación:

- Publicaciones cuyos resultados tributan a la tesis presentada.
  - ✓ Insights into the role of Zn and Ga in the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over Pd (international journal of hydrogen energy 44(2019)16526).
  - ✓ The nature of the active sites of Pd-Ga catalysts in the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol (enviada a Journal of Catalysis).
- Colaboraciones en otros resultados vinculados al proyecto.
  - ✓ Catalytic consequences of Ga promotion on Cu for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol (Catalysis Science & Technology, 7 (2017) 3375).
  - ✓ CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol with Ga- and Zn-doped mesoporous Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by the continuous aerosol-assisted sol-gel process (en proceso de redacción).

Además, se realizaron presentaciones de los resultados de la investigación en congresos científicos nacionales e internacionales más relevantes del área, poniendo en evidencia la calidad de la investigación desarrollada en esta tesis y del Programa de Doctorado de Ciencias de la Ingeniería con mención en Ingeniería Química:



- Consecuencias Catalíticas de la Adición de Galio en la Síntesis de Metanol Sobre Catalizadores de Cobre, IX Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción, Chillan, Chile, 2016.
- The Influence of Cu Cluster Size on the Selectivity of CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol over Cu/ZnO Catalysts, The 16th international Congress on Catalysis, Beijing, China, 2016.
- Rol de los Compuestos Intermetálicos Pd-Ga Y Pd-Zn en la Hidrogenación de CO<sub>2</sub> a Metanol, XXVI Congreso Ibero-Americano de Catálisis, Coimbra, Portugal, 2018.
- Rol de los Compuestos Intermetálicos Pd-Ga Y Pd-Zn en la Hidrogenación de CO<sub>2</sub> a Metanol, X Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción, Linares, Chile, 2018.
- Insight on the Ga promotion on Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts in the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol, 26th biennial North American Meeting of the North American Catalysis Society, Chicago, Estados Unidos de América, 2019.
- The nature of the active sites in the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over Pd-Ga catalysts, 17th International Congress On Catalysis, California, Estados Unidos de América, 2020 (Aceptado).

Adicionalmente, el desarrollo de este proyecto fomentó el intercambio con centros de investigación como el Laboratorio Central de Ciencia de Superficies, Universidad Industrial de Santander, Colombia y el Departamento de Ingeniería Química y del Petróleo, Universidad de Kansas, Lawrence, EE. UU, altamente capacitados en el área de Catálisis Heterogénea, lo que brindará las herramientas

necesarias para fortalecer el trabajo de investigación en el laboratorio CarboCat. Con todo lo expuesto anteriormente, se puede resumir que el desarrollo de esta tesis doctoral aportó al conocimiento de la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  a metanol, brindando alternativas para el aprovechamiento más eficiente de los recursos renovables y generando nuevas fuentes de materias primas para determinados procesos.



## Referencias

- [1] Smith WN, Grant BB, Desjardins RL, Kroeber R, Li C, Qian B, et al. Assessing the effects of climate change on crop production and GHG emissions in Canada. *Agr Ecosyst Environ.* 2013;179:139-50.
- [2] Wei C, Wang M, Fu Q, Dai C, Huang R, Bao Q. Temporal characteristics of greenhouse gases (CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>) in the megacity Shanghai, China: Association with air pollutants and meteorological conditions. *Atmospheric Research.* 2019:104759.
- [3] Jackson RB, Le Quéré C, Andrew RM, Canadell JG, Korsbakken JI, Liu Z, et al. Global energy growth is outpacing decarbonization. *Environmental Research Letters.* 2018;13:120401.
- [4] Peters M, Köhler B, Kuckshinrichs W, Leitner W, Markewitz P, Müller TE. Chemical Technologies for Exploiting and Recycling Carbon Dioxide into the Value Chain. *ChemSusChem.* 2011;4:1216-40.
- [5] Centi G, Quadrelli EA, Perathoner S. Catalysis for CO<sub>2</sub> conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries. *Energy & Environmental Science.* 2013;6:1711-31.
- [6] Billig E, Decker M, Benzinger W, Ketelsen F, Pfeifer P, Peters R, et al. Non-fossil CO<sub>2</sub> recycling—The technical potential for the present and future utilization for fuels in Germany. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization.* 2019;30:130-41.
- [7] Olah GA. *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy.* Angewandte Chemie International Edition. 2005;44:2636-9.
- [8] Waugh KC. Methanol Synthesis. *Catal Today.* 1992;15:51-75.
- [9] Bowker M, Hadden RA, Houghton H, Hyland JNK, Waugh KC. The mechanism of methanol synthesis on copper/zinc oxide/alumina catalysts. *J Catal.* 1988;109:263-73.
- [10] Chinchin GC, Denny PJ, Parker DG, Spencer MS, Whan DA. Mechanism of methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/CO/H<sub>2</sub> mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts: use of <sup>14</sup>C-labelled reactants. *Applied Catalysis.* 1987;30:333-8.
- [11] Bart JCJ, Sneed RPA. Copper-zinc oxide-alumina methanol catalysts revisited. *Catal Today.* 1987;2:1-124.
- [12] Dalena F, Senatore A, Marino A, Gordano A, Basile M, Basile A. Chapter 1 - Methanol Production and Applications: An Overview. In: Basile A, Dalena F, editors. *Methanol: Elsevier;* 2018. p. 3-28.
- [13] Sun JT, Metcalfe IS, Sahibzada M. Deactivation of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Methanol Synthesis Catalyst by Sintering. *Ind Eng Chem Res.* 1999;38:3868-72.
- [14] Medina JC, Figueroa M, Manrique R, Rodriguez Pereira J, Srinivasan PD, Bravo-Suarez JJ, et al. Catalytic consequences of Ga promotion on Cu for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Catalysis Science & Technology.* 2017;7:3375-87.
- [15] Baltes C, Vukojević S, Schüth F. Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol synthesis. *J Catal.* 2008;258:334-44.
- [16] Liu X-M, Lu GQ, Yan Z-F, Beltramini J. Recent Advances in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO<sub>2</sub>. *Ind Eng Chem Res.* 2003;42:6518-30.

- [17] Kirillov VL, Ryndin YA. Methanol synthesis on palladium nanoparticles: Size effect. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 1996;59:351-7.
- [18] Fan L, Fujimoto K. Promotive SMSI Effect for Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol on a Pd/CeO<sub>2</sub> Catalyst. *J Catal*. 1994;150:217-20.
- [19] Fan L, Fujimoto K. Reaction Mechanism of Methanol Synthesis from Carbon Dioxide and Hydrogen on Ceria-Supported Palladium Catalysts with SMSI Effect. *J Catal*. 1997;172:238-42.
- [20] Wang G, Mao D, Guo X, Yu J. Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation over CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>-MxO<sub>y</sub> catalysts (M=Cr, Mo and W). *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44:4197-207.
- [21] Fujitani T, Saito M, Kanai Y, Watanabe T, Nakamura J, Uchijima T. Development of an active Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported palladium catalyst for the synthesis of methanol from carbon dioxide and hydrogen. *Applied Catalysis A: General*. 1995;125:L199-L202.
- [22] Bonivardi AL, Chiavassa DL, Querini CA, Baltanás MA. Enhancement of the catalytic performance to methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> by gallium addition to palladium/silica catalysts. In: Corma A, Melo FV, Mendioroz S, Fierro JLG, editors. *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier; 2000. p. 3747-52.
- [23] Chiavassa DL, Collins SE, Bonivardi AL, Baltanás MA. Methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> using Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pd/silica catalysts: Kinetic modeling. *Chemical Engineering Journal*. 2009;150:204-12.
- [24] Iwasa N, Suzuki H, Terashita M, Arai M, Takezawa N. Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub> Under Atmospheric Pressure over Supported Pd Catalysts. *Catalysis Letters*. 2004;96:75-8.
- [25] Manrique R, Jiménez R, Rodríguez-Pereira J, Baldovino-Medrano VG, Karelovic A. Insights into the role of Zn and Ga in the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over Pd. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019.
- [26] Burch R, Chappell RJ, Golunski SE. Synergy between copper and zinc oxide during methanol synthesis. Transfer of activating species. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1989;85:3569-78.
- [27] Snider JL, Streibel V, Hubert MA, Choksi TS, Valle E, Upham DC, et al. Revealing the Synergy between Oxide and Alloy Phases on the Performance of Bimetallic In-Pd Catalysts for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol. *Acs Catal*. 2019;9:3399-412.
- [28] Fiordaliso EM, Sharafutdinov I, Carvalho HWP, Grunwaldt JD, Hansen TW, Chorkendorff I, et al. Intermetallic GaPd<sub>2</sub> Nanoparticles on SiO<sub>2</sub> for Low-Pressure CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol: Catalytic Performance and In Situ Characterization. *Acs Catal*. 2015;5:5827-36.
- [29] Ota A, Kunkes EL, Kasatkin I, Groppo E, Ferri D, Poceiro B, et al. Comparative study of hydrotalcite-derived supported Pd<sub>2</sub>Ga and PdZn intermetallic nanoparticles as methanol synthesis and methanol steam reforming catalysts. *J Catal*. 2012;293:27-38.
- [30] Bahruji H, Esquius JR, Bowker M, Hutchings G, Armstrong RD, Jones W. Solvent Free Synthesis of PdZn/TiO<sub>2</sub> Catalysts for the Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol. *Topics in Catalysis*. 2018;61:144-53.

- [31] Ojelade OA, Zaman SF, Daous MA, Al-Zahrani AA, Malik AS, Driss H, et al. Optimizing Pd:Zn molar ratio in PdZn/CeO<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Applied Catalysis A: General*. 2019;584:117185.
- [32] Karelavic A, Galdames G, Medina JC, Yévenes C, Barra Y, Jiménez R. Mechanism and structure sensitivity of methanol synthesis from CO<sub>2</sub> over SiO<sub>2</sub>-supported Cu nanoparticles. *J Catal*. 2019;369:415-26.
- [33] Liu L, Fan F, Bai M, Xue F, Ma X, Jiang Z, et al. Mechanistic study of methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation on Rh-doped Cu(111) surfaces. *Molecular Catalysis*. 2019;466:26-36.
- [34] Saputro AG, Putra RID, Maulana AL, Karami MU, Pradana MR, Agusta MK, et al. Theoretical study of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol on isolated small Pdx clusters. *Journal of Energy Chemistry*. 2019;35:79-87.
- [35] Methanol Synthesis. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. p. 2920-49.
- [36] Liu XM, Lu GQ, Yan ZF, Beltramini J. Recent advances in catalysts for methanol synthesis via hydrogenation of CO and CO<sub>2</sub>. *Ind Eng Chem Res*. 2003;42:6518-30.
- [37] Collins SE, Delgado JJ, Mira C, Calvino JJ, Bernal S, Chiavassa DL, et al. The role of Pd-Ga bimetallic particles in the bifunctional mechanism of selective methanol synthesis via CO<sub>2</sub> hydrogenation on a Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *J Catal*. 2012;292:90-8.
- [38] Clarke JKA. Selectivity in catalysis by alloys. *Chemical Reviews*. 1975;75:291-305.
- [39] Soled SL, Malek A, Miseo S, Baumgartner J, Kliewer C, Afeworki M, et al. Supported Metal Catalysts: Some Interesting New Leads In An Old Field. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2006;162:103-10.
- [40] Ali SH, Goodwin JG. Analysis of Sequential Reactions in Bifunctional Catalyst Systems Using Isotopic Transient Kinetics: Methanol Synthesis on Pd/SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J Catal*. 1997;171:333-8.
- [41] Tew MW, Emerich H, van Bokhoven JA. Formation and Characterization of PdZn Alloy: A Very Selective Catalyst for Alkyne Semihydrogenation. *J Phys Chem C*. 2011;115:8457-65.
- [42] Anderson JR. *Structure of metallic catalysts*. London; New York: Academic Press; 1975.
- [43] Osinga TJ, Linsen BG, van Beek WP. The determination of the specific copper surface area in catalysts. *J Catal*. 1967;7:277-9.
- [44] Benson JE, Hwang HS, Boudart M. Hydrogen-oxygen titration method for the measurement of supported palladium surface areas. *J Catal*. 1973;30:146-53.
- [45] Leofanti G, Tozzola G, Padovan M, Petrini G, Bordiga S, Zecchina A. Catalyst characterization: characterization techniques. *Catal Today*. 1997;34:307-27.
- [46] Characterization of Solid Catalysts: Sections 3.1.4 – 3.2.2. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. p. 582-689.
- [47] Grazulis S, Chateigner D, Downs RT, Yokochi AF, Quiros M, Lutterotti L, et al. Crystallography Open Database - an open-access collection of crystal structures. *Journal of applied crystallography*. 2009;42:726-9.
- [48] Patterson AL. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review*. 1939;56:978-82.

