

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de:
Doctora en Química, en el campo de la catálisis heterogénea.



Catalizadores de Cu-Ga₂O₃/ZrO₂ para la Hidrogenación Selectiva de Óxidos de Carbono hacia Metanol

Autor: Lic. Pamela Beatriz Sanguinetti

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), dependiente de la Universidad Nacional del Litoral (UNL) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

Director de Tesis: Dr. Adrian Lionel Bonivardi

Codirector de Tesis: Dr. Miguel Ángel Baltanás

Jurados de Tesis:

Ing. Norberto Bonini

Dra. María Alicia Volpe

Dra. María Alicia Ulla

Año: 2016

“El crecimiento es un proceso de prueba
y error: es una experimentación.

Los experimentos fallidos forman parte del
proceso en igual medida que el
experimento que funciona bien.”

Benjamín Franklin

Para mis amados padres Mary y Osvaldo,
y a mis hermanas que adoro Andrea y Erica.

A todos gracias por su amor
y apoyo incondicional.

Agradecimientos

A mis directores los Dres. Adrian L. Bonivardi y Miguel A. Baltanás, por su paciencia, por haberme brindado su tiempo, haberme guiado, enseñado y apoyado incondicionalmente a lo largo de todos estos años de trabajo desarrollados en el INTEC.

Al Dr. Sebastián E. Collins, y especialmente al Mg. Ing. Dante L. Chiavassa por su gran colaboración y contribución a mi aprendizaje.

A todos mis compañeros del doctorado: Agustín, Alejo, Celina, Esteban, Julia, Marta, y Sandra, por haberme ayudado y acompañado durante este largo y a veces arduo camino.

Al personal de apoyo del CONICET: Hugo, Pedro, Titino y Ramón por sus invaluable colaboraciones y asesoramientos.

Al INTEC, al CONICET, a la UNL y a la ANPCyT por el apoyo institucional y financiero.

Al CENACA, y especialmente a la Lic. Ma. Fernanda Mori por haberme ayudado con todas las medidas de XPS de mis muestras y haberme recibido tan cariñosamente. Gracias Fer por tu paciencia sin importar lo extensas que fueran las medidas.

Y especialmente gracias a toda mi familia. A mis padres por ser ellos mismos que siempre han estado ahí para mí cuando los he necesitado tanto para apoyarme, cuidarme, guiarme, escucharme, alentarme, haberme dado la confianza necesaria para lograr esto, y simplemente quererme y creer en mi persona a lo largo de toda mi vida. A mis amadas hermanas Andrea y Erica por apoyarme en este camino que no siempre ha sido fácil, escucharme y ser no sólo mis hermanas sino mis amigas. Este logro se los debo a ustedes mi amada familia, los quiero muchísimo.

A Shi mi amiga incondicional por levantarme siempre el ánimo. Finalmente, quisiera agradecer a todos mis amigos y todos aquellos que de una u otra forma me ayudaron, apoyaron y acompañaron en este crecimiento tanto profesional como personal.

De corazón,

GRACIAS

Resumen

Se estudió el efecto del Ga_2O_3 (galia) como promotor, empleando cargas de galia variables (x : 1, 6 y 9 % p/p), del ZrO_2 (circonia) como soporte y de las interacciones Cu- Ga_2O_3 y Cu- ZrO_2 , en el desempeño catalítico de catalizadores de cobre soportado (2 % p/p) en la reacción de síntesis de metanol para su empleo en 'módulos de captura de CO_2 ' con reciclo de no condensables. Así, para modificar dichas interacciones se siguió un programa de preparación donde se varió: i) la forma de adicionar el Cu [intercambio iónico (IE) vs. impregnación a humedad incipiente (IW)], ii) la secuencia de agregado del Cu y Ga sobre el ZrO_2 , y iii) el tratamiento térmico [secado (D) o secado+calcinación] realizado sobre el ZrO_2 luego del IE y antes de la incorporación del promotor galia.

El orden de actividad catalítica a metanol (523 K, 3 MPa, $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO} = 75/22/3$ %, GHSV = 20000 h^{-1} , $X_{\text{CO}_2} < 1.5$ %, 24 h) fue: $x\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu}/\text{ZrO}_2 > \text{IW Cu}/x\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 \geq \text{IW Cu}/\text{ZrO}_2 \approx \text{IE Cu}/\text{ZrO}_2 \gg x\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu}/\text{ZrO}_2 \text{ (D)} > \text{IW Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3 > \text{IE Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3 > \text{IE Cu}/x\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, siendo notoriamente más estables los catalizadores con galia en su composición. Las selectividades a metanol fueron superiores para los catalizadores con los tres componentes (IW o IE) Cu-Ga-Zr, seguidos de sus congéneres binarios de Cu-Zr y de Cu-Ga. Los de la serie $x\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu}/\text{ZrO}_2$ fueron los que mejor rendimiento a metanol arrojaron y, en particular, el catalizador 6- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu}/\text{ZrO}_2$ si bien fue la mitad de activo que un catalizador comercial de Cu/ $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ por masa de catalizador, fue más de 20 veces más activo por masa de cobre.

Se caracterizaron los materiales más representativos, en cuanto a las diferencias catalíticas observadas, mediante difracción de rayos X, reducción a temperatura programada en H_2 (TPR- H_2), reducción en H_2 y CO monitorizada por espectrometría fotoelectrónica por rayos X (XPS) y quimisorción reactiva de CO seguida por espectroscopia infrarroja (IR) in-situ. A diferencia de los resultados de XPS (Cu 2p y Cu LMM), el estudio IR permitió discernir sitios superficiales Cu^+ de Cu^0 por diferenciación de

las bandas de estiramiento de CO adsorbido.

Los resultados de reducción con H₂ y CO utilizando las diversas técnicas, fueron congruentes con la mayor dificultad de reducción de CuO encontrada en los catalizadores promovidos con galia, más acentuada aún en 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D) y Cu/Ga₂O₃, i.e. cuando se privilegió la interacción Cu-galia, posiblemente por la formación de nanodominios de CuGa₂O₄ (espinela). Sin embargo, sobre Cu/ZrO₂ o en los catalizadores ternarios donde se favoreció el contacto Cu-circonia (IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂), el CuO se redujo parcial y progresivamente a Cu⁺ y Cu⁰ desde 300 K bajo CO.

La evolución térmica de las bandas IR de CO adsorbido sobre sitios Cu⁺ y Cu⁰ conjuntamente con sus valores relativos de absorción integrada, indicaron que la pre-reducción en H₂ benefició la dispersión del cobre solo sobre los catalizadores con mejor contacto Cu-circonia mientras que no tuvo impacto sobre aquellos que insinuaron la formación de la espinela galato de cobre, en consistencia con los resultados de XPS. Además, la adsorción reactiva de CO con mezclas CO/CO₂ reveló la notable estabilidad de la cupla redox Cu⁺/Cu⁰ sobre Cu/Ga₂O₃. Así, se sugirió que la mayor estabilidad catalítica de los catalizadores promovidos con Ga₂O₃ tiene su origen en esta singular interacción Cu-galia.

Las actividades 'iniciales' a metanol junto con los resultados de concentración superficial de cobre y el porcentaje de Cu⁰ (estimados a partir de las dispersiones de cobre medidas con N₂O y de la adsorción de CO con IR, respectivamente), permitieron postular que se requiere de un ensamble mínimo de átomos de Cu⁰ superficiales para conformar el sitio catalíticamente activo.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Capítulo 1

Introducción

1.1. Generalidades.....	2
1.2. Antecedentes bibliográficos.....	6
1.2.1 Sobre el soporte y/o promotor.....	7
1.2.1.1 Sobre la galia.....	7
1.2.1.2 Sobre la circonia.....	14
1.2.2 Sobre el cobre.....	20
1.3 Objetivos y desarrollo de la tesis.....	23
1.4 Referencias.....	25

Capítulo 2

Síntesis y caracterización de materiales

2.1 Introducción.....	32
2.2 Experimental.....	33
2.2.1 Preparación de los soportes puros ZrO_2 , Ga_2O_3 y los óxidos mixtos Ga_2O_3/ZrO_2	34
2.2.2 Preparación de los catalizadores.....	36
2.2.3 Reactivos y gases.....	38
2.2.4 Caracterización de los materiales.....	39
2.3 Resultados y discusión.....	43
2.3.1 Determinación del punto de carga cero (<i>pzc</i>) de los óxidos.....	43
2.3.2 Intercambio iónico de complejos amino de Cu(II) sobre los soportes.....	46
2.3.3 Superficie específica y porosidad.....	54
2.3.4 Dispersión de cobre.....	57

2.4 Conclusiones.....	64
2.5 Referencias.....	66

Capítulo 3

Evaluación de catalizadores de Cu-GaO_x/ZrO₂ en la síntesis de metanol

3.1 Introducción.....	74
3.2 Experimental.....	76
3.2.1 Catalizadores.....	76
3.2.2 Experiencias de desempeño catalítico.....	76
3.2.3 Gases.....	79
3.3 Resultados y discusión.....	81
3.4 Conclusiones.....	95
3.5 Referencias.....	96

Capítulo 4

Evaluación de la interacción Cu-Ga₂O₃ en los catalizadores Cu-Ga₂O₃-ZrO₂

4.1 Introducción.....	100
4.2 Experimental.....	101
4.2.1 Gases	101
4.2.2 Caracterización.....	101
4.3 Resultados y discusión.....	106
4.3.1 Caracterización de la estructura cristalina por difracción de rayos X.....	106
4.3.2 Reducción a temperatura programada (TPR)	108
4.3.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)	115
4.4 Conclusión.....	139
4.5 Referencias.....	142

Capítulo 5

Caracterización espectroscópica mediante XPS y FTIR de la función metálica soportada en óxidos de circonio y galio en presencia de CO o mezclas de CO y CO₂

5.1 Introducción	153
5.2 Experimental.....	153
5.2.1 Gases.....	153
5.2.2 Caracterización.....	154
5.3 Resultados y discusión.....	160
5.3.1 Estudio XPS del efecto de la exposición de los catalizadores a CO.....	160
5.3.2 Estudio IR del efecto de la exposición de los catalizadores a CO y mezclas de CO y CO ₂	175
5.3.2.1 Estudio de las características de la función metálica.....	175
5.3.2.1.1 Evaluación de la reducibilidad y estabilidad de las partículas metálicas al exponer los catalizadores pretratados a una atmósfera con CO.....	178
5.3.2.1.2 Comportamiento redox de la función metálica.....	206
5.3.2.2 Evaluación de la adsorción de H ₂ sobre Ga ₂ O ₃	218
5.3.2.3 Evaluación de la adsorción de CO y CO ₂ sobre los soportes.....	224
5.3.2.4 Análisis sobre la reactividad de Cu soportado sobre óxidos de galia y circonia.....	225
5.4 Conclusiones.....	230
5.5 Referencias.....	234

Capítulo 6

Conclusiones finales y perspectivas futuras	243
---	-----

Anexo 1: Información auxiliar del Capítulo 2.....	250
Anexo 2: Resultados de desempeño catalítico de una nueva serie de catalizadores e información auxiliar del Capítulo 3.....	259
Anexo 3: Información auxiliar del Capítulo 4.....	273
Anexo 4: Caracterización espectroscópica de los catalizadores Cu-GaO_x/ZrO₂	281

Capítulo 1

Introducción

1.1. Generalidades

En los últimos años, los procesos que involucran el reciclado o recuperación de dióxido de carbono han generado notable interés, no sólo desde un punto de vista científico-técnico, sino también por sus aspectos políticos y ecológicos. Esto se debe a que se sigue dependiendo de los combustibles fósiles como fuente primordial de energía y ello trae aparejado el continuo aumento de los niveles de CO₂ en el medio ambiente. Debido a este hecho, nuestro planeta está sufriendo las consecuencias de un calentamiento global o efecto invernadero. Desde hace varias décadas la comunidad científica está haciendo esfuerzos para generar procesos capaces de “capturar” dióxido de carbono, tales como: inmersión en la profundidad oceánica, almacenamiento en formaciones geológicas y forestación intensiva. Asimismo, otra opción es la recuperación o reciclado del dióxido de carbono por transformación hacia otros productos, o por implementación de procesos que impliquen una menor emisión total del mismo. No obstante, la proporción de CO₂ que puede emplearse por esta vía es considerablemente menor a la cantidad generada en las combustiones.

Un proyecto razonable y viable es facilitar la hidrogenación del dióxido de carbono generado en plantas de potencia, producción de cemento y altos hornos, creando así sistemas integrados a las plantas que consumen carbón o combustibles. Este concepto es interesante, desde la perspectiva ecológica y económica, debido a que las industrias que generan dióxido de carbono como desperdicio son muy numerosas y el CO₂ está disponible en grandes cantidades.

Entre los diferentes productos posibles a obtener a través de la hidrogenación del dióxido de carbono se destaca el metanol, el cual posee un rol importante en la síntesis de diversos productos químicos (i.e. formaldehído, clorometanos, aminas, metil metacrilato, dimetil éter, ácido acético y metil terbutil éter), además de su conocido uso como solvente. Desde hace algunos años, parte de la comunidad científica viene desarrollando celdas de combustible (‘fuel cells’), que consisten en reactores electroquímicos que convierten la energía química de un combustible en

energía eléctrica, sin necesidad de quemarlo. La mayoría de las fuel cells desarrolladas utilizan hidrógeno como combustible. Sin embargo, éste presenta múltiples desventajas para ser transportado, por lo cual el metanol se ve como una forma más aceptable de almacenar y ‘transportar químicamente’ el hidrógeno necesario en la celda, haciendo de esta manera mucho más seguro su empleo [1] o, por ejemplo, para las aplicaciones directas en las DMFC (‘direct methanol fuel cell’) [2].

Teniendo presente el marco antes descrito, la hidrogenación selectiva a metanol a partir de mezclas ricas en CO₂ es una opción atractiva para disminuir el efecto invernadero. Tradicionalmente la síntesis de metanol a escala industrial se realiza por vía catalítica, empleando mezclas de H₂/CO/CO₂ con altas concentraciones de CO como gas de alimentación (gas de síntesis).

Por lo antedicho –no obstante-, en las últimas décadas se ha incrementado el desarrollo de catalizadores que sean capaces de operar con una buena actividad, selectividad y estabilidad en la reacción de síntesis de metanol a partir de mezclas ricas en CO₂. La procuración exitosa de dichos materiales catalíticos (tecnológicos) requiere inexorablemente, entre otras cosas, hacer un análisis de la termodinámica de la reacción en cuestión, para una mejor comprensión del tema.

La composición de equilibrio de la mezcla de gases utilizada en la reacción de síntesis de metanol está definida principalmente, por las siguientes reacciones [3]:



La última reacción, endotérmica, que consiste en una interconversión de los reactivos, es conocida como la reacción reversa de desplazamiento de gas de agua (“Reverse Water Gas Shift” - RWGS). Dado que inevitablemente la reacción RWGS o la directa –la reacción de desplazamiento de gas de agua (“Water Gas Shift” - WGS)–,

siempre están presentes casi en cualquiera de los sistemas catalíticos, y que las fuentes emisoras de CO_2 a su vez emiten CO en menor cantidad, resulta interesante desarrollar un sistema catalítico que permita la conversión eficiente de ambos óxidos de carbono a metanol en forma selectiva y con alta actividad dentro de un mismo reactor catalítico.

Puesto que dicha síntesis procede en forma exotérmica y con decrecimiento del número de moles, ha sido una inquietud constante desarrollar catalizadores con una alta actividad y selectividad que logren operar a las menores temperaturas y presiones posibles ya que, como la máxima conversión posible está determinada por el equilibrio termodinámico del sistema, las condiciones más favorables para la síntesis de metanol son, precisamente: bajas temperaturas y elevadas presiones. Sin embargo, debido a los altos costos que acarrea la operación a altas presiones, se intenta siempre operar a la mínima presión factible.