- [49] Venezia AM. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization. *Catal Today*. 2003;77:359-70.
- [50] Scott SL. *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction, Third, Completely Revised and Enlarged Edition* By J. W. Niemantsverdriet (Eindhoven University of Technology, The Netherlands). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim. 2007. xviii + 326 pp. \$135. ISBN 978-3-527-31651-9. *Journal of the American Chemical Society*. 2008;130:383-.
- [51] Vannice MA. *Kinetics of catalytic reactions*. New York: Springer; 2005.
- [52] Krishnamoorthy S, Li A, Iglesia E. Pathways for CO<sub>2</sub> Formation and Conversion During Fischer–Tropsch Synthesis on Iron-Based Catalysts. *Catalysis Letters*. 2002;80:77-86.
- [53] van den Berg R, Prieto G, Korpershoek G, van der Wal LI, van Bunningen AJ, Lægsgaard-Jørgensen S, et al. Structure sensitivity of Cu and CuZn catalysts relevant to industrial methanol synthesis. *Nature Communications*. 2016;7:13057.
- [54] Kovnir K, Armbrüster M, Teschner D, Venkov TV, Szentmiklósi L, Jentoft FC, et al. In situ surface characterization of the intermetallic compound PdGa – A highly selective hydrogenation catalyst. *Surface Science*. 2009;603:1784-92.
- [55] Iwasa N, Masuda S, Ogawa N, Takezawa N. Steam reforming of methanol over Pd/ZnO: Effect of the formation of PdZn alloys upon the reaction. *Applied Catalysis A: General*. 1995;125:145-57.
- [56] Lee D, Lee J-Y, Lee JS. Effects of Palladium Particle Size in Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol over Pd/ZnO Catalysts 2004.
- [57] Kim C-H, Lee JS, Trimm DL. The Preparation and Characterisation of Pd–ZnO Catalysts for Methanol Synthesis. *Topics in Catalysis*. 2003;22:319-24.
- [58] Rameshan C, Stadlmayr W, Penner S, Lorenz H, Mayr L, Hävecker M, et al. In situ XPS study of methanol reforming on PdGa near-surface intermetallic phases. *J Catal*. 2012;290:126-37.
- [59] Haghofer A, Föttinger K, Girgsdies F, Teschner D, Knop-Gericke A, Schlögl R, et al. In situ study of the formation and stability of supported Pd<sub>2</sub>Ga methanol steam reforming catalysts. *J Catal*. 2012;286:13-21.
- [60] Schön G. Auger and direct electron spectra in X-ray photoelectron studies of zinc, zinc oxide, gallium and gallium oxide. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1973;2:75-86.
- [61] Osswald J, Kovnir K, Armbrüster M, Giedigkeit R, Jentoft RE, Wild U, et al. Palladium–gallium intermetallic compounds for the selective hydrogenation of acetylene: Part II: Surface characterization and catalytic performance. *J Catal*. 2008;258:219-27.
- [62] Semagina N, Grasemann M, Xanthopoulos N, Renken A, Kiwi-Minsker L. Structured catalyst of Pd/ZnO on sintered metal fibers for 2-methyl-3-butyn-2-ol selective hydrogenation. *J Catal*. 2007;251:213-22.
- [63] Biesinger MC, Lau LWM, Gerson AR, Smart RSC. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*. 2010;257:887-98.
- [64] Sheppard N, De La Cruz C. The reliability of vibrational spectroscopy as a means of identification of the structures of chemisorbed species on metal surfaces: the cases of CO, NO and C<sub>2</sub> hydrocarbon surface species. *Catal Today*. 2001;70:3-13.

- [65] Collins SE, Baltanás MA, Bonivardi AL. Heats of adsorption and activation energies of surface processes measured by infrared spectroscopy. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2008;281:73-8.
- [66] Conant T, Karim AM, Lebarbier V, Wang Y, Girgsdies F, Schlögl R, et al. Stability of bimetallic Pd–Zn catalysts for the steam reforming of methanol. *J Catal*. 2008;257:64-70.
- [67] Jbir I, Couble J, Khaddar-Zine S, Ksibi Z, Meunier F, Bianchi D. Individual Heat of Adsorption of Adsorbed CO Species on Palladium and Pd–Sn Nanoparticles Supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Using Temperature-Programmed Adsorption Equilibrium Methods. *Acs Catal*. 2016;6:2545-58.
- [68] Manrique R, Jiménez R, Rodríguez-Pereira J, Baldovino-Medrano VG, Karelovic A. Insights into the role of Zn and Ga in the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over Pd. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44:16526-36.
- [69] Ladera R, Pérez-Alonso FJ, González-Carballo JM, Ojeda M, Rojas S, Fierro JLG. Catalytic valorization of CO<sub>2</sub> via methanol synthesis with Ga-promoted Cu–ZnO–ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013;142-143:241-8.
- [70] Föttinger K, Rupprechter G. In Situ Spectroscopy of Complex Surface Reactions on Supported Pd–Zn, Pd–Ga, and Pd(Pt)–Cu Nanoparticles. *Accounts of Chemical Research*. 2014;47:3071-9.
- [71] Zorn K, Giorgio S, Halwax E, Henry CR, Grönbeck H, Rupprechter G. CO Oxidation on Technological Pd–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: Oxidation State and Activity. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115:1103-11.
- [72] Wowsnick G, Teschner D, Kasatkin I, Girgsdies F, Armbrüster M, Zhang A, et al. Surface dynamics of the intermetallic catalyst Pd<sub>2</sub>Ga, Part I – Structural stability in UHV and different gas atmospheres. *J Catal*. 2014;309:209-20.
- [73] Jiang X, Wang X, Nie X, Koizumi N, Guo X, Song C. CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol on Pd-Cu bimetallic catalysts: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio dependence and surface species. *Catal Today*. 2018;316:62-70.
- [74] Cabilla GC, Bonivardi AL, Baltanás MA. Infrared study of the adsorption of formic acid on clean and Ca-promoted Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2003;255:181-95.
- [75] Nakamura J, Choi Y, Fujitani T. On the Issue of the Active Site and the Role of ZnO in Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalysts. *Topics in Catalysis*. 2003;22:277-85.

## Apéndice A. Información suplementaria Parte1

### Estudio sobre el rol de Zn y Ga en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol sobre Pd

#### S1.1 Limitaciones de transferencia de masa y calor

Para obtener velocidades de reacción significativas, estas deben medirse en ausencia de limitaciones de transporte de masa o gradientes de temperatura. Existen métodos experimentales y teóricos para estudiar la magnitud de los procesos de transporte en reactores de lecho fijo y verificar si las tasas medidas están controladas cinéticamente. En este trabajo, las ecuaciones propuestas por Vannice [1] se utilizaron para este propósito.

##### S1.1.1 Gradientes de temperatura intrapartícula.

Para corroborar la ausencia de gradientes térmicos durante las pruebas catalíticas, se evaluó el criterio de Mears para determinar la condición límite en la que se obtendría el valor más alto en la expresión:

$$\frac{|\Delta H| r R_p^2}{\lambda T_s} < \frac{0.75 T_s R}{E_t} \quad (S1.1)$$

Esta condición se analizó para la prueba catalítica sobre el catalizador Pd/Zn(1.0), que tiene el TOF más alta para la síntesis de metanol a 280 °C y 8 bar.

$$|\Delta H| = 49100 \text{ J/mol}$$



$$r = \frac{0.04 \mu\text{mol}}{\text{s} * g_{\text{cat}}} = \frac{0.06 \text{ mol}}{\text{s} * m_{\text{cat}}^3} \left( \text{density SiO}_2 = 2500 \frac{\text{Kg}}{m^3}, \text{Bed porosity} = 0.448 \right)$$

$$R_p = 150 \mu\text{m}$$

$$\lambda = 1.3 \frac{W}{K * m}$$

$$T_s = 280^\circ\text{C}$$

$$R = 8.314 \frac{J}{\text{mol} * K}$$

$$E_t = 57000 \frac{J}{\text{mol}}$$

Usando la ecuación S1.1 se verifica que se establece la desigualdad:

$$9.2 \times 10^{-8} < 6.1 \times 10^{-2}$$

Esto permite concluir que los gradientes de temperatura en este sistema se consideran insignificantes.

S1.1.2 Gradientes de concentración intrapartícula.

Para la transferencia de masa intrapartícula, se calcula el número adimensional de Weisz-Prater. Relaciona la velocidad de reacción con respecto a la difusión en los poros de las partículas. Si el número de Weisz-Prater es menor o igual a 0.3, las limitaciones internas de difusión pueden considerarse insignificantes:

$$\frac{r * R_p^2}{C_s * D_{eff}} \leq 0.3 \quad (\text{S1.2})$$

Además, a partir de los términos ya definidos aquí ( $C_s$  es la concentración de reactivo en la superficie del catalizador y  $D_{eff}$  es el coeficiente de difusión efectivo), para los experimentos de este trabajo. Los valores son:

$$r = 0,06 \frac{mol}{s * m_{cat}^3}$$

$$R_p = 150 \mu m$$

$$C_s = 44.1 \frac{mol}{m^3}$$

$$D_{eff} = 8,57 \times 10^{-6} \frac{m^2}{s}$$

En este caso, el número de Weisz-Prater es  $3.5 \times 10^{-6}$  que cumple con los criterios mencionados anteriormente.



### S1.2.3 Gradientes de concentración en la interfaz.

En el caso de gradientes entre la fase gaseosa y la superficie de partículas del catalizador, se ha definido un factor de efectividad ( $\psi$ ) que relaciona la velocidad de reacción medida con la velocidad de reacción sin limitaciones de difusión. El producto del factor de efectividad con el número Damköhler ( $Da_0$ ) (que relaciona la velocidad de reacción con la velocidad de transporte del fluido en la superficie del catalizador) se compone de cantidades observables:

$$\psi * Da_0 = \frac{r}{K_g * a * C_s} \tag{S1.3}$$

Donde  $k_g$  es el coeficiente de transferencia de masa entre el fluido y la superficie de las partículas de catalizador,  $a$  es la relación área/volumen de partículas de catalizador y  $C_s$  la concentración de reactivo en el fluido.

$$r = 0.06 \frac{\text{mol}}{\text{s} * \text{m}_{cat}^3}$$

$$K_g = 0.04 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$a = 20000 \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3}$$

$$C_s = 44.1 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

En consecuencia, el producto  $\psi * Da_0$  es igual a  $1.7 \times 10^{-6}$ , y  $\psi$  es aproximadamente 1, lo que significa que las limitaciones de la transferencia de masa externa son insignificantes.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se puede suponer que la reacción en estudio tuvo lugar en un régimen totalmente cinético.

## S1.2 Cálculo de la velocidad intrínseca para metanol y CO en la muestra de los tres catalizadores

S1.2.1 Dispersión de paladio en la superficie (%):

$$D_{\text{paladio}} = 6 \frac{(V_m/a_m)}{d_p} \tag{S1.4}$$

$a_m$ : Área ocupada por un solo átomo de paladio en la superficie cristalina ( $7,93 \text{ \AA}^2$  [2])

$V_m$ : Volumen ocupado por un solo átomo en el metal ( $14,7 \text{ \AA}^3$  [2])

$d_p$ : Diámetro medio de partícula en nm (calculado por TEM)

S1.2.2 La velocidad intrínseca de metanol y CO ( $\text{s}^{-1}$ ):

$$TOF = \frac{(V_p * PM)}{(D_{\text{paladio}} * C_m)} \quad (S1.5)$$

$V_p$ : Velocidad de producción de metanol o CO ( $\text{mol} / \text{s} * \text{g}_{\text{catalizador}}$ ).

$PM$ : Peso molecular del paladio (g/mol).

$C_m$ : Fracción de masa correspondiente al paladio dentro del catalizador.



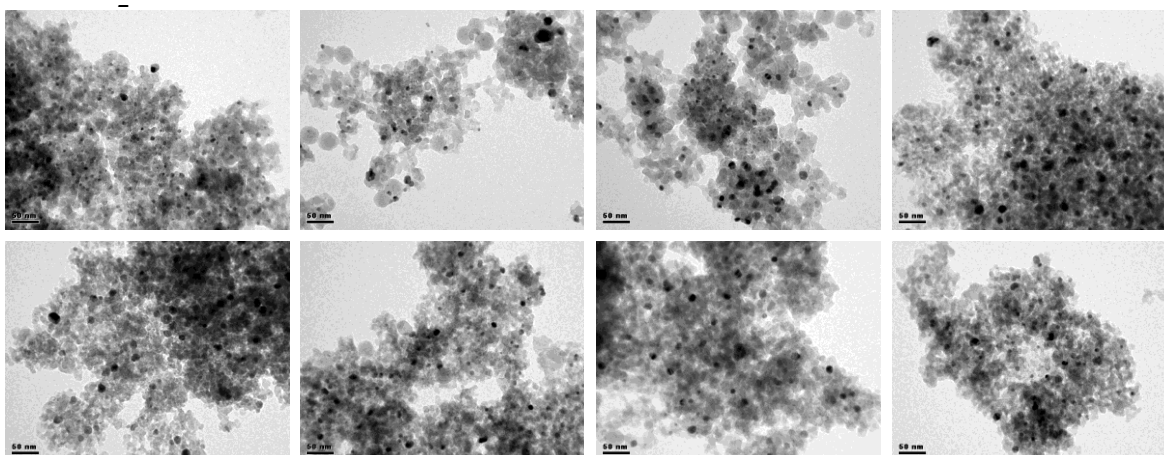
**Tabla S1.1** Modelo de competitivo de adsorción: esquema del mecanismo de reacción.

Pasos elementales de reacción	Intermediario, molécula, o proceso
<b>Sobre galio</b>	
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{O}^* \rightleftharpoons \text{CO}_3^*$	Carbonato
$\text{CO}_3^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{HCO}_2^* + \text{O}^*$	Formiato
$\text{HCO}_2^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_2^* + *$	Dióxido de metileno
$\text{H}_2\text{CO}_2^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_3\text{CO}^* + \text{O}^*$	Metoxilo
$\text{H}_3\text{CO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_3\text{COH}^* + *$	Metanol
$\text{H}_3\text{COH}^* \rightleftharpoons \text{H}_3\text{COH}(\text{g}) + *$	Desorción
$\text{O}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{HO}^* + *$	Hidroxilo
$\text{HO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^* + *$	Agua
$\text{H}_2\text{O}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + *$	Desorción
<b>Sobre Pd</b>	
$\text{H}_2 + 2\bullet \rightleftharpoons 2\text{H}\bullet$	Disociación
<b>Sobre Pd/galio</b>	
$\text{H}\bullet + * \rightleftharpoons \text{H}^* + \bullet$	Migración
<b>Sobre galio</b>	
$\text{HCO}_2^* \rightleftharpoons \text{HO}^* + \text{CO}(\text{g})$	Descomposición

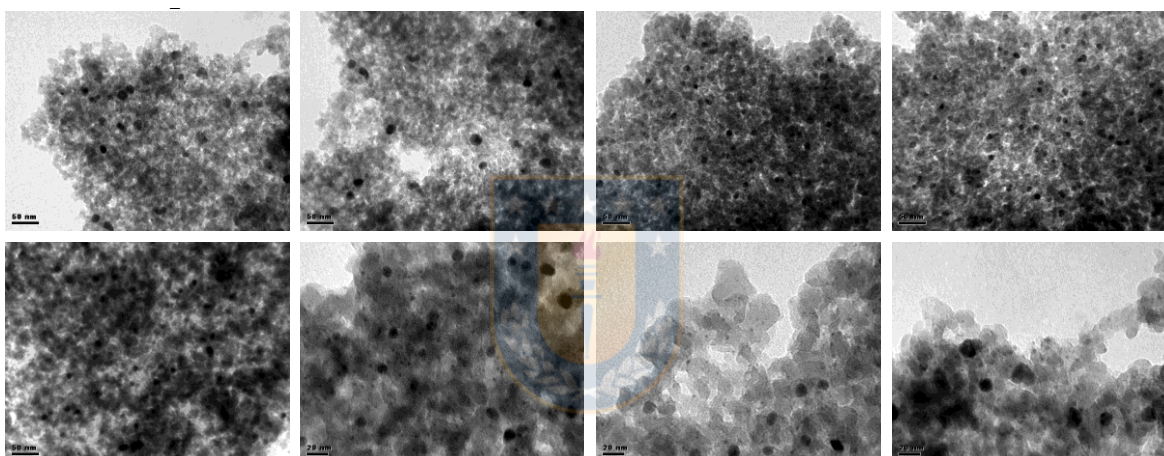
**Tabla S1.2** Mecanismo propuesto para la formación de metanol en clusters de Cu y Pd metálicos.

Pasos elementales de reacción	Intermediario, molécula, o proceso
$\text{H}_2 + 2^* \rightleftharpoons 2\text{H}^*$	Disociación
$\text{CO}_2(\text{g}) + * \rightleftharpoons \text{CO}_2^*$	Adsorción
$\text{CO}_2^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{HCOO}^* + *$	Formiato
$\text{HCOO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{HCOOH}^* + *$	Ácido fórmico
$\text{HCOOH}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2\text{COOH}^* + *$	Ácido carboxi acético
$\text{H}_2\text{COOH}^* + * \rightarrow \text{H}_2\text{CO}^* + \text{OH}^*$	Formaldehido
$\text{H}_2\text{CO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_3\text{CO}^* + *$	Metoxilo
$\text{H}_3\text{CO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_3\text{COH}^* + *$	Metanol
$\text{H}_3\text{COH}^* \rightarrow \text{H}_3\text{COH}(\text{g}) + *$	Desorción

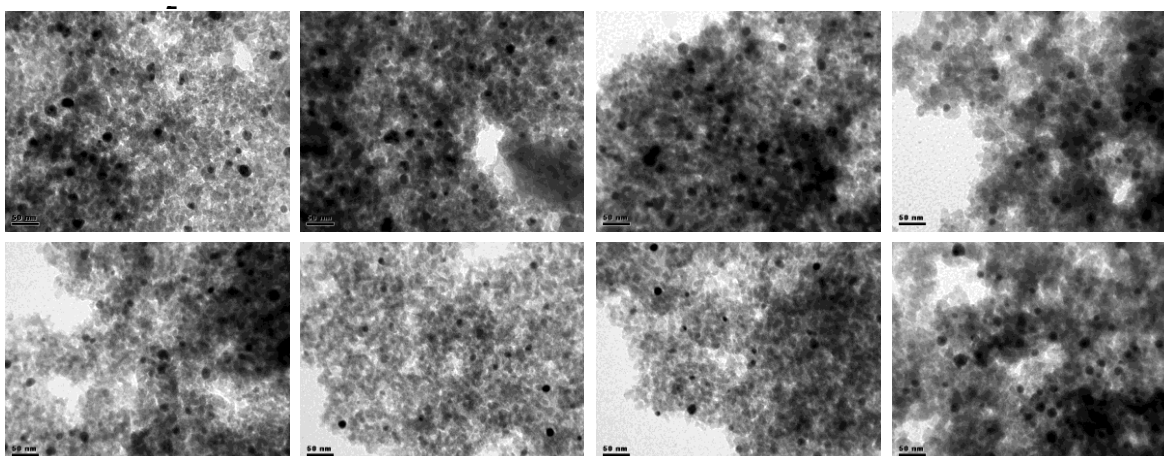
## Pd



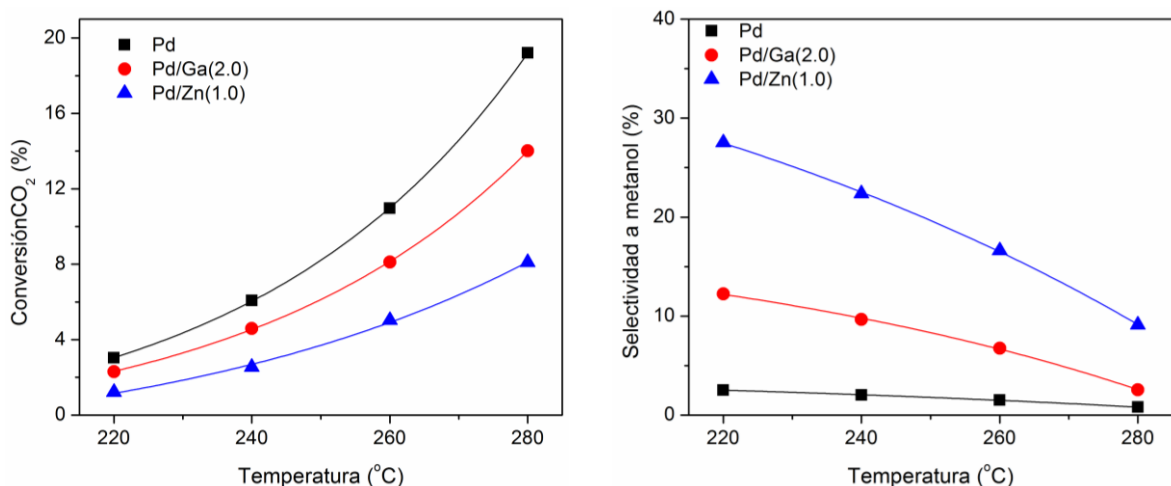
## Pd/Ga(2.0)