Dependiendo de las condiciones de trabajo que se empleen para la síntesis de metanol, siempre existe la formación conjunta de trazas de metano, etano, alcoholes superiores y otros compuestos [4]. En relación a esto, si las reacciones de CO/H_2 o de CO_2/H_2 –por la existencia de WGS– estuviesen controladas termodinámicamente se produciría mayoritariamente metano, al presentar esta reacción un mayor decrecimiento de la energía libre por mol de CO reaccionado (Figura 1). No obstante, sobre ciertos catalizadores el metano no se obtiene con facilidad, por la incapacidad de los mismos de disociar el enlace C-O, paso inicial clave que permite la formación de metano y otros hidrocarburos. Además, termodinámicamente sería esperable que se formaran alcoholes superiores en vez de metanol, de acuerdo a los cambios de energía libre más negativos (Figura 1). Sin embargo, en reactores catalíticos de flujo, donde los tiempos de residencia son pequeños, la especie principal es el metanol, lo que indica que la formación de las otras especies se halla controlada por la cinética.

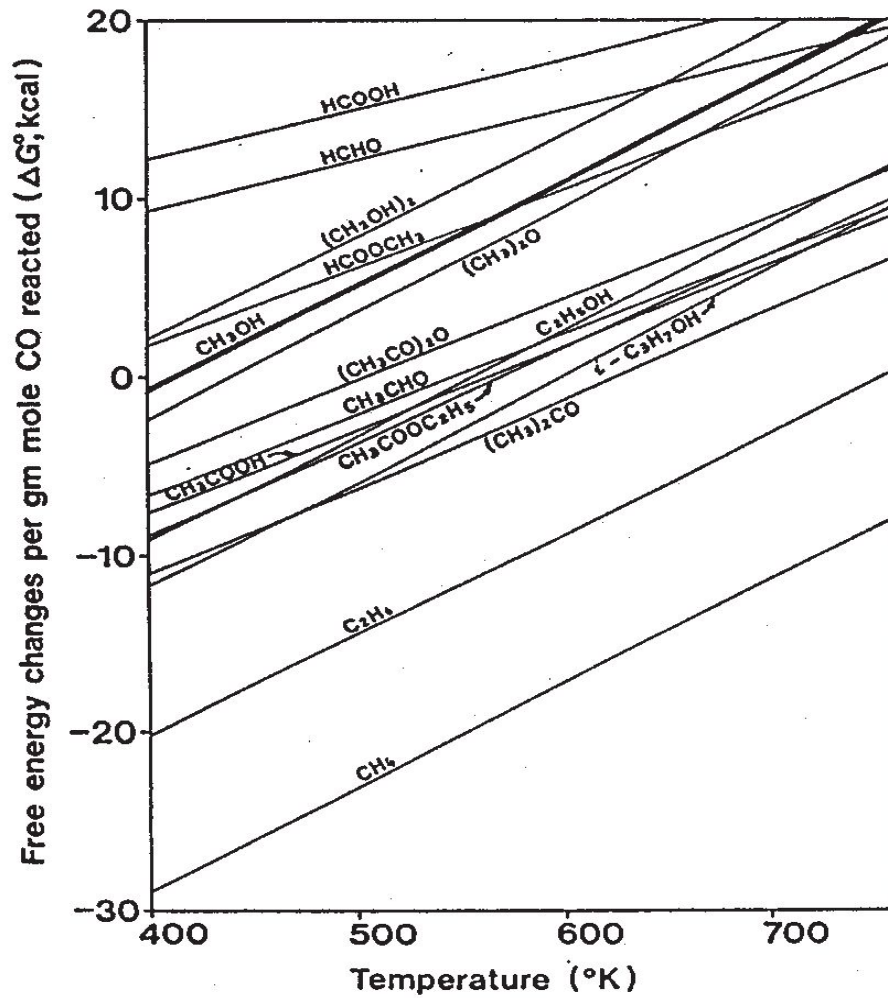


Figura 1: Cambios de energía libre estándar por mol reaccionado de CO en función de la temperatura de reacción (ciertas reacciones entre el CO e H_2 forman el producto más agua). La reacción de formación de ácido fórmico es entre el CO_2 e H_2 [4].

El desarrollo racional de un catalizador a emplear en la reacción de síntesis de metanol desde mezclas ternarias ricas en dióxido de carbono con alta actividad, selectividad y estabilidad, considerando además el impacto de los productos de la RWGS, requiere la exploración de numerosas facetas técnicas que no son fáciles de escoger a priori.

En particular, esta tesis se centró en el estudio de materiales catalíticos nuevos para la reacción de síntesis de metanol, basados en cobre soportado sobre circonia modificada con galia. En este capítulo introductorio, se presentan los resultados más destacados informados en la bibliografía sobre el empleo de catalizadores basados en cobre y las principales propiedades catalíticas de la circonia y el óxido de galio en dicha reacción. Posteriormente, se explicitan los objetivos perseguidos en esta tesis.

1.2 Antecedentes bibliográficos.

La producción industrial de metanol se realizaba alrededor del año 1923 entre 25-34 MPa y 590-670 K, a partir de monóxido de carbono e hidrógeno y empleando catalizadores de $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ (introducidos por BASF). Las altas temperaturas utilizadas en el proceso de reacción eran necesarias por la baja actividad del catalizador. Obviamente al ser la síntesis de metanol una reacción exotérmica, esto conducía a bajos niveles de metanol en equilibrio, lo que debía ser compensado con la operación a alta presión. Sin embargo, este catalizador siguió siendo el material básico para la síntesis del alcohol hasta la década del 60. Fue reemplazado entonces por catalizadores muy activos y selectivos, basados en Cu/ZnO , gracias a los progresos realizados en los procesos de desulfurización –para eliminar los niveles excesivamente altos de azufre en el gas de síntesis que provenía del quemado del carbón de hulla y que producía el envenenamiento del catalizador– y en los avances en el reformado de vapor. Este desarrollo permitió, progresivamente, la síntesis de metanol a baja presión, es decir a presiones menores a 10 MPa y con un rango de temperaturas entre 490 y 570 K [1,3], empleando catalizadores ternarios. Estos

catalizadores contienen normalmente Cu y mezclas de los óxidos ZnO/Al₂O₃, considerados tradicionalmente como un soporte del material activo. También se emplearon otros óxidos, tales como SiO₂, Cr₂O₃, etc., a modo de componentes adicionales de los catalizadores Cu/ZnO de baja presión. De esta manera surgió la nueva generación de catalizadores para la producción de metanol (introducidos por ICI). Cabe aclarar, sin embargo, que estos materiales tienen el inconveniente de desactivarse progresivamente y que por tanto deben ser reemplazados luego de 2 años de uso en planta.

A pesar de la aparente `maduración` del desarrollo de los catalizadores industriales, numerosos catalizadores han sido diseñados, caracterizados y evaluados en la reacción de síntesis de metanol a partir de la hidrogenación de CO y/o CO₂, a fin de comprender y perfeccionar las formulaciones y el funcionamiento de los catalizadores tradicionales basados en cobre pero, particularmente cuando el objetivo –como en nuestro caso– es emplear mezclas ricas en CO₂ en vez del tradicional gas de síntesis.

Por razones que se desarrollan y explicitan en los apartados siguientes, nuevas formulaciones también basadas en cobre, pero empleando `soportes` noveles tales como los óxidos de galio y/o de circonio han emergido recientemente como materiales promisorios para este propósito. Los mismos son el objeto de estudio de este trabajo de tesis.

1.2.1 Sobre el soporte y/o promotor

1.2.1.1 Sobre la galia

El óxido de galio (Ga₂O₃), también conocido como galia, es un sólido anfotérico, reducible (viz., con hidrógeno se reduce desde los 600 K, alcanzando el máximo de reducción a 870 K [5]), capaz de ser sintetizado con superficies específicas de moderadas a altas y que presenta varios polimorfos o fases cristalinas α , β , γ y ϵ ,

siendo la fase β la más estudiada de las tres primeras, por ser la fase termodinámicamente estable [5-7].

En relación al Ga_2O_3 nuestro grupo de trabajo del Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) ha hecho un extenso esfuerzo a fin de comprender el impacto de la galia en la reacción de hidrogenación de óxidos de carbono a metanol (principalmente CO_2), asociándose esto en parte a la mayor afinidad de la superficie de los polimorfos de galia por adsorber CO_2 y no así CO [5,8]. Para ello se sintetizaron, evaluaron y caracterizaron –sobre todo por espectroscopia infrarroja– catalizadores de Pd soportado sobre sílice, promovidos y sin promover con galia.

El interés en estudiar el (posible) impacto de la galia como promotor sobre Pd/ SiO_2 surgió de trabajos previos del grupo, donde se halló que catalizadores de Pd soportado sobre sílice purificada (Davison G-59, mesoporosa, $S_{\text{BET}} = 270 \text{ m}^2/\text{g}$) obtenidos por intercambio iónico y en ausencia de promotores aniónicos y catiónicos, producían metanol con una buena selectividad (superior al 80%) pero con una modesta actividad catalítica a partir de la hidrogenación de CO [9].

Asimismo, los resultados hallados por Fujitani et al. [10] al estudiar la influencia del soporte (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO , Ga_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 y SiO_2) en el desempeño catalítico a metanol a partir de H_2/CO_2 de catalizadores de Pd soportado (Tabla 1), influyeron decisivamente en la idea de evaluar a la galia como promotor. Estos autores encontraron que el catalizador Pd/ Ga_2O_3 era el más activo a metanol, con una TOF 120, 54 y 24 veces superior a Pd/ SiO_2 , Pd/ ZrO_2 y Cu/ ZnO , respectivamente, pero con una selectividad a metanol moderada (52%). Por su parte, pese a presentar tanto el Pd/ TiO_2 como el Pd/ ZnO similares conversiones de CO_2 que el Pd/ Ga_2O_3 , los dos primeros catalizadores eran más selectivos a CO en vez de a metanol, advirtiéndose la importancia en éstos de la reacción RWGS, como fue también el caso para los soportes ZrO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 . En dicho trabajo se postuló que la mayor actividad a

Tabla 1: Desempeño catalítico en la síntesis de metanol con H₂/CO₂ y propiedades de catalizadores de Pd y Cu soportado [10].^{a, b}

Catalizador ^b	X _{CO₂} (%)	Yield CH ₃ OH (%)	Selectividad (%)				Sorción CO (μmol.g _{cat} ⁻¹)	TOF × 10 ³ (sitio ⁻¹ .s ⁻¹)
			CH ₄	CO	CH ₃ OH	CH ₃ COOH		
Pd/Al ₂ O ₃	3.4	1.0	18.6	51.5	29.9	0	177.6	3.3
Pd/Cr ₂ O ₃	2.1	0.5	12.6	65.0	22.4	0	29.6	9.1
Pd/Ga ₂ O ₃	19.6	10.1	0.5	47.9	51.5	0.1	49.8	113.9
Pd/SiO ₂	0.05	0.05	0	0	100	0	29.9	0.9
Pd/TiO ₂	15.5	0.6	0.2	95.9	3.9	0	76.7	4.4
Pd/ZnO	13.8	5.2	0.1	62.3	37.5	0.1	61.4	45.8
Pd/ZrO ₂	0.4	0.02	14.0	81.7	4.3	0	4.5	2.1
Cu/ZnO	11.7	4.2	0	63.9	36.1	0	-	4.8 ^c

^a Condiciones de reacción: H₂/CO₂ = 3, P = 5 MPa, T = 523 K (2 h), caudal de alimentación= 300 ml NTP/min. T_{reducción} = 523 K. Masa de catalizador: 1 g.

^b El contenido de Pd o Cu en los catalizadores es del 10 % p/p.

^c Medido por la técnica de reacción con N₂O luego de re-reducir los catalizadores post-reacción.

Tabla 2: Desempeño catalítico en la síntesis de metanol con H₂/CO₂ de catalizadores de Pd/SiO₂ promovidos con Ga₂O₃ [11].

Catalizador	Ga/Pd (at/at)	D _{CO} ^a (%)	X _{MeOH} ^b (%)	Selectividad a t = 0 h (%)					TOF ^c (s ⁻¹)	E _{act} ^d (kJ/mol)
				CH ₄	CO	CH ₃ OH	DME	FM		
PdGa-00	0.0	58	0.3 ^e	2.2	80.7	17.1	0.0	0.0	0.002	60
PdGa-20	2.0	45	1.9 ^e	0.2	30.9	65.0	1.5	0.3	0.018	-
			0.7 ^f	0.2	37.2	62.0	0.8	0.6	0.048	39
PdGa-40	4.0	12	1.8 ^e	0.1	33.4	59.4	2.8	0.2	0.067	-
			0.8 ^f	0.0	35.4	63.3	0.8	0.4	0.233	37
			0.7 ^{f, g}	0.1	43.9	53.7	1.6	0.5	0.179	38
PdGa-80	8.0	6	1.6 ^e	0.1	45.8	47.9	4.3	0.4	0.111	-
			1.7 ^f	0.1	38.7	59.3	1.2	0.7	0.448	39

Condiciones de reacción: H₂/CO₂ = 3, 523 K, P = 3 MPa, ^a Determinada por pulsos de CO,

^b Conversión y ^c TOF a CH₃OH a t = 0 h, ^d Energía de activación bajo condiciones pseudo estacionarias, ^e SV = 7800 h⁻¹, ^f SV = 78000 h⁻¹, ^g Diámetro promedio de las partículas de catalizador = 5 μm. FM: formiato de metilo.

metanol del Pd/Ga₂O₃ se relacionaría a una cantidad óptima de Pd^{δ+} ($0 < \delta < 2$) estabilizado por partículas de Ga_xO_y en la superficie del paladio.

Por tanto, a fin de comprender el efecto de promover los sistemas de paladio soportado sobre sílice (purificada) con óxido de galio (Ga₂O₃-Pd/SiO₂) sobre los desempeños catalíticos en la hidrogenación de dióxido de carbono a metanol nuestro grupo de INTEC realizó un estudio exhaustivo para un amplio rango de relaciones atómicas de Ga a Pd (Ga/Pd = 0; 0,5; 1; 2; 4 y 8 at/at), mediante la adición de diferentes cantidades de Ga(NO₃)₃ por impregnación por humedad incipiente [11]. La promoción con galia y el aumento de la relación Ga/Pd produjo un claro incremento en el rendimiento ('yield') a metanol y sobre todo en la selectividad hacia el alcohol (~ 60 %), junto a una disminución en la selectividad a CO respecto del Pd/SiO₂ sin promover, sugiriendo esto una minimización de la reacción RWGS por parte de la galia (Tabla 2) [11]. Más tarde, además, se determinó que un catalizador de Pd/β-Ga₂O₃, sintetizado por impregnación por humedad incipiente, era 20 veces más activo y 4 veces más selectivo a metanol que el Pd/SiO₂ a partir de H₂/CO₂ [12,13].

Se concluyó que el singular comportamiento catalítico de los catalizadores se debería a la presencia de un compuesto bimetálico de Ga-Pd sobre la superficie del soporte galia, de acuerdo a lo observado por microscopía electrónica de alta transmisión cuasi-in situ y experimentos de adsorción de CO a temperatura ambiente seguidos por FTIR sobre el Pd/Ga₂O₃ reducido con hidrógeno a 523 K [13].

Con la intención de entender en mayor medida dichos sistemas catalíticos nuestro grupo llevó a cabo un programa experimental sistemático empleando espectrometría infrarroja (FTIR), exponiendo tanto el soporte galia como los catalizadores a CO₂, H₂/CO₂, H₂/CO y H₂/CO₂/CO a temperatura programada [7,8,12-16]. A partir de estos experimentos se estableció que solo el CO₂ era capaz de hidrogenarse eficientemente a metanol sobre los catalizadores que contenían galia, mediante un mecanismo de síntesis bifuncional del sistema Ga₂O₃-Pd donde el CO₂ se adsorbe como

(bi)carbonatos sobre la superficie del Ga_2O_3 mientras que el H_2 se quimisorbe disociativamente sobre la superficie de los cristalitos de Pd, para luego migrar el hidrógeno atómico allí generado a los sitios galio e hidrogenar las especies carbonatos en etapas sucesivas, liberando finalmente metanol y agua [12-14]. Se encontró además que para ciertas condiciones de proceso, tales como operar con alta conversión utilizando H_2/CO_2 y/o al emplear una mezcla de alimentación ternaria $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}$, el CO tenía un efecto nocivo debido a su fuerte quimisorción sobre los cristalitos de Pd, dificultándose entonces la generación y transferencia de hidrógeno atómico desde dichos cristalitos al Ga_2O_3 (al competir el CO por los mismos sitios de adsorción que el hidrógeno) viéndose así afectada tanto la actividad como la selectividad del catalizador [14,17].

Adicionalmente, al caracterizar los catalizadores $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ y $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Pd}/\text{SiO}_2$ expuestos a H_2 mediante FTIR y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se halló que algunos cationes Ga^{3+} de la galia se reducían a $\text{Ga}^{\delta+}$ ($\delta < 2$) al calentar bajo hidrógeno a temperaturas menores a 523 K. De esta manera, se estableció que la quimisorción disociativa heterolítica de hidrógeno molecular sobre la galia por encima de los 450 K produce dos especies: $\text{Ga}^{\delta+}\text{-H}$ ($\delta < 2$) y Ga-OH sobre el óxido de galio reducido (Ga_2O_x), donde las especies $\text{Ga}^{\delta+}\text{-H}$ intervendrían en la hidrogenación del CO_2 por pasos a metanol [7,16,18]. Esto podría considerarse, en cierta forma, un beneficio adicional de la galia en la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono a metanol, ya que además de adsorber el CO_2 como (bi)carbonatos también podría aportar sitios que actuarían como reservorios de hidrógeno atómico para hidrogenar las especies carbonáceas hasta el alcohol.

También se demostró la importancia de la intimidad o cercanía entre la galia y la función metálica (en este caso el paladio) en la reacción de síntesis de metanol al observarse un mejor desempeño (i.e., mayor actividad y selectividad a metanol) en los catalizadores $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Pd}/\text{SiO}_2$ donde la galia se había adicionado por impregnación por

humedad incipiente versus el encontrado en materiales obtenidos mediante mezclas mecánicas de Pd/SiO₂ y Ga₂O₃/SiO₂ [15]. Los experimentos de espectroscopia infrarroja mostraron que la cercanía (o contacto) entre los cristalitas de Pd y los parches superficiales de Ga₂O_x en Ga₂O₃-Pd/SiO₂ producía una mejora en el suministro de hidrógeno atómico para hidrogenar secuencialmente las especies carbonáceas adsorbidas sobre la galia [15].

De igual modo, diversos autores han investigado la influencia del Ga₂O₃ en los desempeños catalíticos en la reacción de síntesis de metanol, pero empleando catalizadores basados en cobre (un metal que quimisorbe CO con menor intensidad y que, además, no escinde el enlace C-O).

Por ejemplo, Saito et al. concluyeron que en catalizadores Cu/ZnO/Ga₂O₃ preparados por co-precipitación la galia incrementaba la actividad a metanol a partir de H₂/CO₂ en un 30% respecto del Cu/ZnO (con una productividad de aprox. 740 g CH₃OH/kg_{cat.}/h) [19,20]. Además, al evaluar la estabilidad de catalizadores CuO/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃/Ga₂O₃ y CuO/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ versus el convencional de CuO/ZnO/Al₂O₃ con mezclas del tipo H₂/CO₂/CO ricas en dióxido de carbono hallaron luego de más de 3000 h bajo reacción que la adición de Ga₂O₃ (y también de ZrO₂) al CuO/ZnO generaba una mayor estabilidad catalítica, decayendo la actividad a metanol solo ~ 10 %, mientras que la del catalizador CuO/ZnO/Al₂O₃ decaía en un 30 % al cabo de igual período de ensayo. Los autores postularon que dichos óxidos suprimirían la sinterización de las partículas de cobre bajo reacción [19-21].

Más tarde, otros autores relacionaron la alta actividad y estabilidad de los catalizadores de cobre promovidos con galia preparados por impregnación sobre ZnO y SiO₂ a una modificación en las propiedades de las partículas de cobre por la presencia de partículas muy pequeñas de Ga₂O₃ sobre la superficie, las cuales favorecerían la formación de un estado intermediario del cobre entre Cu⁰ y Cu²⁺ (probablemente Cu⁺) [22,23]. Conforme a lo observado por microscopia electrónica de transmisión, este grupo concluyó que la promoción del Cu/ZnO con galia impedía que

ocurriera un encapsulamiento completo de las partículas de cobre por una capa amorfa de las especies carbonáceas aunque se empleara una mezcla de H_2/CO_2 impurificada con hidrocarburos (metano y etano), pudiendo conservar el catalizador selectividades a metanol superiores al 88 % y actividades a metanol iguales a 280 g $CH_3OH/kg_{cat.}/h$ [24].

Otros autores al estudiar catalizadores de $Cu/ZnO/ZrO_2$ promovidos con Ga_2O_3 , sintetizados por descomposición de complejos de citrato, sugirieron también que el incremento de la actividad respecto del material base, aún luego de 240 h bajo reacción con H_2/CO_2 , se debería a una interacción entre el cobre y el óxido promotor así como a la influencia de éste sobre la energía de activación hacia metanol [25,26].

Por su parte, Samei et al. determinaron que la promoción del catalizador $Cu/ZnO/Al_2O_3/SiO_2$ con Ga_2O_3 y ZrO_2 producía una mejora en la actividad ($\sim 10\%$) y en la estabilidad del catalizador para la reacción de síntesis de metanol a partir de la hidrogenación de CO/CO_2 , al favorecer los promotores (galia y circonia) la dispersión del cobre en el catalizador e impedir la cristalización y sinterización del mismo, aún luego de 150 h bajo reacción [27]. Finalmente, otros autores han relacionado los mejores desempeños catalíticos de catalizadores de $CuO/ZnO/ZrO_2$ promovidos con galia con que la galia impediría la reducción total del cobre, mejoraría la dispersión de los dominios CuO e incrementaría la resistencia del CuO al sinterizado durante los tratamientos térmicos [28].

A partir de lo anterior puede afirmarse entonces que el empleo de la galia como promotor catalítico –aun en pequeñas cantidades– sería una opción interesante en la reacción de síntesis de metanol –sobre todo a partir de la hidrogenación de dióxido de carbono– ya que no solo parece mejorar la actividad y selectividad a metanol sino que permitiría, más que nada, obtener catalizadores con una buena estabilidad a lo largo del tiempo. No obstante, el impacto de la adición de galia sobre el desempeño catalítico de un dado material se hallaría condicionado, en parte, según fuese el

soporte base elegido y –desde luego- el metal empleado, y el grado de interacción entre el metal y el promotor, siendo esto último directamente dependiente del método de síntesis del catalizador.

1.2.1.2 Sobre la circonia

El óxido de circonio ZrO_2 , también conocido como circonia, es un sólido anfotérico con buena estabilidad térmica y mecánica, que presenta tres polimorfos o formas cristalinas: monoclinica, tetragonal y cúbica [29,30]. Dado que la coordinación de los cationes Zr^{4+} y la gran variedad de sitios catalíticos activos existentes sobre la superficie del ZrO_2 [grupos OH^- básicos de Brønsted, pares ácido-base coordinativamente insaturados ($Zr^{4+}-O^2$) y sitios ácidos de Lewis (Zr^{4+})] capaces de intervenir tanto en la adsorción del CO_2 como del CO (y por consiguiente en la reacción de hidrogenación de los óxidos de carbono a metanol) varían según cual sea la fase cristalográfica, es deseable disponer tanto de un control como del conocimiento de la preponderancia de una u otra fase [29,31].

En particular, este óxido ha emergido en los últimos años como una alternativa interesante, ya sea como soporte y/o promotor, para la reacción de síntesis de metanol a partir de la hidrogenación de óxidos de carbono. En especial los resultados de los diversos trabajos de investigación dedicados al estudio del desempeño catalítico de catalizadores basados en cobre en cuya formulación se ha incluido el ZrO_2 , por ejemplo Cu/ZrO_2 [32-35], ZrO_2-Cu/SiO_2 [36], Pd/ZrO_2 [37] e incluso de preparaciones del tipo $Cu-Zn-Zr$ [19-21,27,38-41], muestran una mayor actividad y selectividad para la hidrogenación de CO a metanol, así como un moderado desempeño para la síntesis del alcohol al emplear CO_2 como fuente de carbono.

Respecto a algunas de las razones esgrimidas en dichos trabajos para explicar los buenos desempeños catalíticos se ha mencionado: que la alta actividad en la síntesis de metanol a partir de los catalizadores de cobre soportado sobre ZrO_2 es consecuencia de una transferencia de densidad electrónica entre el cobre y el óxido de

circonio [42], a la estabilización de dichos sitios activos de cobre al interactuar con el ZrO_2 [43-46], o la presencia de partículas de cobre microcristalinas estabilizadas en una matriz de circonia amorfa [47].

Por ejemplo, en relación al empleo de la circonia como promotor, Fisher et al. analizaron su efecto sobre catalizadores de Cu/SiO_2 para la síntesis de metanol a partir de H_2/CO y H_2/CO_2 ($H_2/CO_x = 3$, $P = 0.65$ MPa, $T = 473-573$ K), encontrando que la adición progresiva de ZrO_2 (0-30 %p/p) a dichos catalizadores de Cu/SiO_2 resultaba en un incremento monótonico de la velocidad de síntesis de metanol para ambas mezclas de alimentación (aunque en mayor proporción para el CO) (Figura 2) [36]. A 533 K, para el catalizador con la mayor cantidad de ZrO_2 se observó un incremento de 84 y 25 veces para la hidrogenación de CO y CO_2 , respectivamente, respecto del Cu/SiO_2 sin promover. Los autores concluyeron que la promoción con ZrO_2 permitía disminuir en 5 kcal/mol la energía de activación aparente para la hidrogenación de CO. En cambio, para la hidrogenación de CO_2 las energías de activación aparentes para la síntesis de metanol no se vieron afectadas por el agregado de ZrO_2 , sugiriéndose en este último caso que los caminos de reacción eran similares en los catalizadores promovidos y sin promover. En cuanto a la selectividad, el catalizador 3.8 %p/p ZrO_2 - Cu/SiO_2 presentó un valor igual a 74 % para la hidrogenación de CO_2 , es decir dos veces mayor al material sin promover, mientras que para la hidrogenación de CO las selectividades a metanol de todos los catalizadores estuvieron alrededor de 96 % ($T = 493$ K).

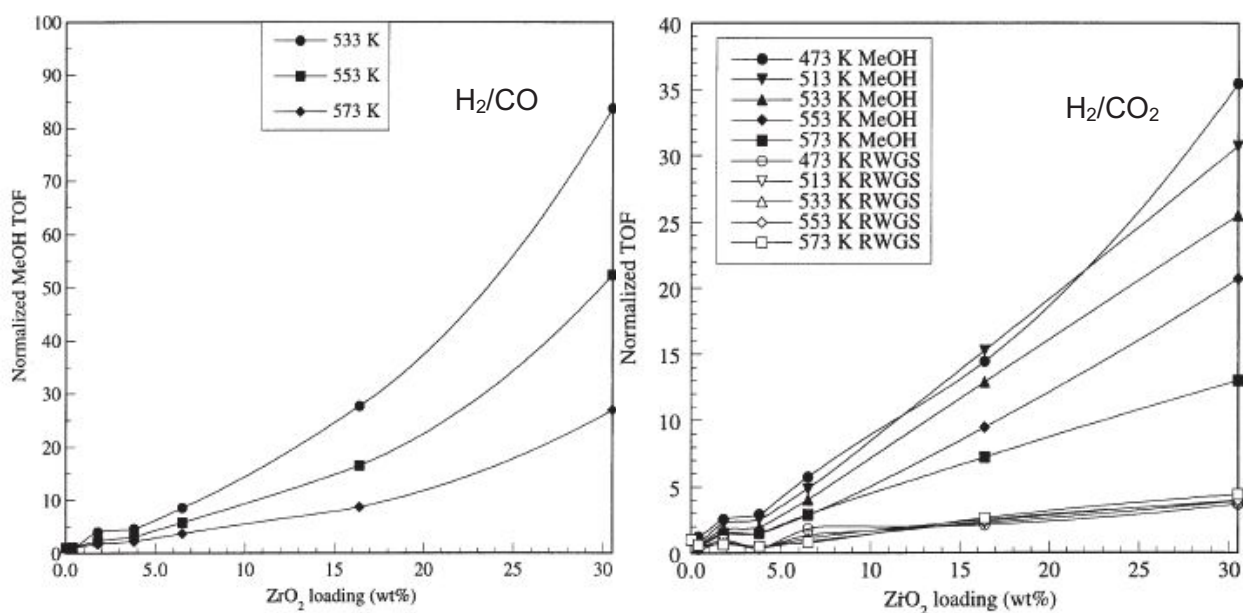


Figura 2: Efecto de la carga de ZrO₂ en la actividad (frecuencia de turnover -'TOF'-) para la síntesis de metanol desde mezclas H₂/CO y H₂/CO₂ utilizando Cu/SiO₂ promovido con ZrO₂, relativo al Cu/SiO₂.

Condiciones de reacción: H₂/CO_x = 3, P = 0.65 MPa, caudal de alimentación = 60 ml NTP/min, 2 h a cada temperatura de reacción. T_{reducción} = 523 K (8 h). Masa de catalizador: 0.15 g [36].

Más tarde, Jung y Bell al evaluar la influencia de las fases cristalográficas (monoclínica y tetragonal) del soporte ZrO_2 sobre la actividad a metanol del Cu/ZrO_2 ($H_2/CO_x = 3$, $P = 0.65$ MPa, $T = 548$ K) hallaron que la actividad del catalizador con ZrO_2 cristalizado en fase monoclínica era 4 veces superior, debido a una mayor concentración de intermediarios (formiato, metoxi), para el caso de la hidrogenación de CO_2 . Mientras que a partir de CO sugirieron que la mayor actividad observada –casi 8 veces– era consecuencia tanto de la combinación de una concentración más alta de intermediarios superficiales como de una superior dinámica de transformación y/o hidrogenación de los mismos, según lo observado por FTIR [48]. En un trabajo posterior, se relacionó la mayor actividad a metanol del catalizador de cobre soportado sobre circonia monoclínica ($H_2/CO = 3$, $P = 3$ MPa, $T = 473-523$ K) con la mejor capacidad de este catalizador para adsorber CO como formiato, probablemente como consecuencia de una mayor concentración de vacancias aniónicas en la superficie del óxido que expondría sitios coordinativamente insaturados Zr^{4+} y aumentaría la acidez de Brønsted de los grupos $Zr-OH$ adyacentes [33].

Ma et al. también analizaron el efecto de la fase del ZrO_2 en la síntesis de metanol a partir de la hidrogenación de CO sobre Cu/ZrO_2 ($H_2/CO = 2$, $T = 573$ K, $P = 8$ MPa), pero en este caso el catalizador más selectivo (93%) y activo a metanol fue aquel en el que el soporte se hallaba cristalizado en la fase tetragonal, aparentemente por una mejor promoción de la reacción RWGS sobre esta circonia, la que aportaría una mayor proporción de agua para hidrolizar al intermediario (metoxi) a metanol, y a una mayor dispersión del cobre metálico [35].

Sin embargo, conforme a lo reportado por el grupo de A.T. Bell, es interesante destacar –en relación a la cristalografía del óxido de circonio– que bajo las condiciones de reacción para la síntesis de metanol la fase esperable sería la fase monoclínica, ya que, en caso de haber sido cristalizada la circonia parcial o totalmente en la fase tetragonal, su sola exposición al vapor de agua formado durante la reacción de

síntesis de metanol por RWGS sería suficiente para producir una transformación, al menos superficial, de dicha fase tetragonal a la fase monoclinica, sin pérdida de superficie específica [49].

En cuanto al desempeño catalítico de CuO/ZrO₂ frente al encontrado soportando al metal sobre otros óxidos Amenomiya observó, al evaluar la selectividad a metanol en la hidrogenación de dióxido de carbono de un conjunto de catalizadores de cobre soportado sobre ZnO, ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂ y TiO₂, que el catalizador más selectivo era el CuO/ZrO₂, con una selectividad igual a un 70% (H₂/CO₂ = 4, P = 5 MPa, T = 513 K) [32]. En cambio, Bartley y Burch al estudiar la influencia del soporte sobre la síntesis de metanol a partir de la hidrogenación de CO₂/CO y CO obtuvieron altas selectividades a metanol (> 90%) sin importar el soporte o la mezcla reaccionante utilizada, aunque las actividades a metanol decrecieron en el siguiente orden ZnO > ZrO₂ > SiO₂, evidenciando un fuerte efecto del soporte (P = 4 MPa, T = 523 K). Por otro lado, los catalizadores presentaron un mejor desempeño catalítico desde mezclas ternarias H₂/CO/CO₂ que desde solo H₂/CO [50].