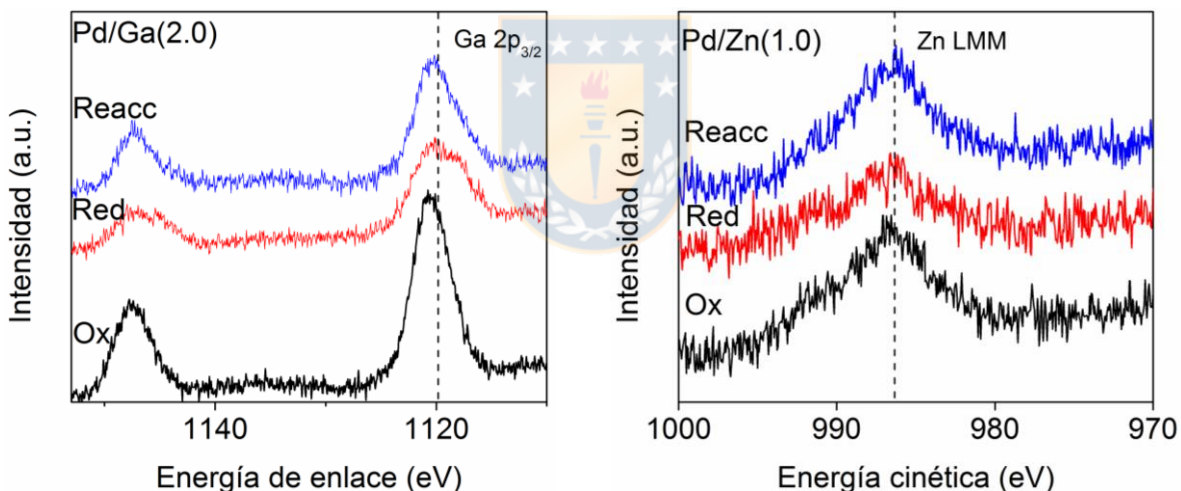
## Pd/Zn(1.0)



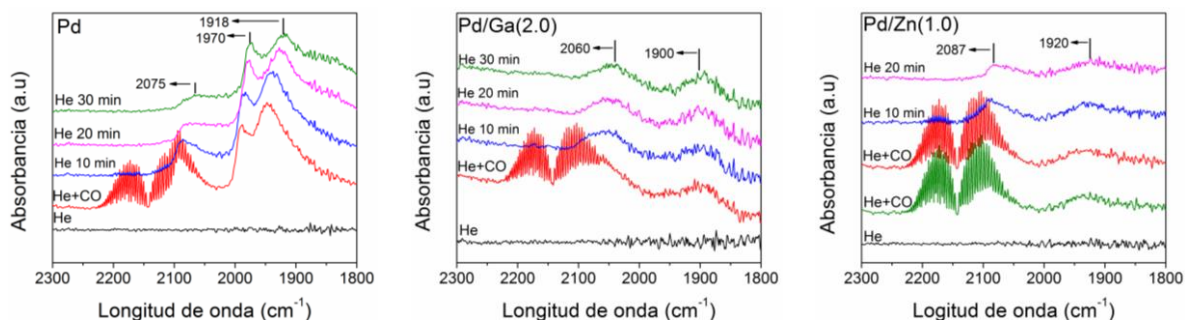
**Figura S1.1** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión para catalizadores de Pd, Pd/Ga(2.0), Pd/Zn(1.0).



**Figura S1.2** Conversión de CO<sub>2</sub> y selectividad a metanol en función de la temperatura en los catalizadores de Pd, Pd/Ga(2.0) y Pd/Zn(1.0). H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3, P = 800 kPa.



**Figura S1.3** Los espectros XPS asociados con las energías de enlace de los electrones Ga 2p<sub>3/2</sub> y las energías cinéticas de los electrones Auger Zn LMM en las muestras promovidas (Pd/Ga(2.0), Pd/Zn(1.0)) bajo diferentes atmósferas aplicadas (A) flujo de oxígeno (20 cm<sup>3</sup>/min) a 25 °C; (B) flujo de hidrógeno (50 cm<sup>3</sup>/min) a 500 °C; (C) emulación de las condiciones de reacción a 260 °C (40 cm<sup>3</sup>/min H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3).



**Figura S1.4** Resultados DRIFTS de CO adsorbido con respecto al tiempo a 20 °C. Los catalizadores se redujeron previamente a 300 °C.

## Referencias

- [1] Vannice MA. Kinetics of catalytic reactions. New York: Springer; 2005.
- [2] Characterization of Solid Catalysts: Sections 3.1.4 – 3.2.2. Handbook of Heterogeneous Catalysis. p. 582-689.





## Apéndice B. Información suplementaria Parte 2

### La Naturaleza de los sitios activos en los catalizadores de Pd-Ga para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol

#### S2.1 Limitaciones de transferencia de masa y calor

Para obtener velocidades de reacción significativas, estas deben medirse en ausencia de limitaciones de transporte de masa o gradientes de temperatura. Existen métodos experimentales y teóricos para estudiar la magnitud de los procesos de transporte en reactores de lecho fijo y verificar si las tasas medidas están controladas cinéticamente. En este trabajo, las ecuaciones propuestas por Vannice [1] se utilizaron para este propósito.

##### S2.1.1 Gradientes de temperatura intrapartícula.

Para corroborar la ausencia de gradientes térmicos durante las pruebas catalíticas, se evaluó el criterio de Mears para determinar la condición límite en la que se obtendría el valor más alto en la expresión:

$$\frac{|\Delta H| r R_p^2}{\lambda T_s} < \frac{0.75 T_s R}{E_t} \quad (S2.1)$$

Esta condición se analizó para la prueba catalítica sobre el catalizador Pd/Ga(1.0), que tiene el TOF más alta para la síntesis de metanol a 280 °C y 8 bar.

$$|\Delta H| = 49100 \text{ J/mol}$$

$$r = \frac{0.4 \mu\text{mol}}{\text{s} * g_{\text{cat}}} = \frac{0.6 \text{ mol}}{\text{s} * m_{\text{cat}}^3} \left( \text{density SiO}_2 = 2500 \frac{\text{Kg}}{m^3}, \text{Bed porosity} = 0.448 \right)$$

$$R_p = 150 \mu\text{m}$$

$$\lambda = 1.3 \frac{\text{W}}{\text{K} * \text{m}}$$

$$T_s = 280^\circ\text{C}$$

$$R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} * \text{K}}$$

$$E_t = 50000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Usando la ecuación S2.1 se verifica que se establece la desigualdad:

$$9.2 \times 10^{-8} < 6.1 \times 10^{-2}$$

Esto permite concluir que los gradientes de temperatura en este sistema se consideran insignificantes.

### S2.1.2 Gradientes de concentración intrapartícula.

Para la transferencia de masa intrapartícula, se calcula el número adimensional de Weisz-Prater. Relaciona la velocidad de reacción con respecto a la difusión en los poros de las partículas. Si el número de Weisz-Prater es menor o igual a 0.3, las limitaciones internas de difusión pueden considerarse insignificantes:

$$\frac{r * R_p^2}{C_s * D_{eff}} \leq 0.3 \quad (S2.2)$$

Además, a partir de los términos ya definidos aquí ( $C_s$  es la concentración de reactivo en la superficie del catalizador y  $D_{eff}$  es el coeficiente de difusión efectivo), para los experimentos de este trabajo. Los valores son:

$$r = 0,6 \frac{mol}{s * m^3_{cat}}$$

$$R_p = 150 \mu m$$

$$C_s = 44.1 \frac{mol}{m^3}$$

$$D_{eff} = 8,57 \times 10^{-6} \frac{m^2}{s}$$

En este caso, el número de Weisz-Prater es  $3.5 \times 10^{-6}$  que cumple con los criterios mencionados anteriormente.



### S2.1.3 Gradientes de concentración en la interfaz.

En el caso de gradientes entre la fase gaseosa y la superficie de partículas del catalizador, se ha definido un factor de efectividad ( $\psi$ ) que relaciona la velocidad de reacción medida con la velocidad de reacción sin limitaciones de difusión. El producto del factor de efectividad con el número Damköhler ( $Da_0$ ) (que relaciona la velocidad de reacción con la velocidad de transporte del fluido en la superficie del catalizador) se compone de cantidades observables:

$$\psi * Da_0 = \frac{r}{K_g * a * C_s} \quad (S2.3)$$

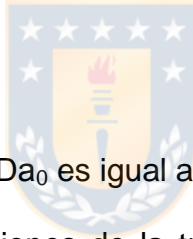
Donde  $k_g$  es el coeficiente de transferencia de masa entre el fluido y la superficie de las partículas de catalizador,  $a$  es la relación área/volumen de partículas de catalizador y  $C_s$  la concentración de reactivo en el fluido.

$$r = 0.06 \frac{\text{mol}}{\text{s} * \text{m}_{cat}^3}$$

$$K_g = 0.04 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$a = 20000 \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3}$$

$$C_s = 44.1 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$



En consecuencia, el producto  $\psi * Da_0$  es igual a  $1.7 \times 10^{-6}$ , y  $\psi$  es aproximadamente 1, lo que significa que las limitaciones de la transferencia de masa externa son insignificantes.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se puede suponer que la reacción en estudio tuvo lugar en un régimen totalmente cinético.

## **S2.2 Cálculo de la velocidad intrínseca para metanol y CO en la muestra de los seis catalizadores**

### S2.2.1 Dispersión de paladio en la superficie (%):

$$D_{\text{paladio}} = 6 \frac{(V_m/a_m)}{d_p} \quad (S2.4)$$

$a_m$ : Área ocupada por un solo átomo de paladio en la superficie cristalina (7,93 Å<sup>2</sup> [2])

$V_m$ : Volumen ocupado por un solo átomo en el metal (14,7 Å<sup>3</sup> [2])

$d_p$ : Diámetro medio de partícula en nm (calculado por TEM)

### S2.2.2 La velocidad intrínseca de metanol y CO (s<sup>-1</sup>):

$$TOF = \frac{(V_p * PM)}{(D_{\text{paladio}} * C_m)} \quad (S2.5)$$

$V_p$ : Velocidad de producción de metanol o CO (mol / s \* g<sub>catalizador</sub>).

$PM$ : Peso molecular del paladio (g/mol).

$C_m$ : Fracción de masa correspondiente al paladio dentro del catalizador.

### S2.3 Cálculo de cercanía al equilibrio

Las mediciones de la actividad catalítica se realizaron en base a la hidrogenación de las reacciones de CO<sub>2</sub>, para la producción de metanol (1) y la formación de CO a través del r-WGS (2).



El factor de cercanía al equilibrio ( $\eta$ ) permitió definir si las pruebas catalíticas se realizaron en un régimen cinético o en un régimen termodinámico. Además, fue posible determinar la tasa para la formación del producto. Según las reacciones, los parámetros  $\eta$  a calcular corresponden a lo siguiente:

$$\eta_1 = \frac{1}{K_{eq1}} \left( \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}} * P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} * P_{\text{H}_2}^3} \right)$$

$$\eta_2 = \frac{1}{K_{eq2}} \left( \frac{P_{\text{CO}} * P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} * P_{\text{H}_2}} \right)$$

Donde  $\eta_1$  corresponde a la proximidad al equilibrio para la síntesis de metanol y  $\eta_2$  es la proximidad al equilibrio para r-WGS.