Koepfel et al. relacionaron el buen desempeño catalítico observado para catalizadores de Cu/ZrO₂ en la síntesis de metanol a partir de H₂/CO₂ con la presencia de partículas de cobre microcristalinas estabilizadas en una matriz de circonia amorfa, y a una alta área interfacial [47].

Saito et al. hallaron que el ZrO₂ en catalizadores de Cu/ZnO/ZrO₂, sintetizados por co-precipitación, incrementaba un 22 % la actividad a metanol respecto del material base (Cu/ZnO) para la reacción de hidrogenación de CO₂, al mejorar la dispersión del Cu [19,20]. Los autores postularon que la circonia en catalizadores multicomponentes CuO/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ suprimiría la sinterización de las partículas de cobre bajo reacción, permitiendo conseguir catalizadores estables aún luego de más de 3000 h bajo reacción con mezclas del tipo H₂/CO₂/CO ricas en dióxido de carbono [19-21]. De igual manera –como ya se dijera en los párrafos precedentes en relación con la galia-, Samei et al. determinaron que la promoción de Cu/ZnO/Al₂O₃/SiO₂ con ZrO₂ (junto a

Ga_2O_3) producía una mejora en la actividad ($\sim 10\%$) y en la estabilidad del catalizador para la reacción de síntesis de metanol por hidrogenación de CO/CO_2 , al favorecer la circonia (junto con la galia) la dispersión del cobre en el catalizador e impedir la cristalización y sinterización del metal [27].

Del mismo modo otros autores concluyeron, al evaluar el efecto promotor del ZrO_2 en la síntesis de metanol a partir de H_2/CO_2 empleando catalizadores de Cu/ZnO , que el ZrO_2 incrementaba la selectividad ($\sim 10\%$) y el rendimiento al alcohol respecto del material sin promover, al disminuir el tamaño de los cristalitos de CuO y ZnO , incrementando la superficie metálica del catalizador, la proporción de sitios básicos y la capacidad de adsorción de H_2 [39].

De lo hasta aquí expuesto se puede concluir que el ZrO_2 aparece también como un óxido prometedor para favorecer la hidrogenación de CO y/o CO_2 con actividades y selectividades interesantes a metanol [19-21,27,32,33,35,36,39,48,49,51], a diferencia de la galia que favorecería la actividad y estabilidad de los catalizadores en la reacción de síntesis del alcohol por hidrogenación de CO_2 [10-14,17,19-28]. Esto puede asociarse a las diferentes características ácido-base de ambos óxidos metálicos, donde el monóxido de carbono se puede quimisorber sobre el ZrO_2 por su mayor basicidad frente a la galia, mientras que el dióxido de carbono puede ser quimisorbido por el Ga_2O_3 con suficiente labilidad como para liberar (desorber) los productos de reacción. Tanto el óxido de circonio como el óxido de galio suministrarían entonces los sitios de adsorción necesarios para formar allí los diferentes intermediarios de reacción (especies carbonáceas) hasta llegar al metanol.

Así, se espera que catalizadores en cuya preparación se empleen ambos óxidos, circonia y galia, para activar eficientemente los dos óxidos de carbono, junto con una función metálica que disocie al H_2 y pueda proveer especies atómicas de hidrógeno disociado, H_s , para generar los intermediarios carbonáceos conducentes a metanol, resulten ser materiales más activos, selectivos y estables a lo largo del tiempo de reacción frente a una mezcla ternaria de $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}$ a la que –como ya se observara-

estará inevitablemente sometido el catalizador en las condiciones reales de un proceso industrial con reciclo.

El estudio de estos nuevos catalizadores ofrece numerosos desafíos, ya que aún queda un gran camino por recorrer para comprender plenamente los roles particulares de la circonia y de la galia en la síntesis de metanol a partir de la hidrogenación de óxidos de carbono, dado que la mayoría de las investigaciones del efecto de la promoción con galia se realizaron sobre catalizadores multicomponentes, donde es difícil discriminar el rol de cada uno de los óxidos.

1.2.2 Sobre el cobre

Es claro que el desempeño catalítico a metanol (especialmente la selectividad) de los catalizadores no solo estaría condicionado por el soporte y/o promotor empleado, sino también por la función metálica, al depender de ésta no solamente la cantidad de hidrógeno atómico disponible para hidrogenar las especies carbonáceas intermediarias de la síntesis de metanol sino también cualquier posible activación indeseable de los óxidos de carbono. Por consiguiente, la elección del metal activo constituye siempre un aspecto de suma importancia.

Un análisis de la bibliografía existente sobre los distintos catalizadores evaluados en la síntesis de metanol desde óxidos de carbono considerando en especial aquellos materiales en cuya formulación se emplearon óxidos de circonio y/o galio, ya sea como soportes o promotores, evidencia al cobre como la opción metálica más interesante, no sólo por su bajo costo sino también porque este metal no quimisorbe fuertemente CO, ni escinde los enlaces C-O u oligomeriza fragmentos carbonáceos.

En la hidrogenación de óxidos de carbono se ha observado que tanto el Cu y Ag son selectivos hacia metanol, mientras que metales como Ni, Ru y Rh lo son hacia metano. Por su parte, Pd, Rh, Pt y Au catalizarían al mismo tiempo la formación de metanol, monóxido de carbono (por RWGS) y metano [1].

Centrando la atención en la circonia como soporte-base se puede mencionar que sobre el catalizador Pd/ZrO₂ se observó la formación de CO, metano y metanol en la hidrogenación de CO₂, pero con una alta selectividad a CO (85 %) –por la reacción de RWGS- y una selectividad a metanol casi despreciable (P = 5 MPa, T = 523 K) [10]. En cambio, otros autores hallaron para el Pd/ZrO₂ una selectividad a metano igual a 89% para H₂/CO₂ como mezcla reactiva (P = 1.5 MPa, T = 523 K), mientras que la reacción catalítica entre el H₂ y el CO producía metanol [52,53]. De manera similar, el grupo de Lamoniér encontró que la selectividad a metanol era ~ 51 % para el Pd/ZrO₂, siendo el resto de los productos metano, dimetiléter o alcoholes superiores a partir de H₂/CO [54].

En contraste, sobre los catalizadores de Cu/ZrO₂ el metanol fue el producto mayoritario, ya sea desde CO, CO₂ o de mezclas CO₂/CO [32,50,52].

Dentro de los metales del grupo IB, por su parte, Baiker et al. concluyeron que los catalizadores Cu/ZrO₂ y Ag/ZrO₂ exhibían selectividades similares a metanol desde mezclas H₂/CO₂, mientras que Au/ZrO₂ mostró una mayor actividad para la reacción RWGS y la menor selectividad al alcohol [55]. Más recientemente, el grupo de Lachowska reportó la influencia del elemento metálico (Cu, Ag y Au) en la actividad catalítica de catalizadores basados en soportes ZnO/ZrO₂ para la síntesis de metanol a partir de la hidrogenación de CO₂ (P = 8 MPa, T = 493 K) [43,56]. En este trabajo se encontró que los catalizadores con Cu presentaban las mayores actividades a metanol con selectividades superiores al 70%, debido a una sinergia existente entre el Cu y el ZnO o ZrO₂, mientras que los materiales con Au y Ag presentaron una buena selectividad –pero no actividad- a metanol [43].

En síntesis, es posible concluir que (soslayando aspectos tales como el costo de inversión) el Pd soportado sobre el ZrO₂ sería activo en la síntesis de metanol a partir de H₂/CO y no así desde H₂/CO₂, a diferencia del Pd soportado sobre el Ga₂O₃ que es activo a metanol para la hidrogenación de CO₂. Por otro lado, empero, el Pd presenta el severo inconveniente de poseer extrema afinidad por el CO, por lo que este reactivo

lo envenena (reversiblemente) cuando su presión parcial dentro del reactor es superior a pocos Torr, dejando escasa superficie metálica disponible para disociar hidrógeno. Por consiguiente, resulta evidente que el Pd no sería la mejor opción a escoger para la reacción de síntesis de metanol a partir de dióxido de carbono en presencia de CO y que conviene sustituirlo por otro metal activo con capacidad para disociar hidrógeno molecular eficientemente bajo estas condiciones operativas. Se optó entonces por emplear Cu como metal activo, al no presentar el inconveniente de envenenarse con CO, por lo que sería capaz de operar en condiciones reales y compatibles con un proceso industrial viable, es decir, incluyendo el reciclo de no condensables que constituye una mezcla ternaria $H_2/CO_2/CO$, además de ser económicamente más accesible que otros metales potencialmente equivalentes. El cobre, como único constituyente de un material catalítico para este proceso es inactivo [57] pero afortunadamente, como se viera en los párrafos precedentes, en conjunción con varios óxidos tiene un papel preponderante, tanto como sitio de activación del CO_2 [58] o como productor de hidrógeno atómico [33].

Surge así el interés de ensayar formulaciones mixtas del tipo $Ga_2O_3-ZrO_2$, donde luego se soporte la función metálica (Cu), a fin de que resulte posible hidrogenar eficientemente ambos reactivos, CO y CO_2 , sobre uno u otro de los óxidos metálicos, para alcanzar una mayor eficiencia en la producción de metanol con mezclas ternarias del tipo $H_2/CO_2/CO$.

1.3 Objetivos y desarrollo de la tesis

En línea con lo anteriormente planteado, la meta general de la presente tesis ha sido desarrollar y caracterizar exhaustivamente sistemas catalíticos novedos basados en Cu-Ga₂O₃-ZrO₂ que fueran capaces de operar en la reacción de síntesis de metanol desde mezclas ternarias H₂/CO₂/CO ricas en dióxido de carbono con alta actividad, selectividad y estabilidad, a fin de contribuir a procesos industriales de “captura” de dióxido de carbono, para disminuir así su impacto sobre el efecto invernadero.

Los objetivos específicos que se desarrollaron para alcanzar dicha meta general fueron:

(i) Síntesis de catalizadores binarios del tipo Cu/ZrO₂ y Cu/Ga₂O₃, y ternarios Cu-Ga₂O₃-ZrO₂ que mediante distintos métodos de preparación permitan desacoplar las diferentes funciones catalíticas (metálicas y oxídicas), a fin de estudiar el rol de cada uno de sus constituyentes por separado y en sus diferentes combinaciones.

(ii) Evaluación del impacto del Ga₂O₃ como promotor y del ZrO₂ como soporte, sobre el desempeño catalítico en la reacción de síntesis de metanol a partir de mezclas ternarias ricas en CO₂ (H₂/CO₂/CO), empleando un amplio rango de relaciones Ga/Cu.

(iii) Comprensión de la influencia de las interacciones entre los componentes Cu-Ga₂O₃-ZrO₂ –logradas ex profeso mediante los métodos de síntesis empleados- sobre las características superficiales de los catalizadores, especialmente sobre la función metálica ‘cobre’ y, principalmente, sobre los desempeños catalíticos.

Para lograr tales objetivos se prepararon los soportes puros –ZrO₂ y Ga₂O₃- y los ‘mixtos’ Ga₂O₃/ZrO₂ con diferentes cargas de galia (1-9 %p/p) utilizando métodos de sol-gel e impregnación acotados que permitieran obtener materiales libres de impurezas. Se sintetizaron los catalizadores binarios (Cu/ZrO₂ y Cu/Ga₂O₃) y ternarios (Cu/Ga₂O₃/ZrO₂ y Ga₂O₃/Cu/ZrO₂) empleando dos métodos diferentes para incorporar el Cu, intercambio iónico e impregnación por humedad incipiente, de manera de variar

el grado de interacción entre los diferentes componentes. En el Capítulo 2 se describen los resultados alcanzados de dicha etapa del trabajo de la tesis junto con los de las medidas de dispersión de Cu (mediante cromatografía frontal de N_2O).

Posteriormente se evaluó el desempeño catalítico hacia la síntesis selectiva de metanol a 3 MPa y 523 K sobre el conjunto de materiales sintetizados empleando mezclas de reacción ternarias ricas en dióxido de carbono, modificando la concentración de CO en las mismas, es decir $H_2/CO_2/CO$ e $H_2/CO_2/He$ (75/22/3 %, en ambos casos). Los resultados de los ensayos y la comparación del desempeño catalítico de los diferentes materiales sintetizados se muestran en el Capítulo 3.

Se caracterizaron posteriormente los catalizadores más representativos de los diferentes desempeños hallados en la reacción de síntesis de metanol. Así, en el Capítulo 4 se analizan, por ejemplo, las características estructurales por difracción de rayos X (XRD) y se explora el grado de interacción Cu- Ga_2O_3 mediante las técnicas de reducción a temperatura programada con H_2 (TPR- H_2) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) sobre catalizadores oxidados y reducidos en O_2 e H_2 , respectivamente.

No obstante, para lograr una comprensión más acabada del proceso de reducción de CuO a Cu^0 , la estabilidad de la dispersión del cobre y el comportamiento del par redox Cu^+/Cu^0 , y encontrar indicios de alguna correlación con el desempeño de los catalizadores, se investigó en detalle el efecto de la exposición a CO de un subconjunto representativo de catalizadores oxidados o reducidos como así también a mezclas de CO/ CO_2 . De este modo en el Capítulo 5 se exponen los resultados de dicha caracterización detallada empleando XPS y especialmente FTIR, de manera complementaria.

Finalmente, en el Capítulo 6 se resumen las conclusiones más importantes de este trabajo de tesis y se describen algunas líneas futuras de acción.

1.4 Referencias

- [1] J. Wambach, A. Baiker, A. Wokaun; CO₂ hydrogenation over metal/zirconia catalysts; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, **1999**, 5071-5080.
- [2] G. Hoogers, D. Thompsett; Catalysis in proton exchange membrane fuel cell technology; *Cattech*, 6, **2000**, 106-124.
- [3] F. Marschner, F. W. Moeller; Methanol synthesis; *Appl. Ind. Catal.*, 2, **1983**, 215-243.
- [4] G. C. Chinchén, P. J. Denny, J. R. Jennings, M. S. Spencer, K. C. Waugh; Synthesis of methanol. Part 1. Catalysts and kinetics; *Appl. Catal.*, 36, **1988**, 1-65.
- [5] S. Collins, G. Finos, R. Alcántara, E. Rio, S. Bernal, A. Bonivardi; Effect of gallia doping on the acid-base and redox properties of ceria; *Appl. Catal. A*, 388, **2010**, 202-210.
- [6] K. Wade, A. J. Banister; The Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium; *Comprehensive Inorganic Chemistry*; Pergamon Press, Gran Bretaña, 12, **1973**, 993-1172.
- [7] E. A. González, P. V. Jasen, A. Juan, S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; Hydrogen adsorption on β -Ga₂O₃(100) surface containing oxygen vacancies; *Surf. Sci.*, 575, **2005**, 171-180.
- [8] S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; Infrared spectroscopic study of the carbon dioxide adsorption on the surface of Ga₂O₃ polymorphs; *J. Phys. Chem. B*, 110, **2006**, 5498-5507.
- [9] A. L. Bonivardi, M. A. Baltanás, D. L. Chiavassa; Structural support effects in the systematic preparation of Pd/SiO₂ catalyst for methanol synthesis by ion exchange techniques; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 75, **1993**, 1801-1804.
- [10] T. Fujitani, M. Saito, Y. Kanai, T. Watanabe, J. Nakamura, T. Uchijima; Development of an active Ga₂O₃ supported palladium catalyst for the synthesis of methanol from carbon dioxide and hydrogen; *Appl. Catal. A*, 125, **1995**, L199-L202.
- [11] A. L. Bonivardi, D. L. Chiavassa, C. A. Querini, M. A. Baltanás; Enhancement of the catalytic performance to methanol synthesis from CO₂/H₂ by gallium addition to palladium/silica catalysts; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130, **2000**, 3747-3752.
- [12] S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; An infrared study of the intermediates of methanol synthesis from carbon dioxide over Pd/ β -Ga₂O₃; *J. Catal.*, 226, **2004**, 410-421.

- [13] S. E. Collins, J. J. Delgado, C. Mira, J. J. Calvino, S. Bernal, D. L. Chiavassa, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; The role of Pd-Ga bimetallic particles in the bifunctional mechanism of selective methanol synthesis via CO₂ hydrogenation on a Pd/Ga₂O₃ catalyst; *J. Catal.*, 292, **2012**, 90-98.
- [14] D. L. Chiavassa, J. Barrandeguy, A. L. Bonivardi, M. A. Baltanás; Methanol synthesis from CO₂/H₂ using Ga₂O₃-Pd/silica catalysts: impact of reaction products; *Catal. Today*, 133-135, **2008**, 780-786.
- [15] S. E. Collins, D. L. Chiavassa, A. L. Bonivardi, M. A. Baltanás; Hydrogen spillover in Ga₂O₃-Pd/SiO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂/H₂; *Catal. Letters*, 103, **2005**, 83-88.
- [16] S. E. Collins, M. A. Baltanás, J. L. G. Fierro, A. L. Bonivardi; Gallium-hydrogen bond formation on gallium and gallium-palladium silica-supported catalysts; *J. Catal.*, 211, **2002**, 252-264.
- [17] D. L. Chiavassa, S. E. Collins, A. L. Bonivardi, M. A. Baltanás; Methanol synthesis from CO₂/H₂ using Ga₂O₃-Pd/silica catalysts: kinetic modeling; *Chem. Eng. J.*, 150, **2009**, 204-212.
- [18] S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; Hydrogen chemisorption on gallium oxide polymorphs; *Langmuir*, 21, **2005**, 962-970.
- [19] M. Saito, T. Fujitani, I. Takahara, T. Watanabe, M. Takeuchi, Y. Kanai, K. Moriya, T. Kakumoto; Development of Cu/ZnO-based high performance catalysts for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation; *Energy Convers. Mgmt.*, 36(6-9), **1995**, 577-580.
- [20] M. Saito, T. Fujitani, M. Takeuchi, T. Watanabe; Development of copper/zinc oxide-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen; *Appl. Catal. A.*, 138, **1996**, 311-318.
- [21] M. Saito, M. Takeuchi, T. Watanabe, J. Toyir, S. Luo, J. Wu; Methanol synthesis from CO₂ and H₂ over a CuZnO-based multicomponent catalyst; *Energy Convers. Mgmt.*, 38, **1997**, S403-S408.
- [22] J. Toyir, P. Ramírez de la Piscina, J. L. G. Fierro, N. Homs; Highly effective conversion of CO₂ to methanol over supported and promoted copper-based catalysts: influence of support and promoter; *Appl. Catal. B*, 29, **2001**, 207-215.

- [23] J. Toyir, P. Ramírez de la Piscina, J. L. G. Fierro, N. Homs; Catalytic performance for CO₂ conversion to methanol of gallium-promoted copper-based catalysts: influence of metallic precursors; *Appl. Catal. B*, 34, **2001**, 255-266.
- [24] J. Toyir, P. Ramírez de la Piscina, J. Llorca, J. L. G. Fierro, N. Homs; Methanol synthesis from CO₂ and H₂ over gallium promoted copper-based supported catalysts. Effect of hydrocarbon impurities in the CO₂/H₂ source; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, **2001**, 4837-4842.
- [25] M. Lachowska, J. Skrzypek; Ga, Mn and Mg promoted copper/zinc/zirconia catalysts for hydrogenation of carbon dioxide to methanol; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 153, **2004**, 173-176.
- [26] J. Sloczynski, R. Grabowski, P. Olszewski, A. Kozłowska, J. Stoch, M. Lachowska, J. Skrzypek; Effect of metal oxide additives on the activity and stability of Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts in the synthesis of methanol from CO₂ and H₂; *Appl. Catal. A*, 310, **2006**, 127-137.
- [27] E. Samei, M. Taghizadeh, M. Bahmani; Enhancement of stability and activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts by colloidal silica and metal oxides additives for methanol synthesis from a CO₂-rich feed; *Fuel Process. Technol.*, 96, **2012**, 128-133.
- [28] R. Ladera, F. J. Pérez-Alonso, J. M. González-Carballo, M. Ojeda, S. Rojas, J. L. G. Fierro; Catalytic valorization of CO₂ via methanol synthesis with Ga-promoted Cu–ZnO–ZrO₂ catalysts; *Appl. Catal. B*, 142-143, **2013**, 241-248.
- [29] J. K. Dewhurst, J. E. Lowther; Relative stability, structure, and elastic properties of several phases of pure zirconia; *Phys. Rev.*, 57, **1998**, 741-747.
- [30] S. Ardizzone, C. L. Bianchi; Electrochemical features of zirconia polymorphs. The interplay between structure and surface OH species; *J. Electroanal. Chem.*, 465, **1999**, 136-141.
- [31] K. Pokrovski, K. T. Jung, A. T. Bell; Investigation of CO and CO₂ adsorption on tetragonal and monoclinic zirconia; *Langmuir*, 17, **2001**, 4297-4303.
- [32] Y. Amenomiya; Methanol synthesis from CO₂ + H₂ II. Copper-based binary and ternary catalysts; *Appl. Catal.*, 30, **1987**, 57-68.

- [33] M. D. Rhodes, A. T. Bell; The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H₂ over Cu/ZrO₂ catalysts: Part I. Steady-state studies; *J. Catal.*, 233, **2005**, 198-209.
- [34] M. D. Rhodes, K. A. Pokrovski, A.T. Bell; The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H₂ over Cu/ZrO₂ catalysts: Part II. Transient-response infrared studies; *J. Catal.*, 233, **2005**, 210-220.
- [35] Z. Ma, C. Yang, W. Wei, W. Li, Y. Sun; Catalytic performance of copper supported on zirconia polymorphs for CO hydrogenation; *J. Mol. Catal.*, 231, **2005**, 75-81.
- [36] I. Fisher, H. C. Woo, A. T. Bell; Effects of zirconia promotion on the activity of Cu/SiO₂ for methanol synthesis from CO/H₂ and CO₂/H₂; *Catal. Lett.*, 44, **1997**, 11-17.
- [37] W. J. Shen, M. Okumura, Y. Matsumura, M. Haruta; The influence of the support on the activity and selectivity of Pd in CO hydrogenation; *Appl. Catal. A*, 213, **2001**, 225-232.
- [38] J. Wu, M. Saito, M. Takeuchi, T. Watanabe; The stability of Cu/ZnO-based catalysts in methanol synthesis from a CO₂-rich feed and from a CO-rich feed; *Appl. Catal. A*, 218, **2001**, 235-240.
- [39] J. Xiao, D. Mao, X. Guo, J. Yu; Effect of TiO₂, ZrO₂, and TiO₂-ZrO₂ on the performance of CuO-ZnO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol; *Appl. Surf. Sci.*, 338, **2015**, 146-153.
- [40] Y. W. Suh, S. H Moon, H. K. Rhee; Active sites in Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts for methanol synthesis from CO/H₂; *Catal. Today*, 63, **2001**, 447-452.
- [41] G. Bonura, M. Cordaro, C. Cannilla, F. Arena, F. Frusteri; The changing nature of the active site of Cu-Zn-Zr catalysts for the CO₂ hydrogenation reaction to methanol; *Appl. Catal. B*, 152-153, **2014**, 152-161.
- [42] H. D. Zhuang, S. F. Bai, X. M. Liu, Z. F. Yan; Structure and performance of Cu/ZrO₂ catalyst for the synthesis of methanol from CO₂ hydrogenation; *J. Fuel Chem. Technol.*, 38, **2010**, 462-467.
- [43] J. Sloczynski, R. Grabowski, A. Kozłowska P. Olszewski, J. Stoch, J. Skrzypek, M. Lachowska; Catalytic activity of the M/(3ZnO·ZrO₂) system (M= Cu, Ag, Au) in the hydrogenation of CO₂ to methanol; *Appl. Catal. A*, 278, **2004**, 11-23.

- [44] X. Liu, G. Q. Lu, Z. Yan; Nanocrystalline zirconia as catalyst support in methanol synthesis; *Appl. Catal. A*, 279, **2005**, 241-245.
- [45] X. Liu, Z. Yan, G. Q. Lu; Role of nanosized zirconia on the properties of Cu/Ga₂O₃/ZrO₂ catalysts for methanol synthesis; *Chin. J. Chem.*, 24, **2006**, 172-176.
- [46] K. Samson, M. Sliwa, R. P. Socha, K. Gora-Marek, D. Mucha, D. Rutkowska-Zbik, J-F. Paul, M. Ruggiero-Mikołajczyk, R. Grabowski, J. Słoczynski; Influence of ZrO₂ structure and copper electronic state on activity of Cu/ZrO₂ catalysts in methanol synthesis from CO₂; *ACS Catal.*, 4, **2014**, 3730-3741.
- [47] R. A. Koeppel, A. Baiker, A. Wokaun; Copper/zirconia catalysts for the synthesis of methanol from carbon dioxide: Influence of preparation variables on structural and catalytic properties of catalysts; *Appl. Catal. A*, 84, **1992**, 77-102.
- [48] K. T. Jung, A. T. Bell; Effects of zirconia phase on the synthesis of methanol over zirconia-supported copper; *Catal. Lett.*, 80, **2002**, 63-68.
- [49] S. Xie, E. Iglesia, A. T. Bell; Water-assisted tetragonal-to-monoclinic phase transformation of ZrO₂ at low temperatures; *Chem. Mater.*, 12, **2000**, 2442-2447.
- [50] G. J. J. Bartley, R. Burch; Support and morphological effects in the synthesis of methanol over Cu/ZnO, Cu/ZrO₂ and Cu/SiO₂ catalysts; *Appl. Catal.*, 43, **1988**, 141-153.
- [51] Y. Nitta, O. Suwata, Y. Ikeda, Y. Okamoto, T. Imanaka; Copper-zirconia catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide: effect of ZnO addition to Cu-ZrO₂ catalysts; *Catal. Lett.*, 26, **1994**, 345-354.
- [52] C. Schild, A. Wokaun, A. Baiker; On the hydrogenation of CO and CO₂ over copper/zirconia and palladium/zirconia catalysts; *Fresenius J. Anal. Chem.*, 341, **1991**, 395-401.
- [53] A. Baiker, D. Gasser; Supported palladium catalyst prepared from amorphous palladium-zirconium. Structural properties and catalytic behaviour in the hydrogenation of carbon dioxide; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 85, **1998**, 999-1007.
- [54] M. J. Perez-Zurita, M. Cifarelli, M. L. Cubeiro, J. Alvarez, M. Goldwasser, E. Pietri, L. Garcia, A. Aboukakis, J. F. Lamonier; Palladium-based catalysts for the synthesis of alcohols; *J. Mol. Catal.*, 206, **2003**, 339-351.

- [55] A. Baiker, M. Kilo, M. Maciejewski, S. Menzi, A. Wokaun; Hydrogenation of CO₂ over copper, silver and gold/zirconia catalysts: comparative study of catalyst properties and reaction pathways; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 75, **1993**, 1257-1272.
- [56] J. Sloczynski, R. Grabowski, A. Kozłowska, M. Lachowska, J. Skrzypek; Effect of additives and a preparation method on catalytic activity of Cu/ZnO/ZrO₂ system in the carbon dioxide hydrogenation to methanol; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 153, **2004**, 161-164.
- [57] K. Klier; Methanol Synthesis; *Adv. Catal.*, 31, **1982**, 243-313.
- [58] G. Liu, D. Willcox, M. Garland, H.H. Kung; The role of CO₂ in methanol synthesis on Cu-Zn oxide: An isotope labeling study; *J. Catal.*, 96, **1985**, 251-260.

Capítulo 2

Síntesis y caracterización de materiales

2.1 Introducción

Si bien actualmente se puede afirmar que los catalizadores basados en cobre han sido extensamente estudiados, aún queda un gran camino por recorrer para comprender plenamente la influencia de las diversas rutas de síntesis de estos catalizadores y la composición de los mismos sobre, por ejemplo, las interacciones entre el metal y los soportes y/o, principalmente, la relación entre las diversas características físicas y químicas resultantes de estos materiales y su desempeño catalítico.

En particular, esta tesis tiene como objetivo general contribuir al estudio exhaustivo de materiales del tipo $\text{Cu-ZrO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ empleados en la síntesis de metanol. Por lo tanto, este objetivo implicó un análisis de la numerosa bibliografía existente sobre los diferentes métodos de síntesis de este tipo de catalizadores [1-8], la toma de decisiones acerca de los métodos de preparación que se aplicarían en este trabajo (en particular para la incorporación de la función metálica) y finalmente la preparación de la totalidad de los mismos. Especialmente este capítulo se dedica a la síntesis de catalizadores binarios Cu-ZrO_2 y $\text{Cu-Ga}_2\text{O}_3$, y ternarios $\text{Cu-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ con relaciones atómicas Ga/Cu variables, empleando dos métodos de incorporación del cobre: (i.) el intercambio iónico y (ii.) la impregnación por humedad incipiente, a fin de evaluar el efecto de la interacción Cu-ZrO_2 y/o $\text{Cu-Ga}_2\text{O}_3$ sobre las propiedades químicas y físicas de los catalizadores y, obviamente, sobre su desempeño para el proceso de interés. Por ende, además de emplear los dos métodos de adición del Cu antes mencionados, se evaluó también la influencia de alterar el orden de agregado de los reactivos, junto con el efecto de variar el tratamiento térmico realizado sobre el ZrO_2 intercambiado con Cu(II) previo a la incorporación de Ga_2O_3 .

En este capítulo se detallan también algunos de los ensayos de caracterización que se llevaron a cabo sobre los sólidos sintetizados, para ponderar el peso de los parámetros de preparación en las propiedades de los mismos. Entre estos ensayos se encuentra la fisisorción de N_2 a 77 K para la caracterización textural y la cromatografía

frontal de N_2O para la evaluación de la dispersión de cobre. Asimismo, se consignan en este capítulo los estudios realizados sobre el comportamiento adsorptivo de los complejos amino de Cu(II) sobre los soportes Ga_2O_3 , ZrO_2 y $6-Ga_2O_3/ZrO_2$.

2.2 Experimental

Los métodos de síntesis empleados por diversos autores para la preparación de óxidos de ZrO_2 y Ga_2O_3 corresponden a propuestas que (bien sea por razones de tecnología de materiales o de costos) no siempre se asocian con la obtención de óxidos puros. Por lo tanto, en el presente trabajo de tesis se consideró necesario emplear métodos de preparación capaces de dejar “residuos” fácilmente eliminables, lo cual acotó fuertemente las propuestas disponibles a seleccionar. Este condicionamiento, no obstante, resulta imprescindible para establecer bases racionales que vinculen la morfología/estructura de los soportes con el desempeño catalítico. De esta manera, ambos óxidos puros - ZrO_2 y Ga_2O_3 - fueron sintetizados por el método sol-gel, en medio básico, excluyendo deliberadamente el empleo de sales precursoras y/o reactivos que pudiesen contaminarlos con cationes o aniones residuales durante las diferentes etapas de la preparación. Por la misma razón, se utilizaron recipientes inertes para evitar por ejemplo la incorporación de SiO_2 de las paredes de recipientes de vidrio. Se excluyó por consiguiente la posibilidad de trabajar con $ZrOCl_2$, $GaCl_3$ y se evitó seguir procedimientos o métodos de síntesis que pudieran dopar con iones al material inadvertidamente, tales como: digestiones prolongadas en medio básico en recipientes de vidrio [9-11], utilización de tensoactivos aniónicos [12-14], bases fuertes derivadas de cationes alcalinos [11], entre otros. La preparación de ZrO_2 por el método sol-gel a partir de alcóxidos de Zr(IV), seguido de secado en aire, se juzgó como el método más adecuado [15], mientras que el Ga_2O_3 se sintetizó mediante la precipitación de $Ga(OH)_3$ a partir de nitrato de galio con una solución etanólica de NH_4OH [16-18].

Así, para ponderar el efecto de la interacción entre el Cu y los 'soportes' (ZrO_2 , Ga_2O_3 , Ga_2O_3/ZrO_2) se prepararon varias series de catalizadores, empleando en todos los casos una carga de Cu de 2 % p/p. Los métodos de preparación utilizados para adicionar el Cu fueron: (i.) impregnación por humedad incipiente de nitrato de cobre (IW) e (ii.) intercambio iónico (IE) de sus complejos amino a pH 11. En principio, este último método de preparación permitiría obtener una mayor dispersión del cobre sobre los materiales y/o una mayor interacción entre el metal y los soportes oxidicos.

En segundo lugar, y formando también parte de este estudio de la interacción entre el cobre y los soportes, se incorporó el óxido de galio (por vía de la impregnación por humedad incipiente) *a posteriori* de la adición del cobre por IE sobre el ZrO_2 , luego del secado o bien del secado y calcinado del material precursor: Cu/ZrO_2 . En el primer caso se esperaría obtener una mayor interacción entre el cobre y la galia, a diferencia del segundo en el que el cobre ya se halla en forma de CuO antes de la adición de la sal de Ga(III).