Las concentraciones de equilibrio para cada componente, si "a" y "b" corresponden a las concentraciones iniciales de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, respectivamente, se resumen en la siguiente tabla:

Gas	Experimental molar fraction [%] $y_i \cdot 100$
CO <sub>2</sub>	a-(x+y)
H <sub>2</sub>	b-(3x+y)
CH <sub>3</sub> OH	x
CO	y
H <sub>2</sub> O	X+y

Como la presión parcial se expresa como  $P_i = y_i P$ , la ecuación de cercanía al equilibrio se puede escribir de la siguiente manera:

$$\eta_1 = \frac{1}{K_{eq1} * P_t^2} \left( \frac{y_{CH_3OH} * y_{H_2O}}{y_{CO_2} * y_{H_2}^3} \right)$$

$$\eta_2 = \frac{1}{K_{eq2}} \left( \frac{y_{CO} * y_{H_2O}}{y_{CO_2} * y_{H_2}} \right)$$

Finalmente, se concluyó que para los catalizadores utilizados, la reacción se produjo bajo un régimen cinético, en una condición lejos del equilibrio termodinámico.

**Tabla S2.1** Condiciones de preparación para catalizadores promovidos por galio mediante impregnación húmeda incipiente.

Muestras	<u>Concentración molar (mol/L)</u>				<u>wt % metal</u>	
	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	Pd	Ga
Pd/Ga(0.2)	0.4	2.0	9.6	0.8	4.5	15.1
Pd/Ga(0.5)	0.4	0.8	4.8	0.8	4.5	6.0
Pd/Ga(1.0)	0.4	0.4	3.2	0.8	4.5	2.9
Pd/Ga(2.0)	0.4	0.2	2.4	0.8	4.5	1.5
Pd/Ga(4.0)	0.4	0.1	2.0	0.8	4.5	0.7
Pd	0.4	--	1.6	0.8	4.5	--

**Tabla S2.2** Valores de conversión de CO<sub>2</sub> sobre los catalizadores Pd, Pd/Ga(4.0), Pd/Ga(2.0), Pd/Ga(1.0), Pd/Ga(0.5) y Pd/Ga(0.2). Rango de temperatura 220-280 °C, 800 kPa, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3.

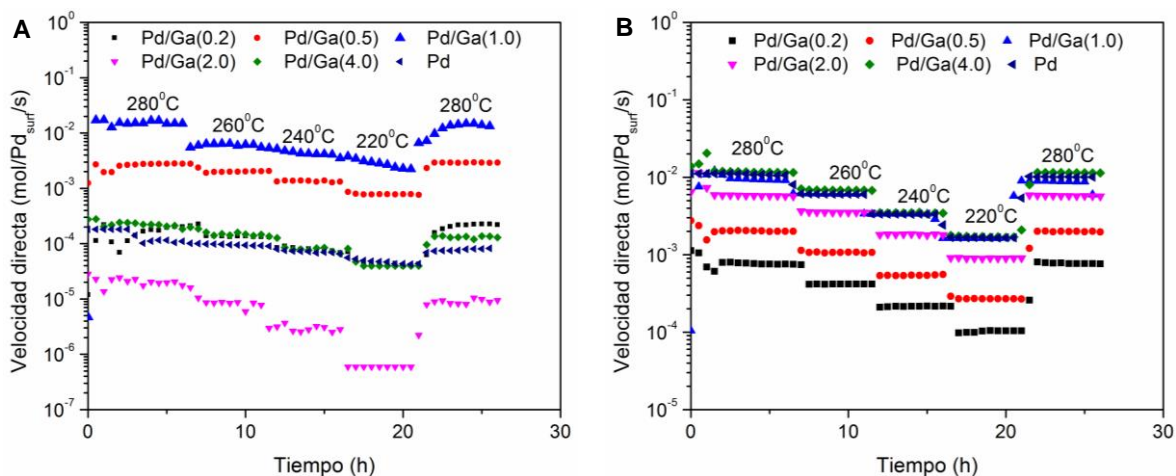
Muestras	<u>Conversión CO<sub>2</sub> (%)</u>			
	220 °C	240 °C	260 °C	280 °C
Pd/Ga(0.2)	0.25	0.46	0.92	1.47
Pd/Ga(0.5)	1.24	2.20	3.63	5.33
Pd/Ga(1.0)	4.62	6.96	11.14	21.7
Pd/Ga(2.0)	1.26	2.55	5.23	8.98
Pd/Ga(4.0)	1.27	2.44	5.05	9.36
Pd	3.03	6.08	10.97	19.20



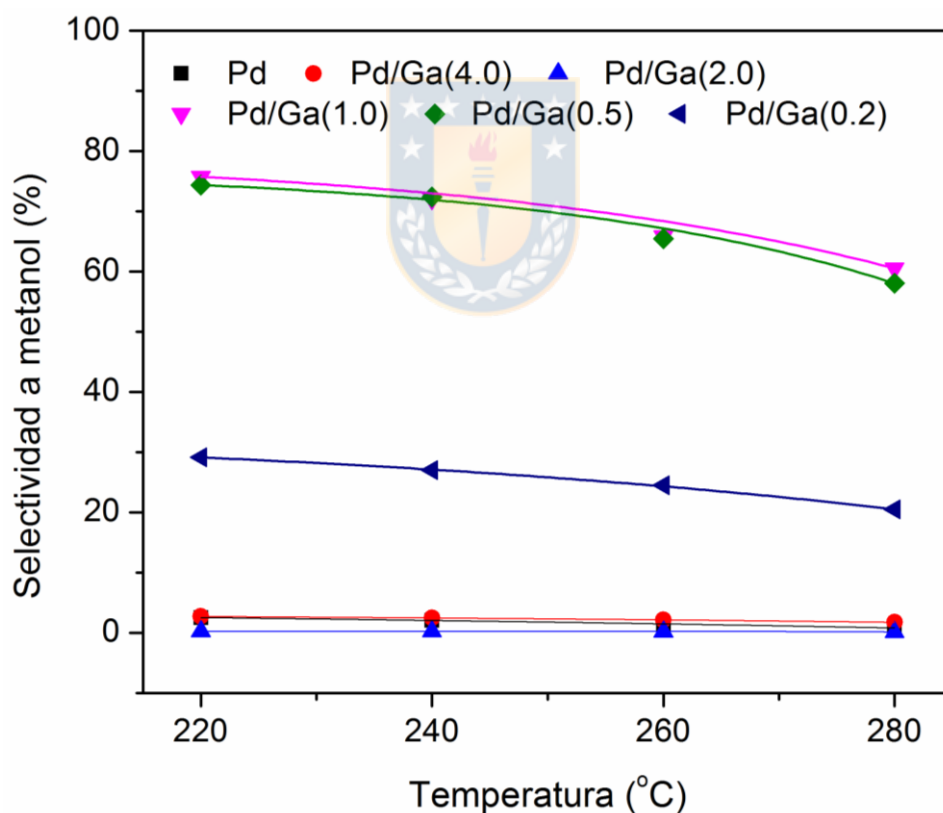
**Tabla S2.3** Valores de energía de activación aparente para la formación de metanol y monóxido de carbono en catalizadores de Pd, Pd/Ga(4.0), Pd/Ga(2.0), Pd/Ga(1.0), Pd/Ga(0.5) and Pd/Ga(0.2). Rango de temperatura 220-280 °C, 800 kPa,  $H_2/CO_2 = 3$ .

<b>Muestras</b>	<b>Energía de activación aparente MeOH (kJ/mol)</b>	<b>Energía de activación aparente CO (kJ/mol)</b>
Pd	60	68
Pd/Ga(0.2)	47	75
Pd/Ga(0.5)	49	77
Pd/Ga(1.0)	54	65
Pd/Ga(2.0)	56	75
Pd/Ga(4.0)	65	76



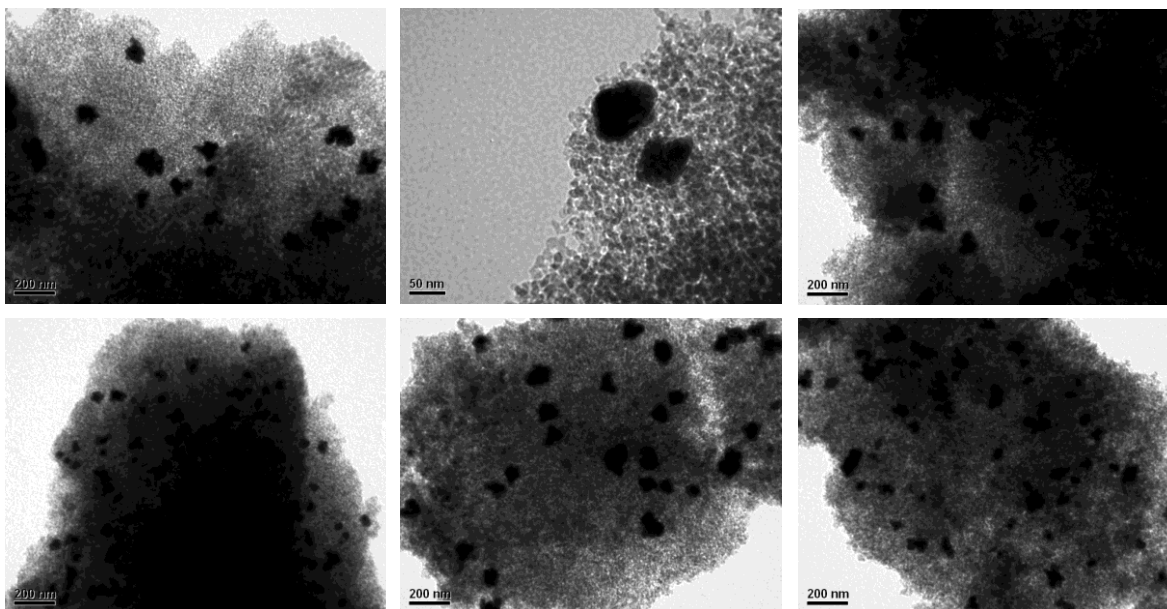


**Figura S2.1** Velocidad intrínseca directa para la formación de metanol (A) y CO (B) en función del tiempo de reacción.  $H_2/CO_2 = 3$ ,  $P = 800$  kPa.