En conclusión, se preparó un conjunto de catalizadores Cu-Ga-Zr, que denominaremos genéricamente $Cu-Ga_2O_3/ZrO_2$, empleando los métodos: impregnación por humedad incipiente e intercambio iónico para incorporar el metal. Subsecuentemente se llevo a cabo un tratamiento térmico de calcinación y reducción *in-situ* para activar los catalizadores, previo a su uso en la síntesis de metanol.

2.2.1 Preparación de los soportes puros ZrO_2 , Ga_2O_3 y los óxidos mixtos Ga_2O_3/ZrO_2

Para la obtención de óxido de circonio puro se prepararon 4 lotes (~ 50 g de ZrO_2 por lote), a partir de la hidrólisis de n-propóxido de circonio en 1-propanol a temperatura ambiente. Para cada lote, se adicionaron 255 cm³ de $Zr(n-PrO)_4$ (70 % p/p) en 1-propanol a 750 cm³ de 1-propanol (n-PrOH). A esta solución se agregaron 45 cm³ de agua bidestilada (BD), en un lapso de 30 min, bajo agitación mecánica, a temperatura ambiente. La suspensión resultante se envejeció durante aprox. 70 h a

temperatura ambiente y luego se eliminó el sobrenadante por decantación. En todas las preparaciones se trabajó con una relación molar n-PrOH/Zr(n-PrO)₄ igual a 17 y H₂O/Zr(n-PrO)₄ igual a 4.3 [15].

El sólido obtenido en cada uno de los lotes fue lavado 20 veces con agua BD (15 cm³/g) por decantación hasta la remoción del alcohol. El producto lavado fue secado en estufa a 343 K (24 h) y 383 K (3 h). Seguidamente, el material molido (40-mesh, tamaño final de partículas < 417 μm) fue calcinado en aire sintético a 723 K (4 h, 2 K/min, 200 cm³/min) y finalmente bajo flujo de oxígeno puro (2 h, 100 cm³/min), en alícuotas de 10 g c/u en un reactor de vidrio con placa de vidrio fritada (7 cm²). Los materiales provenientes de estas calcinaciones fueron mezclados bajo agitación manual hasta obtener un producto homogéneo, denominado de ahora en más 'ZrO₂ puro'.

El óxido de galio se preparó en 2 lotes, empleando la metodología utilizada por Collins et al. [16,17] (~ 10 g por lote). A 800 cm³ de una solución al 6 % p/p de Ga(NO₃)₃.8H₂O en etanol bajo agitación magnética y a temperatura ambiente se le adicionó una solución de NH₄OH(aq.) al 25 % diluido 1:1 en etanol (1.5 cm³/min) hasta precipitación total del gel de Ga(OH)₃ hidratado. Las suspensiones resultantes se envejecieron a temperatura ambiente durante 4 h. El sólido fue separado por centrifugación cada vez y los iones nitrato remanentes fueron eliminados por sucesivos lavados.

Los geles lavados fueron luego secados en estufa bajo vacío (~ 0.04 atm) a 333 K (12 h, 2 K/min). Posteriormente los geles secados y molidos (40-mesh) se calcinaron bajo un flujo de aire sintético a 723 K (5 h, 2 K/min, 100 cm³/min) en un reactor de vidrio (alícuotas de 10 g c/u). El sólido calcinado fue finalmente mezclado bajo agitación manual hasta obtener un producto homogéneo, denominado de ahora en más 'Ga₂O₃ puro'.

Asimismo, se estableció un protocolo de deposición del óxido de galio sobre el ZrO₂ (S_{BET}= 25 m²/g; V_p= 0.018 cm³_{STP}/g -Ver apartado 2.3.3-), mediante impregnación por

humedad incipiente de soluciones de nitrato de galio, para obtener materiales mixtos $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, con diferentes cubrimientos superficiales de Ga_2O_3 . Para ello, sobre alícuotas del óxido de circonio puro (8.5 g) se adicionaron gota a gota, a temperatura ambiente, 4.4 cm^3 de soluciones acuosas de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ en un rango de concentraciones variable de modo tal de obtener materiales $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ con cargas de galia de 1, 6 y 9 % p/p, las cuales corresponden a cubrimientos teóricos de galia ($\theta_{\text{Ga}_2\text{O}_3}$) iguales a 0.18, 0.58 y 0.67 respectivamente, como se detalla más abajo (estas cargas de galio permiten tener, también una amplia variedad de relaciones atómicas Ga/Cu, iguales a 1/3, 2/1 y 3/1, respectivamente). Luego de la impregnación, estos materiales fueron secados en estufa a 383 K (4 h, 2 K/min). A posteriori, para descomponer el $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, cada material se calcinó en aire a 673 K (4 h, 3 K/min, 100 cm^3/min) en un reactor de vidrio (alícuotas de 8.5 g c/u). Estos soportes mixtos, calcinados y tamizados, fueron rotulados como x- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, donde la x denota el porcentaje másico nominal de Ga_2O_3 .

2.2.2 Preparación de los catalizadores

Como ya se expresara, para ponderar la influencia de los métodos de preparación en el desempeño catalítico de estos catalizadores del tipo $\text{Cu-Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ y -más específicamente- el impacto de dichos métodos sobre las interacciones (o bifuncionalidad) metal-soporte, se prepararon en primer lugar dos series de catalizadores, considerando tanto los óxidos puros como mixtos (i.e., ZrO_2 , Ga_2O_3 y $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$), empleando en todos los casos una carga de Cu del 2 % p/p. Los métodos de preparación utilizados en cada serie para adicionar el Cu fueron: (i.) impregnación por humedad incipiente (IW) de nitrato de cobre y (ii.) intercambio iónico (IE) de sus complejos amino a pH 11.

Los materiales de la serie de impregnación por humedad incipiente, de aquí en más denominados IW Cu/ Ga_2O_3 , IW Cu/ ZrO_2 e IW Cu/x- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, fueron secados a 383

K (4 h, 2 K/min). Por su parte, los de la serie de intercambio iónico, de ahora en más designados IE Cu/Ga₂O₃, IE Cu/ZrO₂ e IE Cu/x-Ga₂O₃/ZrO₂, se secaron secuencialmente a 323 K (18 h, 2 K/min) y 383 K (4 h, 2 K/min). Finalmente, los materiales de ambas series fueron calcinados en aire sintético en reactores de vidrio a 673 K (2 h, 2 K/min, 100 cm³/min).

Como se mencionara anteriormente, en dos series complementarias, para modular la interacción metal-soporte hacia la galia o la circonia, respectivamente, se incorporó el óxido de galio por IW a posteriori de la adición de Cu(II) sobre el ZrO₂ por intercambio iónico, luego del secado o secado y calcinado del precursor de Cu/ZrO₂ [nomenclados IE Cu/ZrO₂ (D) e IE Cu/ZrO₂, respectivamente]. En el primer caso se espera obtener una mayor interacción entre el cobre y la galia, a diferencia del segundo material en el que el cobre ya se halla en forma de CuO y asociado a la circonia.

Cada serie de materiales ternarios se preparó, como en los casos anteriores, con cargas de galia de 1, 6 y 9 % p/p, lo que equivale a $\theta_{\text{Ga}_2\text{O}_3}$ iguales a 0.18, 0.58 y 0.67, respectivamente, y a relaciones atómicas Ga/Cu iguales a 1/3, 2/1 y 3/1, respectivamente.

Para la incorporación de Ga₂O₃ por impregnación a humedad incipiente se utilizaron, en cada caso, alícuotas de aprox. 8 g de los precursores binarios IE Cu/ZrO₂ (D) e IE Cu/ZrO₂. Posteriormente a la impregnación con nitrato de galio, los precursores de ambas series fueron secados a 383 K (4 h, 2 K/min) y calcinados en aire sintético a 673 K (2 h, 2 K/min, 100 cm³/min). Los catalizadores de estas series son denominados de aquí en más como x-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D) y x-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ respectivamente.

Las incorporaciones de cobre por intercambio iónico sobre los soportes puros (ZrO₂, Ga₂O₃) y los óxidos mixtos (x-Ga₂O₃/ZrO₂) se llevaron a cabo poniendo en contacto lotes de aprox. 8 g de los sólidos con una solución acuosa amoniacal de los

complejos de cobre a pH 11 (principalmente $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) a temperatura ambiente, bajo agitación magnética y empleando una relación líquido a sólido igual a 200 cm^3/g . Luego de 2 h, las suspensiones resultantes fueron filtradas bajo vacío, empleando filtros de celulosa Schwarzband 589. Los sólidos remanentes fueron entonces lavados 2 veces con una solución amoniacal de pH 11 durante 15 min, bajo agitación, empleando una relación líquido a sólido igual a 40 cm^3/g y finalmente filtrados bajo vacío.

Cada uno de los precursores sintetizados fue molido cuidadosamente en un mortero de ágata y tamizado por un tamiz Tyler de 60-80 mesh (tamaño final de partículas 246-175 μm) antes de su almacenamiento.

2.2.3 Reactivos y gases

Se utilizaron los siguientes reactivos: n-propóxido de circonio(IV) $[\text{Zr}(\text{n-PrO})_4]$ en 1-propanol (70 % p/p, Sigma Aldrich), $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (99.999 % Ga, Sigma Aldrich), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.999 % Cu, Sigma Aldrich), etanol pro-análisis (99.5 %, Cicarelli), KNO_3 (99 %, Anedra), KOH pro-análisis (≥ 85 % valoración acidimétrica, Cicarelli), HNO_3 pro-análisis (65 %, Cicarelli), solución de NH_4OH (25 %, Merck) y 1-propanol pro-análisis (99.5 %, Merck). Se empleó agua bidestilada (BD) de 16 $\text{M}\Omega$.

Algunos gases y mezclas de alta pureza: N_2 (AGA, 99.998 %), O_2 (Air Gas, 99.999 %), O_2 1%/He (Air Liquide, mezcla patrón) y N_2O 2.6%/He (INDURA, He 99.999 %), se utilizaron sin ningún tipo de purificación ulterior. Se emplearon también: H_2 (AGA, 99.996 %) purificado mediante trampas de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y tamices moleculares (5 Å Fisher) para eliminar restos de oxígeno e impurezas de agua respectivamente y He (INDURA, 99.999 %) purificado mediante una trampa de $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ para eliminar impurezas de oxígeno.

2.2.4 Caracterización de los materiales

Los soportes puros, los óxidos mixtos y los catalizadores se caracterizaron en detalle usando las siguientes técnicas:

Determinación del punto de carga cero (pzc)

Las determinaciones del punto de carga cero (o 'point of zero charge', *pzc*) de los soportes puros (ZrO_2 y Ga_2O_3) se realizaron mediante titulaciones potenciométricas. Los sólidos (~ 0.9 g ZrO_2 , 0.2 g Ga_2O_3) fueron suspendidos en 100 cm^3 de una solución acuosa de KNO_3 (0.1 M ó 1×10^{-3} M). Las suspensiones se dejaron equilibrar bajo agitación por un lapso de 1.5 h, a temperatura ambiente, mientras se burbujeaba N_2 (25 cm^3/min). Posteriormente se adicionó KOH 1 M (3 gotas) a las suspensiones, dejándolas reposar por un lapso de 30 min. Se registró entonces la evolución del pH de la suspensión en función del volumen de solución de HNO_3 0.1 M adicionado. Se siguió un procedimiento similar con soluciones-blanco de KOH sin incorporación del sólido.

Adsorción de cobre

Antes de adicionar el cobre a los soportes por intercambio iónico se realizó un estudio de la adsorción de los complejos amino de Cu(II) sobre los óxidos puros (Ga_2O_3 y ZrO_2) y uno de los óxidos mixtos (6- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$), construyendo las respectivas isothermas de adsorción a pH 11, para determinar tanto la máxima carga de Cu que es posible incorporar a cada material con dicho método como las concentraciones de la solución de cobre necesarias para obtener una carga deseada.

Estos estudios se realizaron del siguiente modo: a diferentes alícuotas de cada sólido (0.1 g) se adicionaron soluciones acuosas de los complejos amino de Cu(II) (principalmente $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) en un rango de concentración variable entre 1.4×10^{-4} y 1.3×10^{-2} M, empleando una relación constante de volumen de solución a masa de sólido igual a 200 cm^3/g . El pH durante el intercambio iónico fue controlado por la adición de NH_4OH concentrado. Cada uno de los experimentos de intercambio iónico

fue realizado a temperatura ambiente (298 K), agitando las suspensiones a intervalos con un Vortex. Luego de transcurrido un lapso de equilibrado de 2 h, las suspensiones fueron centrifugadas a 5500 rpm (15 min), filtrando posteriormente el líquido sobrenadante a través de membranas de alúmina Whatman Anotop de 0.02 μm . La cantidad de cobre intercambiado en las muestras (expresada como mmol de Cu/g) se obtuvo por diferencia de valores de las concentraciones de Cu total en la fase líquida entre el valor inicial o la solución blanco -entendiendo por tal a la solución utilizada en el intercambio iónico pero sin haber estado en contacto con el sólido- y la concentración del líquido sobrenadante luego del lapso de contacto con el sólido de 2 h.

Las concentraciones de Cu en las soluciones se determinaron por fotometría UV-Vis (484 nm), empleando el método de la batocuproína [19], en un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Shimadzu 3600 (ver Anexo 1).

A partir de la información proveniente de las isothermas de adsorción experimentales se determinaron las concentraciones iniciales de cobre necesarias para obtener una carga de aproximadamente 2 % p/p sobre los distintos soportes y así obtener los catalizadores binarios (IE Cu/ZrO₂ e IE Cu/Ga₂O₃) y ternarios IE Cu/x-Ga₂O₃/ZrO₂. Se determinó también la pérdida de cobre sufrida por cada uno de los precursores luego de cada uno de los lavados amoniacales a pH 11, a posteriori del intercambio iónico al mismo valor de pH.

Sortometría

Se midieron isothermas de adsorción de nitrógeno líquido a 77 K en equipos Micromeritics, ASAP 2020 y Accusorb 2100-E. Antes de la medición de cada isoterma, cada una de las muestras calcinadas fue evacuada bajo vacío dinámico (presión base = 1.33×10^{-4} Pa) a 523 K durante 3-4 h. Se determinaron superficies específicas por el método de Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}), volúmenes de poro (V_p) y diámetros de

poros (d_p). Los volúmenes de poro se calcularon empleando la rama de adsorción de cada isoterma por el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Dispersión de cobre

Las medidas de dispersión metálica del cobre (D_{Cu}) en los catalizadores se llevaron a cabo empleando óxido nítrico diluido, un microrreactor tubular y el sistema de pretratamiento de muestras, alimentación de reactivos y medición que se ilustra en la Figura 1. El microrreactor tubular, de acero inoxidable (11.5 cm de largo y 0.6 cm de diámetro interno), se introdujo dentro del horno calefactor de un cromatógrafo gaseoso Shimadzu A-9, equipado con un detector de termoconductividad (TCD).

En cada experiencia pequeñas alícuotas del catalizador (0.5 g, 60-80 mesh) se diluyeron con 1 g de cuarzo molido (40-60 mesh). La carga en el reactor se realizó colocando, en forma consecutiva: un tapón de lana de vidrio, lecho catalítico, tapón de lana de vidrio, lecho de precalentamiento (cuarzo molido, 40-60 mesh) y tapón de lana de vidrio. En cada corrida el catalizador fue previamente reducido bajo flujo de H_2 puro ($20 \text{ cm}^3/\text{min}$) desde temperatura ambiente hasta 553 K (2 K/min, 2 h). Esta temperatura de reducción fue seleccionada en función de: (a) la temperatura (523 K) en que se evaluó el desempeño catalítico de los catalizadores en la síntesis de metanol (ver Capítulo 3) y (b) considerando que genéricamente se aduce que esta temperatura de reducción sería suficiente para reducir el óxido de cobre soportado [5,20-27]. Seguidamente, bajo flujo de H_2 se enfrió el reactor hasta 523 K, para luego reemplazar la corriente por He ($20 \text{ cm}^3/\text{min}$, 523 K, 0.5 h) antes de enfriar el reactor hasta 318 K. Finalmente se sometieron las muestras a un flujo escalón de 0.067 % N_2O/He a 318 K ($20 \text{ cm}^3/\text{min}$).