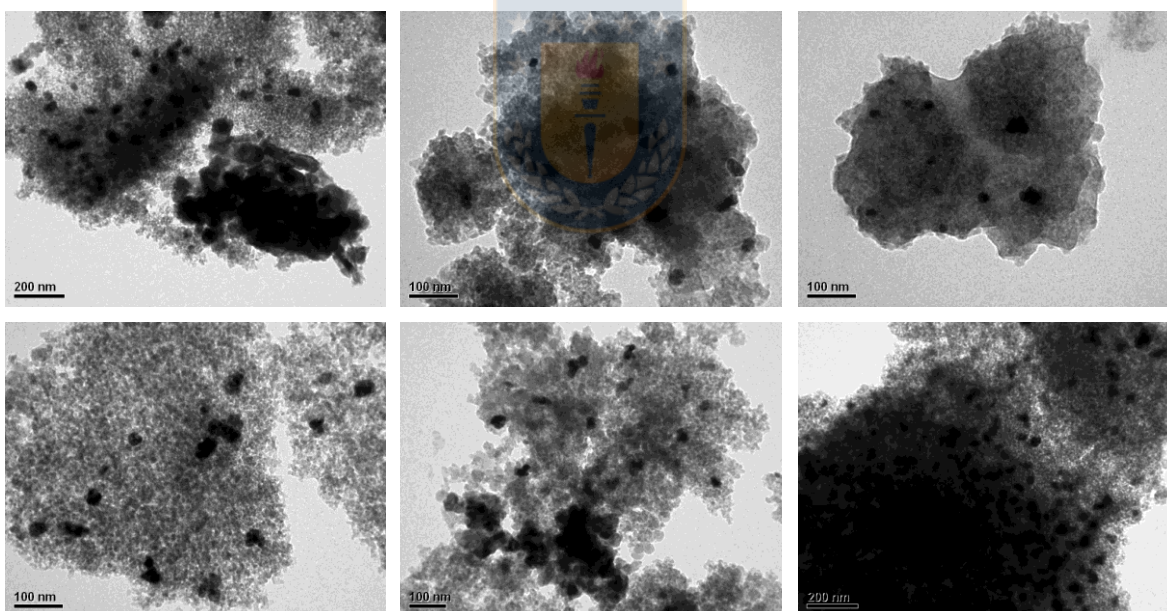


**Figura S2.2** Selectividad a metanol en función de la temperatura en los catalizadores de Pd, Pd/Ga(4.0), Pd/Ga(2.0), Pd/Ga(1.0), Pd/Ga(0.5), Pd/Ga(0.2).  $H_2/CO_2 = 3$ ,  $P = 800$  kPa.

**Pd/Ga(0.2)**

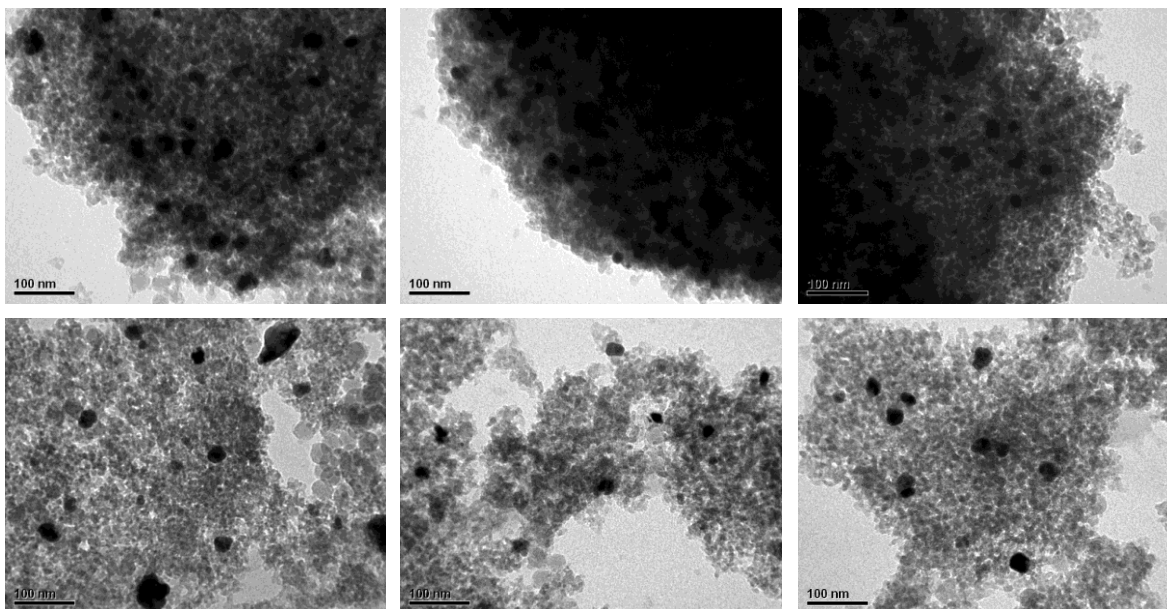


**Pd/Ga(0.5)**

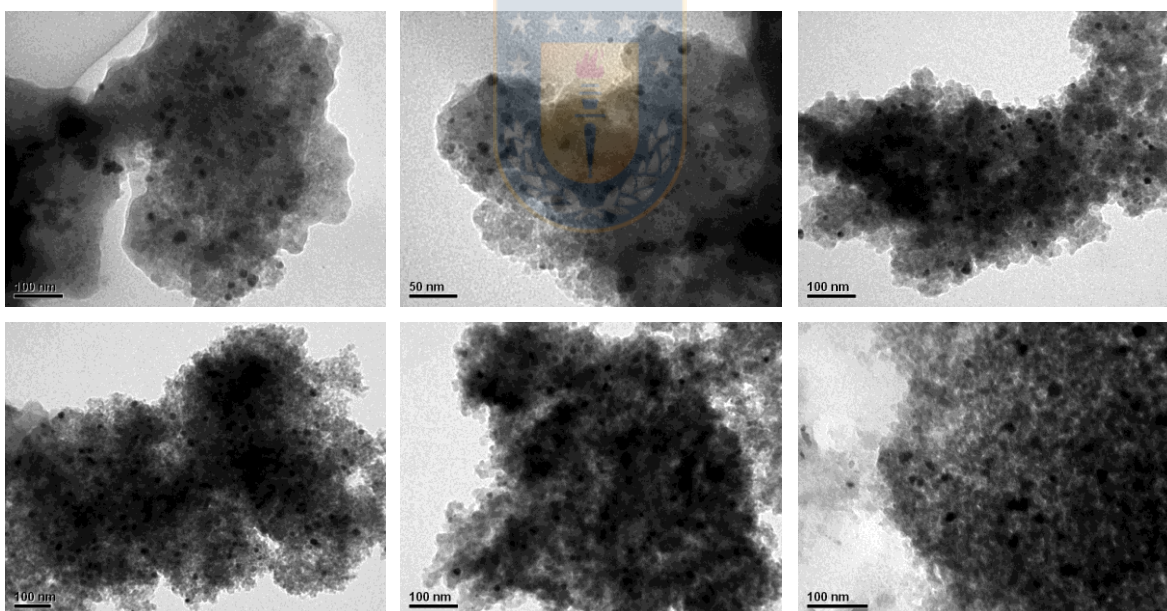


**Figura S2.3** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión para Pd/Ga(0.2), Pd/Ga(0.5), Pd/Ga(1.0), Pd/Ga(2.0), Pd/Ga(4.0) y catalizadores de Pd.

### Pd/Ga(1.0)

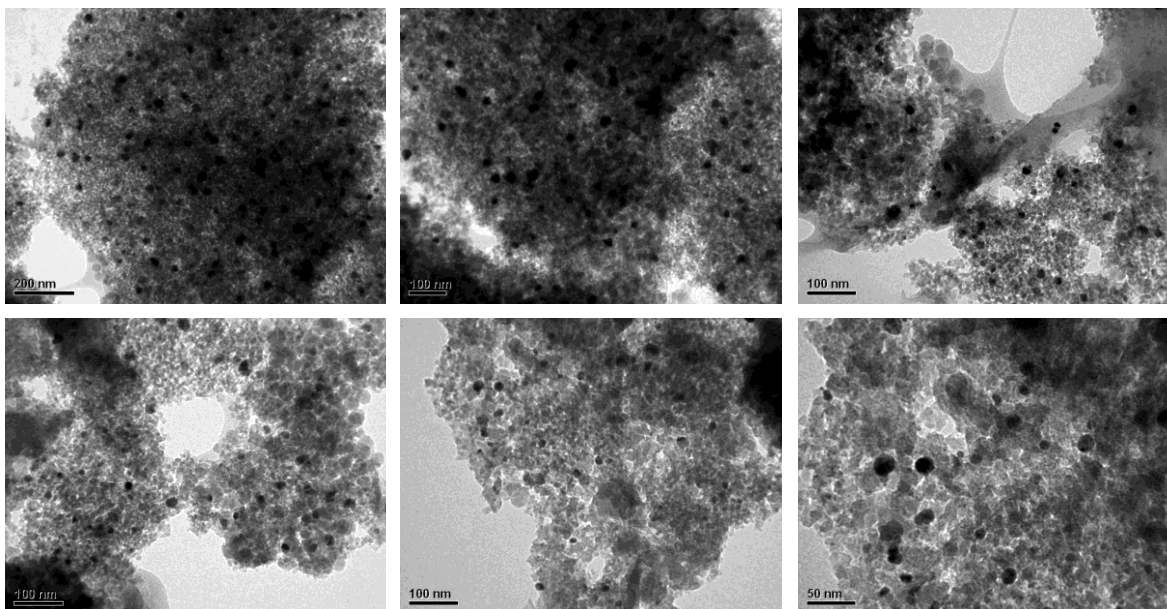


### Pd/Ga(2.0)

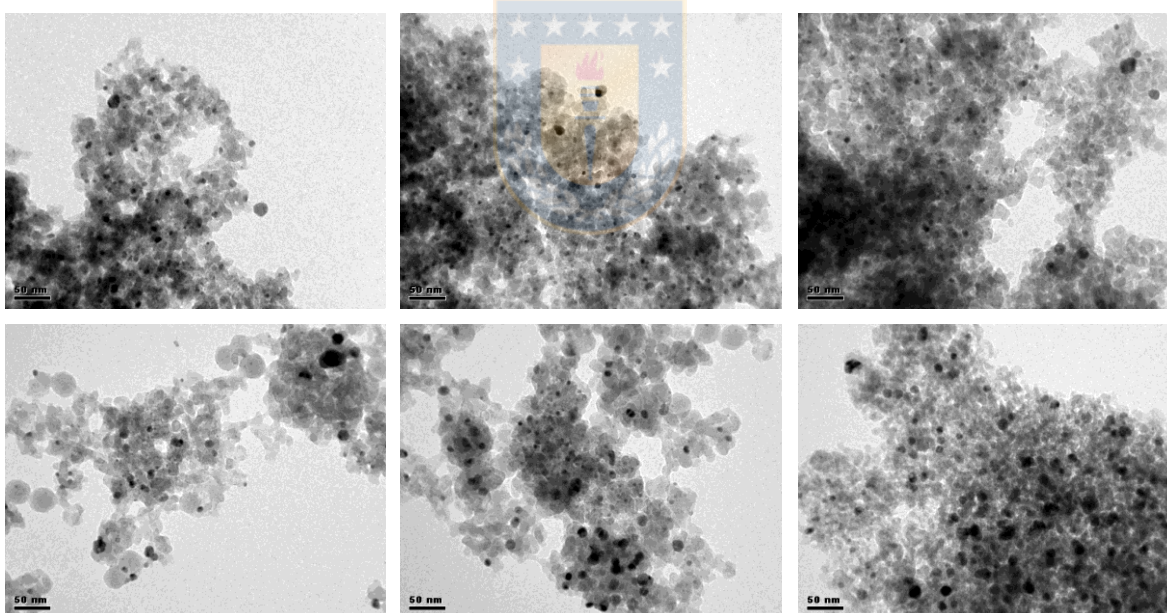


**Figura S2.3 (continuación)** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión para Pd/Ga(0.2), Pd/Ga(0.5), Pd/Ga(1.0), Pd/Ga(2.0), Pd/Ga(4.0) y catalizadores de Pd.

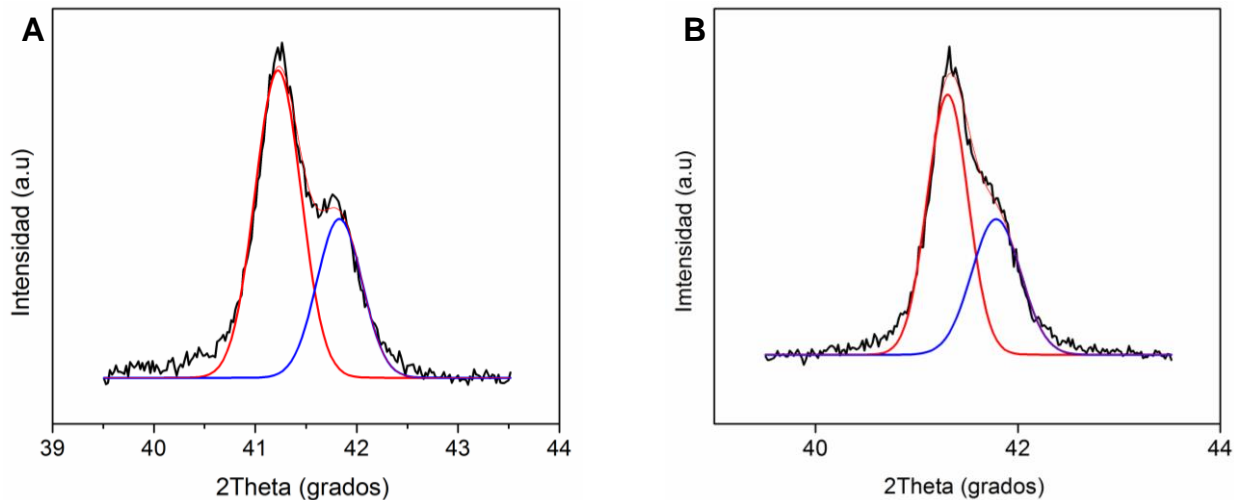
### Pd/Ga(4.0)



### Pd

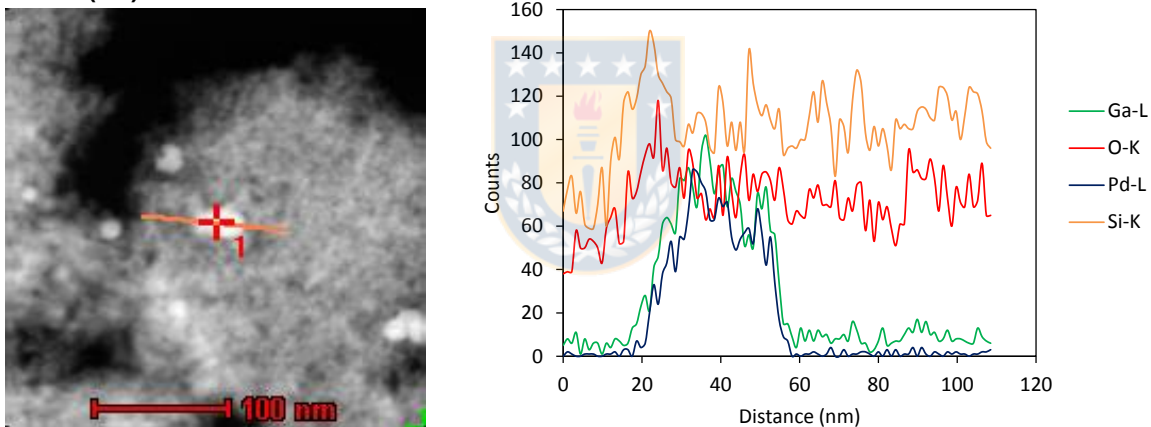


**Figura S2.3 (continuación)** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión para Pd/Ga(0.2), Pd/Ga(0.5), Pd/Ga(1.0), Pd/Ga(2.0), Pd/Ga(4.0) y catalizadores de Pd.



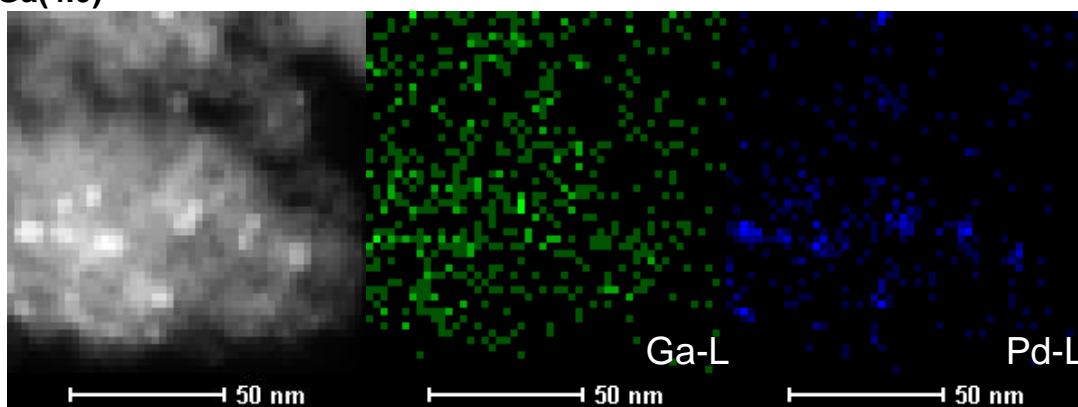
**Figura S2.4** Resultados obtenidos de la deconvolución realizada a los picos dentro de los patrones XRD de (A) Pd/Ga(0.5) y (B) Pd/Ga(0.2). Software utilizado, OriginPro.

**Pd/Ga(0.2)**

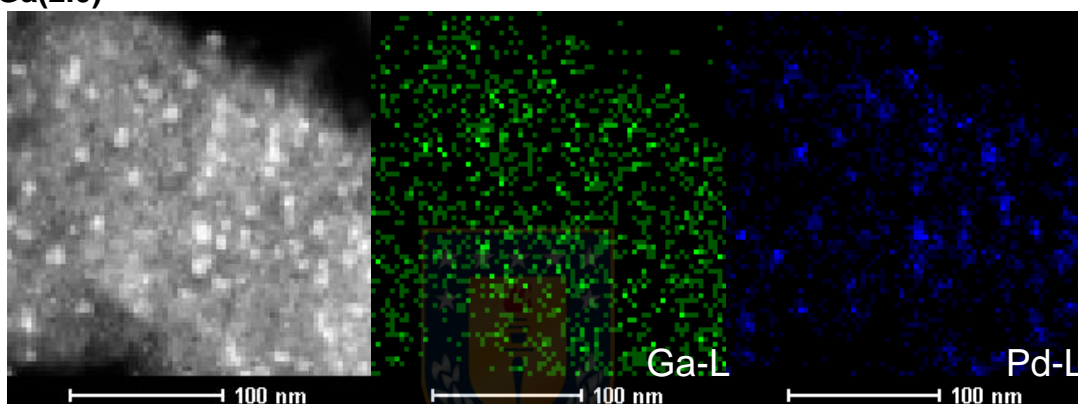


**Figura S2.5** Espectros de línea X-EDS en la ruta indicada para las partículas metálicas seleccionadas.

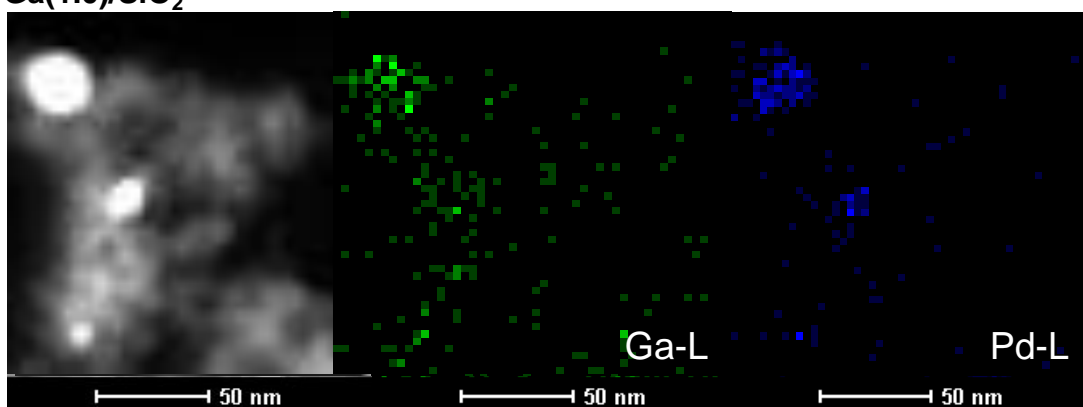
Pd/Ga(4.0)



Pd/Ga(2.0)

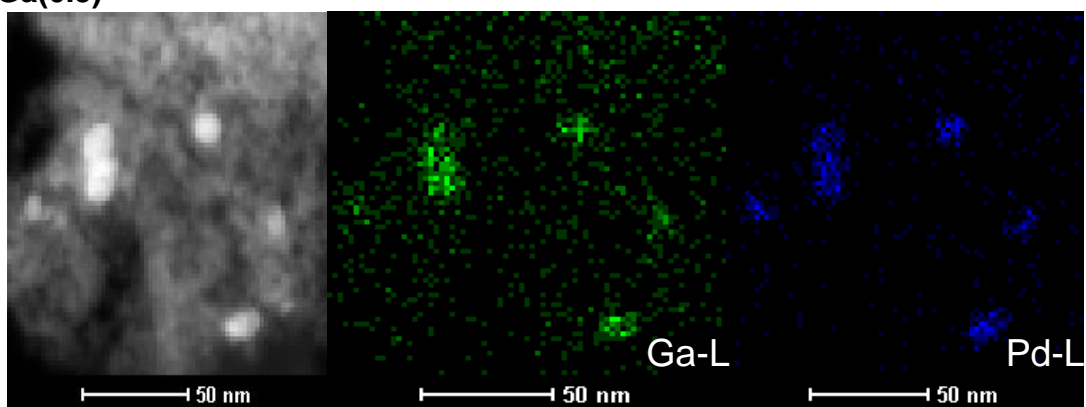


Pd-Ga(1.0)/SiO<sub>2</sub>

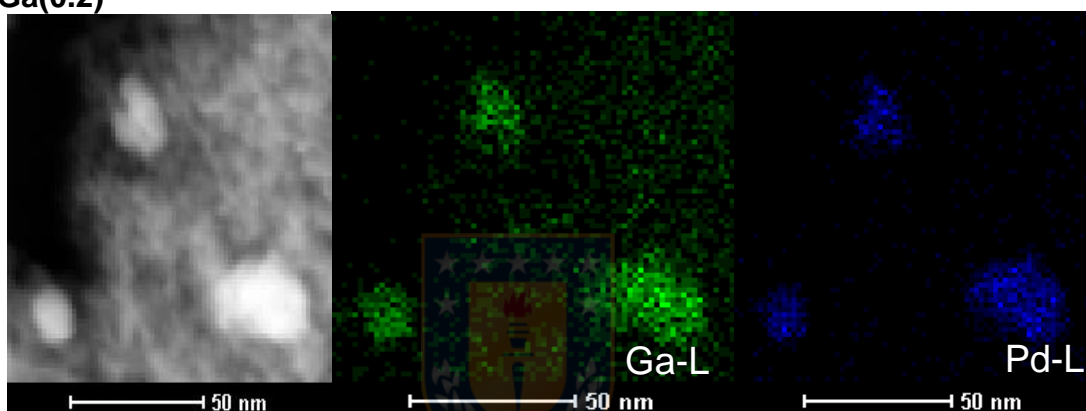


**Figura S2.6** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) con mapeo de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) para catalizadores Pd/Ga(4.0), Pd/Ga(2.0), Pd/Ga(1.0), Pd/Ga(0.5), Pd/Ga(0.2).