Se asumió una estequiometría de quimisorción de $Cu:N_2O = 2:1$ para el cálculo de las áreas metálicas superficiales y se consideró una densidad atómica superficial de cobre de 1.46×10^{19} átomos de Cu/m^2 considerando que los planos (100), (110) y (111) del metal se hallan presentes en la superficie de los cristalitos en igual

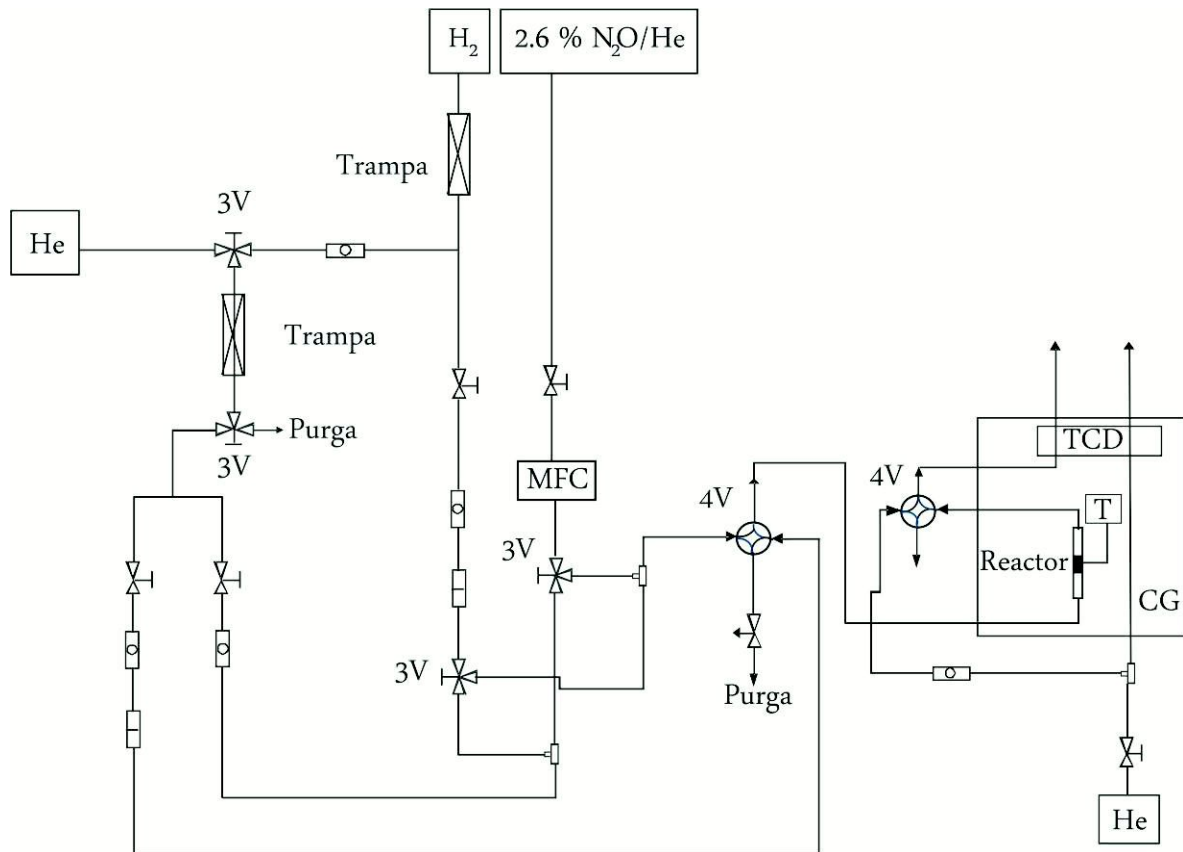


Figura 1: Esquema del sistema utilizado para la determinación de la dispersión de cobre de los catalizadores. MFC: controlador de flujo másico. TCD: detector de conductividad térmica. GC: horno termostatzado (de un cromatógrafo de gases). T: lector de temperatura.

proporción [28]. Las determinaciones de las D_{Cu} de los catalizadores se llevaron a cabo a partir del consumo de N_2O . Las curvas de calibrado del sistema se efectuaron variando el lapso de tiempo de cada escalón introducido y empleando una mezcla consistente en 0.047 % O_2/He , por tener el oxígeno una conductividad térmica similar a la del nitrógeno (5.70×10^5 y 5.68×10^5 cal/s.cm. $^{\circ}C$, respectivamente) [29].

2.3 Resultados y discusión

2.3.1 Determinación del punto de carga cero (pzc) de los óxidos

La superficie de un óxido sólido en presencia de soluciones electrolíticas no solo se hidrata, sino que simultáneamente se carga eléctricamente. El mecanismo de carga opera a través de la protonación ($-OH_2^+$) y desprotonación ($-O^-$) de los grupos hidroxilos superficiales [30]. El punto de carga cero (point zero charge, pzc) se define como el valor de pH de la solución en equilibrio con el sólido, para el cual la carga *net*a superficial es igual a cero. Intrínsecamente, en ausencia de impurezas (dopantes) superficiales o estructurales, el pzc es consecuencia del carácter ácido-base de cada óxido. Dado que uno de los métodos de incorporación del cobre a los soportes (ZrO_2 , Ga_2O_3 , Ga_2O_3/ZrO_2) llevado a cabo en el presente trabajo es el intercambio iónico, resulta importante determinar el tipo de carga de las partículas de estos soportes en suspensiones acuosas a cada pH, a fin de establecer las condiciones óptimas de pH para realizar dicho intercambio iónico. Como se verá en el apartado siguiente, en nuestro caso el intercambio es catiónico.

Se han desarrollado diversas técnicas con el fin de determinar experimentalmente el pzc de un sólido, entre las que se pueden mencionar las siguientes: titulaciones potenciométricas, titulaciones potenciométricas másicas, titulaciones másicas, técnica de inmersión y microelectroforesis (para la determinación del punto isoeléctrico -igual al pzc en los casos donde no ocurre adsorción específica-) [31,32]. Por su simplicidad, se optó en este trabajo por la titulación potenciométrica para la determinación del punto de carga cero de los soportes puros (ZrO_2 y Ga_2O_3). Esta técnica permite

identificar el *pzc* a partir del punto de intersección de la curva potenciométrica de una solución electrolítica (blanco) con la correspondiente curva de la suspensión del sólido [31-35].

En la Figura 2 y en la Tabla 1, se encuentran los resultados de las titulaciones potenciométricas de las soluciones blanco y de las suspensiones de los soportes ZrO_2 y Ga_2O_3 realizadas a fuerzas iónicas constantes (0.1 y 1×10^{-3} M).

El rango de valores de *pzc* obtenidos para la circonia, 6.2-6.7, se halla en concordancia con los resultados bibliográficos reportados para este óxido (ver Tabla 1). Los diferentes resultados de *pzc* encontrados en la bibliografía para el ZrO_2 se han asociado con los diferentes tipos de cristalinidad del óxido, según se halle éste cristalizado en las fases monoclinica o tetragonal, presentando un valor de *pzc* más ácido el óxido de circonio tetragonal [30,33-36]. Ardizzone et al. reportaron un decrecimiento del valor de *pzc* a medida que se incrementaba el porcentaje de la fase tetragonal frente a la monoclinica para el caso de óxido de circonio cristalizado como mezcla de ambas fases, como consecuencia de la presencia de especies OH másicas ('bulk') residuales provenientes de las especies $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ polimerizadas por puentes OH durante la formación del gel precursor del óxido, las cuales podrían reaccionar con los sitios superficiales del óxido provocando el corrimiento a valores más ácidos de *pzc* al disminuir la densidad de los sitios OH superficiales respecto del óxido monoclinico [33].

En particular, el valor promedio de *pzc* de 6.5 obtenido en este trabajo para el óxido de circonio coincide con los resultados adquiridos para la circonia cristalizada en la fase tetragonal [30,33,34], siendo esto coherente con los resultados obtenidos mediante XRD (que se verán en el Capítulo 4), los que indicaron que el óxido de circonio aquí sintetizado (por el método de sol-gel) se halla cristalizado como una mezcla de las fases tetragonal y monoclinica, presentando un mayor porcentaje de la primera fase. Sin embargo, se debe tener en cuenta que al estar el ZrO_2 suspendido en una solución acuosa durante la determinación del *pzc*, el mismo se

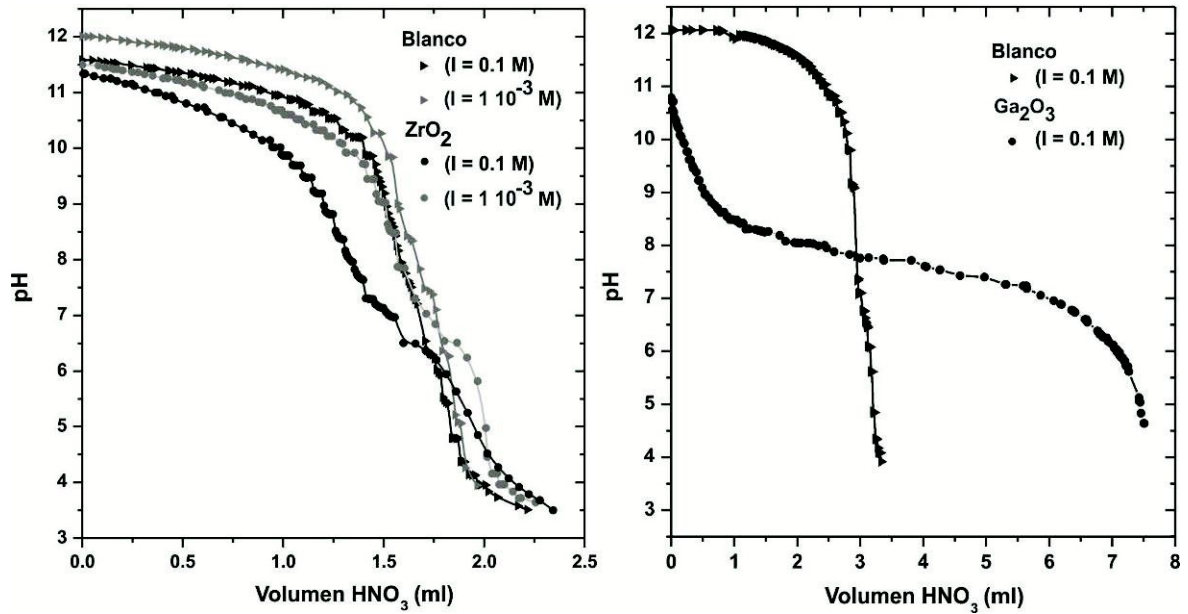


Figura 2: Curvas experimentales correspondientes al empleo de la técnica de titulación potenciométrica para la determinación del punto de carga cero (*pzc*) de los óxidos ZrO_2 y Ga_2O_3 . Masas empleadas: 0.9 g de ZrO_2 y 0.2 g de Ga_2O_3 en 100 cm^3 de KNO_3 0.1 M o 10^{-3} M.

Tabla 1: Punto de carga cero (*pzc*) de ZrO_2 y Ga_2O_3

Soporte	Fuerza iónica (I)		Valores de otros autores
	0.1 M	1×10^{-3} M	
ZrO_2	6.2	6.7	^a 8.5 [34]; ^a 6.2-7.6 [34,35] ^b 6.7 [30,33]; ^b 6.7 [36]
Ga_2O_3	7.8	-	7 [39]; 6 [38,40]; 7.5 [38,41]

^a Fase monoclinica. ^b Fase tetragonal.

hallaría cristalizado -al menos en la superficie- como fase monoclinica, ya que según lo reportado por Xie et al. [37] esto sería suficiente para producir una transformación parcial de la fase cristalográfica tetragonal. Por lo tanto, una asociación entre los valores de pzc con el tipo de fase cristalográfica presente en el sólido sería relativa.

El valor aproximado de 7.8 de pzc del $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ es similar al valor reportado por Kosmulski et al. [38] para el polimorfo $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (ver Tabla 1).

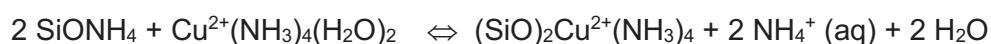
Al comparar los valores de pzc de ambos óxidos, se pone en evidencia que la circonia frente a la galia, a un dado pH alcalino mayor al pzc , tendría una mayor densidad de carga superficial negativa. Más allá de las diferencias en el pzc de ambos óxidos, al realizar una comparación de las evoluciones de pH versus adición de HNO_3 es posible apreciar que ambos óxidos poseen diferentes características superficiales, lo que sugiere diferencias en la cantidad y/o propiedades (en particular polarizabilidad) de los de sitios ácido-base. Las diferencias observadas entre los valores iniciales de pH de las suspensiones de ambos óxidos, para una misma cantidad de base adicionada a las mismas, podría asociarse a las cantidades de los óxidos existentes en las suspensiones, al número de sitios superficiales o densidad de sitios superficiales y a la relación entre la capacidad buffer de la superficie del óxido y la solución bulk.

2.3.2 Intercambio iónico de complejos amino de Cu(II) sobre los soportes

Antes de realizar la incorporación del Cu(II) sobre los soportes por IE en medio acuoso, se analizó en detalle la especiación del catión del metal en solución amoniacal, para considerar su asociación con los ligandos aminos y ponderar la eventual formación de hidróxidos y/o carbonatos provenientes de la disolución de CO_2 del ambiente [42-50]. Para ello, se utilizó una base de datos termodinámicos (Ver Anexo 1). Se realizó el cálculo empleando una concentración total de cobre superior a la necesaria para realizar los intercambios, para asegurar que aún bajo tales condiciones no hubiese formación de precipitados ($[\text{Cu}]_{\text{TOT}} = 5.2 \times 10^{-2} \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$).

Se encontró que en el rango de pH entre 6-11.5 las especies que predominan son los complejos amino, siendo la especie principal en solución a pH 11 el complejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, en concordancia con lo observado por espectroscopia UV-Vis (ver Tabla A1.1 - Anexo 1). Asimismo, se determinó que aún en presencia de CO_2 atmosférico no precipitarían de manera sustancial carbonatos de cobre a pH 11 para esta concentración del metal en la solución. Por consiguiente, no se tendría este inconveniente durante el IE.

Con esta información y antes de elaborar stocks de los catalizadores, se procedió entonces a realizar un estudio de la adsorción de los complejos amino del metal (predominantemente $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) a temperatura ambiente sobre los soportes puros ZrO_2 , Ga_2O_3 y el óxido mixto $6\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, construyendo las isotermas de adsorción a pH 11, con el fin de determinar tanto la máxima carga de cobre que es posible incorporar a cada material con dicho método, como las concentraciones de la solución de cobre necesarias para obtener una carga metálica deseada. Este tipo de estudio es necesario debido a que el IE sobre sólidos hidroxilados está limitado por el número de sitios M-OH disponibles en la superficie capaces de ser intercambiados. Para el caso del IE del complejo tetramincúprico sobre el óxido de silicio, por ejemplo, se ha sugerido que el intercambio involucra dos sitios M-OH en la superficie [52-54] (o más específicamente dos sitios M-O^- al operarse por encima del pzc):



Una reacción similar se podría plantear también para el caso del ZrO_2 y del Ga_2O_3 .

En este apartado se emplean los conceptos intercambio iónico y adsorción como equivalentes bajo la hipótesis de que el grosor de la doble capa eléctrica (κ^{-1}) sería elevado por lo que disminuiría el potencial eléctrico (Ψ) y por consiguiente la densidad de carga del sistema.

La Figura 3 muestra los resultados experimentales de la adsorción de Cu(II) por intercambio iónico, a pH 11, sobre los soportes puros luego de 2 h de contacto. Los

resultados experimentales fueron ajustados mediante los modelos de adsorción de Langmuir, Temkin y Frumkin. La Tabla 2 contiene las ecuaciones de estos modelos y los valores de los parámetros de cada uno de ellos calculados por regresión no lineal de los datos experimentales utilizando el programa Origin.