Pd/Ga(0.5)

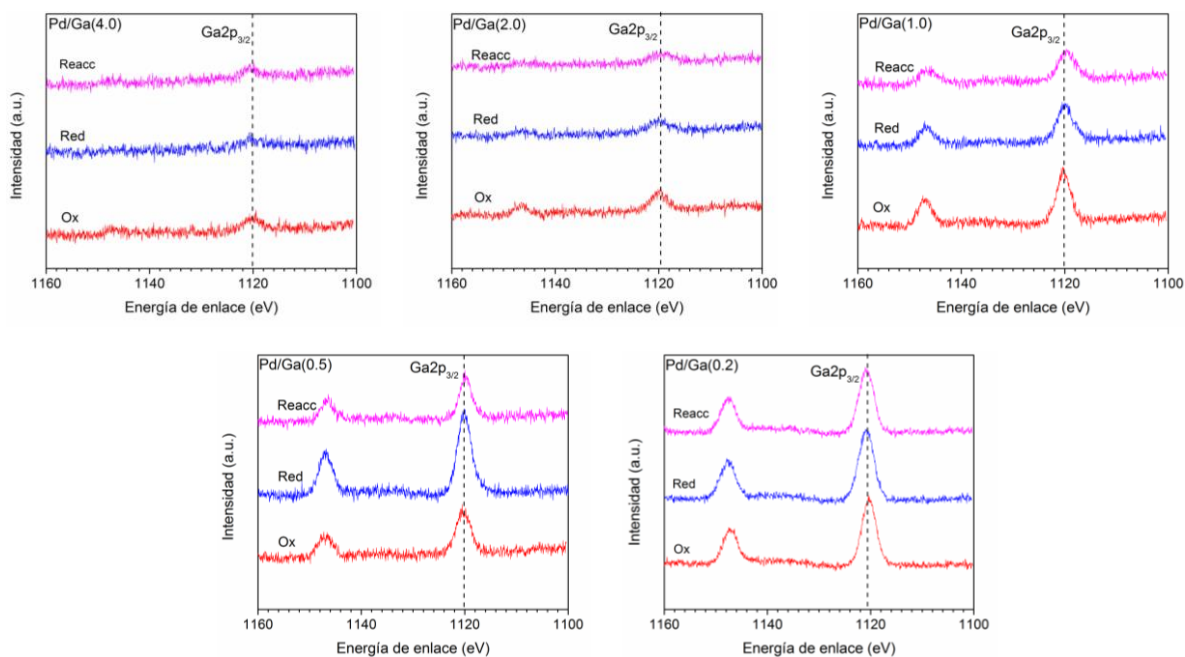


Pd/Ga(0.2)

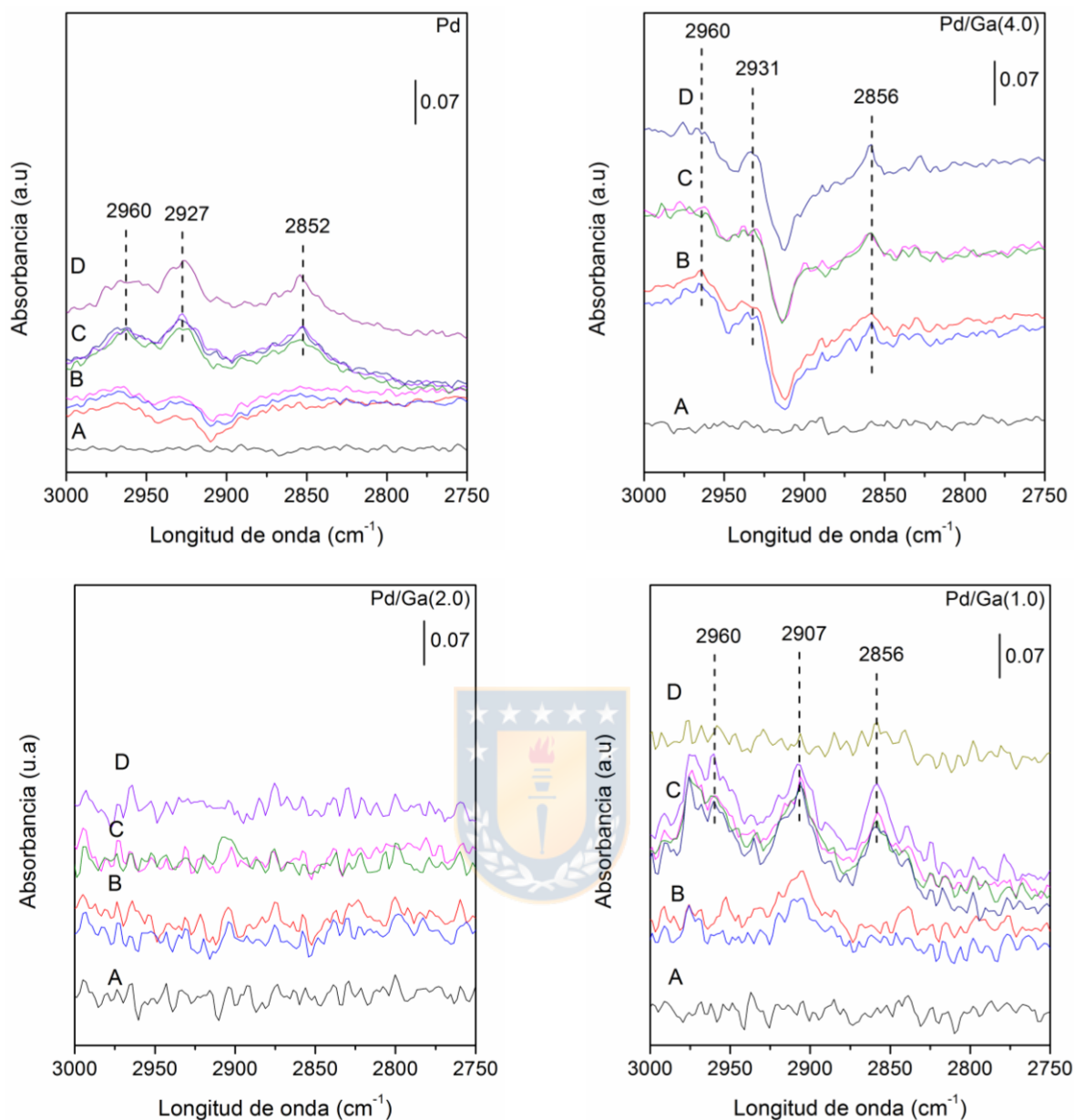


**Figura S2.6 (continuación)** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) con mapeo de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) para catalizadores Pd/Ga(4.0), Pd/Ga(2.0), Pd/Ga(1.0), Pd/Ga(0.5), Pd/Ga(0.2).

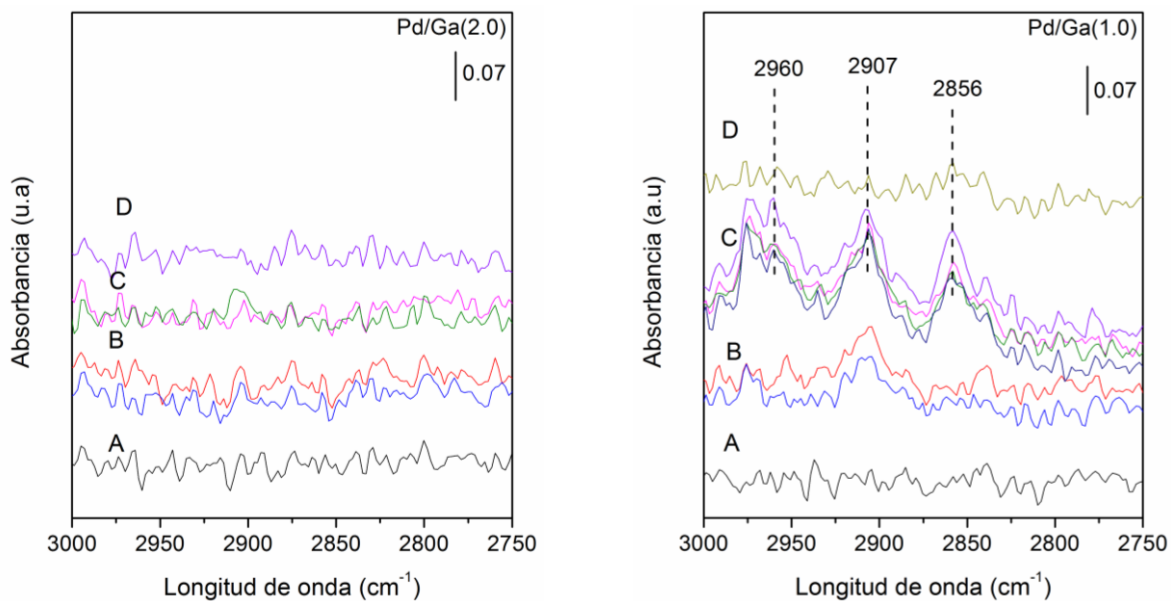




**Figura S2.7** Espectros XPS Ga 2p bajo diferentes atmósferas aplicadas para catalizadores Pd/Ga(4.0), Pd/Ga(2.0), Pd/Ga(1.0), Pd/Ga(0.5) y Pd/Ga(0.2). (Ox) flujo de oxígeno (20 NTP cm<sup>3</sup>/min, 101 kPa) a 25 °C; (Red) flujo de hidrógeno (50 NTP cm<sup>3</sup>/min, 101 kPa) a 500 °C; (Reacc) condiciones de reacción a 260 °C (40 NTP cm<sup>3</sup>/min, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3, 101 kPa).



**Figura S2.8** Espectros in situ DRIFTS bajo diferentes atmósferas para catalizadores Pd, Pd/Ga(4.0), Pd / Ga (2.0), Pd/Ga(1.0), Pd/Ga(0.5) y Pd/Ga(0.2). (A) pretratamiento en H<sub>2</sub> a 300 °C; (B) condiciones de reacción de 240 °C (P = 101.3 kPa, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3); (C) En condiciones de reacción de 240 °C (P = 400 kPa, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3); (D) Después de 1 h en H<sub>2</sub> (21 NTP cm<sup>3</sup>/min) a 240 °C (P = 400 kPa) después del tratamiento C).



**Figura S2.8 (continuación)** Espectros in situ DRIFTS bajo diferentes atmósferas para catalizadores Pd, Pd/Ga(4.0), Pd / Ga (2.0), Pd/Ga(1.0), Pd/Ga(0.5) y Pd/Ga(0.2). (A) pretratamiento en H<sub>2</sub> a 300 °C; (B) condiciones de reacción de 240 °C (P = 101.3 kPa, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3); (D) Después de 1 h en H<sub>2</sub> (21 NTP cm<sup>3</sup>/min) a 240 °C (P = 400 kPa) después del tratamiento C).

## Referencias

- [1] Vannice MA. Kinetics of catalytic reactions. New York: Springer; 2005.
- [2] Characterization of Solid Catalysts: Sections 3.1.4 – 3.2.2. Handbook of Heterogeneous Catalysis. p. 582-689.