La Figura 3 sugiere que la isoterma de Langmuir es el modelo de adsorción que mejor ajusta los datos experimentales de los óxidos puros en todo el rango de concentraciones de Cu(II), lo que se refleja al comparar los valores de los residuos. Los resultados indican que es posible lograr una mayor adsorción de Cu(II) por unidad de área sobre el ZrO₂ que sobre el Ga₂O₃ ($\Gamma_s^{\text{ZrO}_2} = 1.4 \times 10^{-2}$ mmol Cu/m², $\Gamma_s^{\text{Ga}_2\text{O}_3} = 4 \times 10^{-3}$ mmol Cu/m²). Esto concuerda con lo que puede inferirse de los valores de *pzc* para estos óxidos: mayores valores de *pzc* sugieren menores densidades superficiales de carga negativa sobre Ga₂O₃ que sobre ZrO₂ a un dado pH alcalino mayor al *pzc*. Esto implica menor cantidad de cationes positivos por unidad de área sobre el material con mayor *pzc*, es decir la galia. Las diferencias en la afinidad adsorptiva de los óxidos se manifiestan también al comparar los valores de las constantes de adsorción de Langmuir, ya que la circonia posee una constante que casi duplica la del Ga₂O₃. Estas diferencias podrían deberse a las distintas características ácido-base de los óxidos más que a razones estructurales.

En el caso del óxido mixto 6-Ga₂O₃/ZrO₂, donde la adsorción máxima obtenida sobre dicho óxido alcanza un valor similar al del óxido de circonio puro ($\Gamma_s \sim 1.5 \times 10^{-2}$ mmol Cu/m²), el ajuste de los datos experimentales considerando los modelos tradicionales de las isotermas de Langmuir, Temkin o Frumkin no arrojó buenos resultados. Esto indica que un solo modelo de adsorción no fue capaz de representar el fenómeno de adsorción sobre el óxido mixto. Es decir, aún empleando un modelo combinado del tipo Langmuir-Langmuir, donde se incluyó un término correspondiente al cubrimiento de galia ($\theta_{\text{Ga}_2\text{O}_3}$) sobre la superficie de la circonia, no se logró un buen ajuste de los datos experimentales (ver Figura 4 y Tabla 3). Esto podría ser

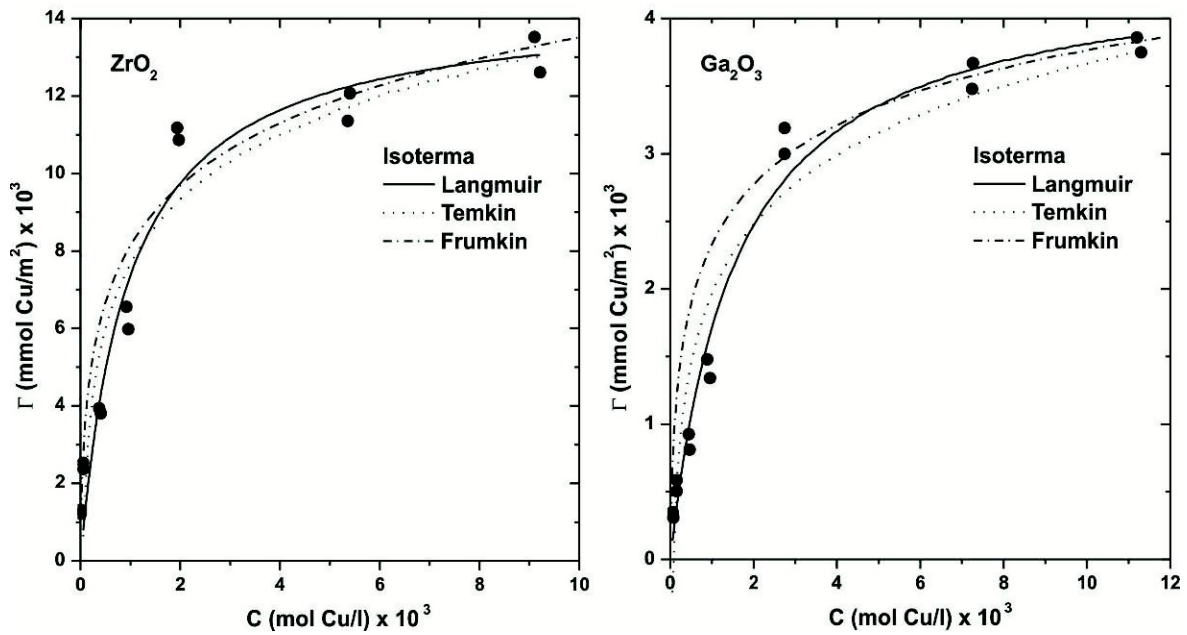


Figura 3: Adsorción de cobre en medio amoniacal sobre los sólidos ZrO_2 y Ga_2O_3 . Condiciones experimentales: $T= 298$ K, pH 11, 2 h. Las líneas continuas o de trazos indican los ajustes con las isotermas.

Tabla 2: Valores de los parámetros calculados para las isotermas de adsorción del complejo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ sobre los soportes puros al emplear los modelos de Langmuir, Temkin y Frumkin.

Isoterma	Parámetros	Soporte	
		ZrO_2	Ga_2O_3
Langmuir $K_i c_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_s - \Gamma_i}$	K_i (l/mol)	1041	637
	Γ_s (mmol/m ²)	0.014	0.004
	Adj. R-Square	0.93	0.98
Temkin $K_i c_i = \exp\left(\frac{2g\Gamma_i}{RT}\right)$	K_i (l/mol)	23679	14249
	g (J m ² /mol ²)	512	1675
	Adj. R-Square	0.88	0.92
Frumkin $K_i c_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_s - \Gamma_i} \exp\left(-\frac{2g\Gamma_i}{RT}\right)$	K_i (l/mol)	446	5124
	Γ_s (mmol/m ²)	0.277	0.005
	g (J m ² /mol ²)	- 409	- 988
	Adj. R-Square	0.89	0.96

K_i : Constante de adsorción de $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Γ_s : valor de saturación de la adsorción de $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ sobre la superficie adsorbente. g : parámetro de interacción entre las especies adsorbidas. Adj.R-square= $1 - SSE(n-1)/SST(v)$, donde n : número de datos experimentales, v : grados de libertad.

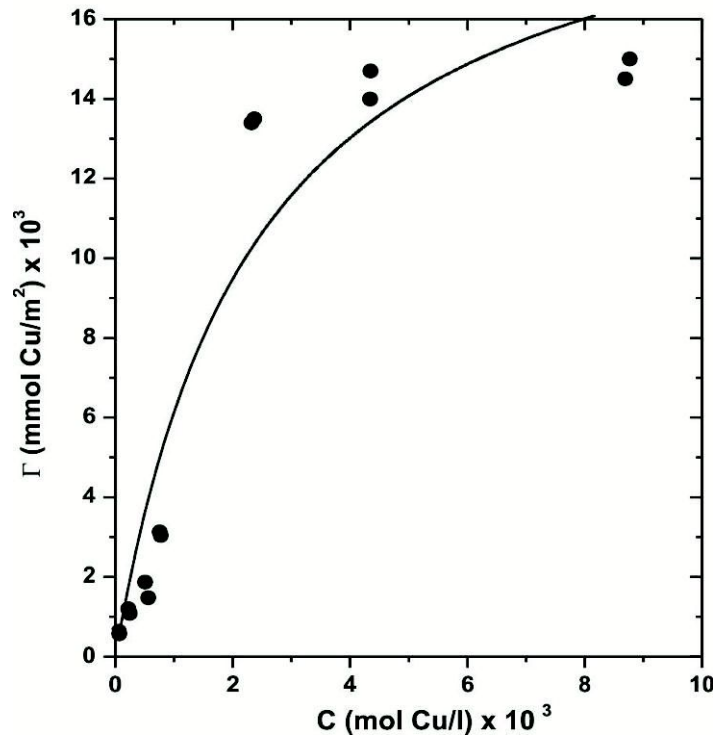


Figura 4: Adsorción de cobre en medio amoniacal sobre el óxido mixto 6-Ga₂O₃/ZrO₂ modelado según el modelo de adsorción Langmuir-Langmuir. Condiciones experimentales: T= 298 K, pH 11, 2 h.

Tabla 3: Valores de los parámetros calculados para la isoterma de adsorción del complejo [Cu(NH₃)₄]²⁺ sobre el óxido mixto 6-Ga₂O₃/ZrO₂ al emplear un modelo combinado Langmuir-Langmuir.

$$\Gamma_{Total} = \Gamma^{ZrO_2} (1 - \theta_{Ga_2O_3}) + \Gamma^{Ga_2O_3} \theta_{Ga_2O_3} =$$

$$\frac{\Gamma_s^{ZrO_2} K_i^{ZrO_2} C_i}{1 + K_i^{ZrO_2} C_i} (1 - \theta_{Ga_2O_3}) + \frac{\Gamma_s^{Ga_2O_3} K_i^{Ga_2O_3} C_i}{1 + K_i^{Ga_2O_3} C_i} (\theta_{Ga_2O_3})$$

$\Gamma_s^{ZrO_2}$ (mmol/m ²)	$K_i^{ZrO_2}$ (l/mol)	$\Gamma_s^{Ga_2O_3}$ (mmol/m ²)	$K_i^{Ga_2O_3}$ (l/mol)	$\theta_{Ga_2O_3}$	Adj. R-Square
0.015	419	0.04	419	0.22	0.89

K_i: Constante de adsorción de [Cu(NH₃)₄]²⁺. Γ_s: valor de saturación de la adsorción de [Cu(NH₃)₄]²⁺. θ_{Ga₂O₃}: cubrimiento de galio. Adj.R-square= 1 - SSE(n-1)/SST(v) donde n: número de datos experimentales, v: grados de libertad.

consecuencia de que, dependiendo de la concentración de cobre(II) en las soluciones, los complejos se adsorben preferentemente sobre uno u otro de los óxidos. Los datos experimentales sugieren que probablemente a bajas concentraciones de cobre los complejos $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ se adsorben preferentemente sobre la superficie de la galia en el óxido mixto, mientras que a concentraciones de cobre superiores o una vez alcanzada una dada adsorción de cobre sobre la superficie de la galia en el óxido mixto los complejos se adsorberían sustancialmente sobre la superficie de la circonia en el óxido mixto.

Claramente, extraer conclusiones a partir de los parámetros obtenidos del modelo combinado no es simple debido al pobre ajuste logrado de los datos experimentales. Este deficiente ajuste se evidencia al observar las diferencias entre el cubrimiento de galia calculado desde la isoterma versus el valor teórico (0.22 vs. 0.58, respectivamente). Los valores de regresión de las constantes de adsorción del complejo de cobre sobre la superficie de la circonia y de la galia en el óxido mixto ($K_i^{\text{ZrO}_2}$ y $K_i^{\text{Ga}_2\text{O}_3}$, respectivamente) son sustancialmente distintos a los valores obtenidos para los soportes puros, además el valor de la constante de adsorción del complejo de cobre sobre la superficie del óxido de circonio en el óxido mixto se aproxima más al valor de la constante correspondiente a la adsorción sobre la galia pura en vez de sobre la circonia pura. Esto podría asociarse a la presencia de la galia sobre la superficie del óxido de circonio, ya que el complejo de cobre posiblemente no se estaría adsorbiendo entonces sobre la superficie de la circonia propiamente dicha, sino que se adsorbería tal vez sobre la interfaz existente entre la galia y la circonia, es decir en sitios donde ambos óxidos estarían en íntimo contacto, lo que podría provocar un cambio en la energía de adsorción del complejo sobre la circonia y por consiguiente en la constante de adsorción de este complejo.

Finalmente, la discrepancia observada podría ser también consecuencia de que la distribución de la carga o densidad de sitios superficiales, o el potencial superficial del sólido (ψ) no sean exactamente iguales a los resultantes de la simple aditividad.

Como fuese, a partir de los resultados anteriores obtenidos mediante las isotermas de adsorción experimentales se procedió a establecer las concentraciones iniciales de cobre necesarias para obtener cargas de Cu de aproximadamente 2 % p/p sobre los distintos soportes, mediante un método gráfico representativo del balance de masa de la operación de intercambio iónico. El método gráfico consistió en trazar una diagonal uniendo la cantidad de cobre adsorbido sobre el sólido (expresada como mmol de Cu/m²), en equilibrio con la solución, con la concentración inicial de cobre (en el eje de abscisas), empleando la masa de sólido por unidad de volumen de solución como pendiente de dicha recta.

La Tabla 4 resume los resultados de carga de cobre incorporada a los diferentes soportes puros y los óxidos mixtos luego de transcurridos un lapso de 2 h de contacto a pH 11 entre los sólidos y las soluciones de cobre, y la cantidad de cobre remanente en los sólidos luego de realizados los dos lavados amoniacales a pH 11 durante un lapso de 15 min cada uno. La cantidad de tetraamincobre intercambiado en las muestras (expresada como mmol de Cu/g) se obtuvo por diferencia de valores de las concentraciones de Cu total en la fase líquida entre el valor inicial y la concentración del líquido sobrenadante luego del tiempo de contacto con el sólido.

En todos los casos se obtuvieron catalizadores con aproximadamente un 2 % p/p de cobre. A partir de estos resultados se pudo establecer también que existe una mínima variación en la carga de cobre sobre los soportes luego de los lavados amoniacales a pH 11 (porcentaje de Cu removido), siendo en todo caso esta variación levemente superior para el ZrO₂ respecto del Ga₂O₃. Esta diferencia no sería consecuencia de los distintos diámetros de poro de la circonia y la galia, ya que presentan diámetros de poro similares. De la misma manera, para el caso de los catalizadores ternarios la remoción de la carga de cobre no fue significativa. Esta menor remoción no se podría asociar, tampoco, a un menor diámetro de poro en el soporte mixto al adicionar la galia al ZrO₂, ya que el diámetro medio de poro de la circonia pura es casi similar al del óxido mixto. En consecuencia, la menor remoción

Tabla 4: Carga de cobre sobre los soportes luego del intercambio iónico (IE) del complejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ y los lavados a pH 11^a

Soporte	Carga de Cu (% p/p)			Cu removido (%)
	Intercambio iónico	Primer lavado	Segundo lavado	
ZrO ₂	1.99	1.81	1.77	11.1
Ga ₂ O ₃	2.08	2.04	2.00	3.9
1-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	2.10	2.06	1.98	5.7
6-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	2.01	1.97	1.88	6.5
9-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	1.80	1.78	1.72	4.4

^a Valores calculados por diferencia, mediante determinación del contenido de cobre en las soluciones remanentes luego del IE y/o de lavado, por espectrometría UV-Vis, empleando el método de la batocuproína [19].

de la carga de cobre con los lavados amoniacales en los soportes mixtos o la galia pura podría deberse a una mayor interacción entre los complejos del cobre y la galia (quizá consecuencia de una reacción entre ambos posterior a la adsorción propiamente dicha, todavía lenta a temperatura ambiente –ver Capítulo 4–), que permitiría conseguir una mayor retención del metal luego de los lavados.

2.3.3 Superficie específica y porosidad

La Figura 5 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K obtenidas para los soportes puros $-ZrO_2$ y Ga_2O_3- y el óxido mixto $6-Ga_2O_3/ZrO_2$. Estos sólidos se eligieron de manera de tener caracterizados los soportes puros y un óxido mixto representativo previo a la incorporación del cobre, principalmente considerando que el estudio exhaustivo de la adsorción de los complejos de cobre se realizó sobre ellos.

Cualitativamente se puede concluir que estos soportes presentan isotermas del tipo IV, con ciclos de histéresis característicos de sólidos mesoporosos [55]. Sin embargo, de acuerdo a los ciclos de histéresis el óxido de galio sería un material poroso con poros en forma de “botella de tinta” o con poros de diferentes tamaños interconectados, mientras que tanto el óxido de circonio como el óxido mixto se podrían asociar a agregados de partículas planas con poros en forma de ranura.

La Tabla 5 muestra los resultados de superficie específica (S_{BET}), volumen de poro y diámetro de poros de los soportes y las superficies específicas del conjunto de catalizadores binarios y ternarios sintetizados. Se puede concluir que la adición de la galia sobre la circonia no produjo una modificación importante de la S_{BET} del soporte.

Por su parte, la incorporación del cobre por medio de IW vs. IE produjo una marcada disminución de la S_{BET} de los catalizadores en relación a la superficie específica de los soportes puros, siendo más acentuada esta tendencia para el ZrO_2 y sobre todo para los óxidos mixtos $x-Ga_2O_3/ZrO_2$ con cargas de galia variables. Este decrecimiento sugiere un sustancial bloqueo de los poros de dichos materiales.

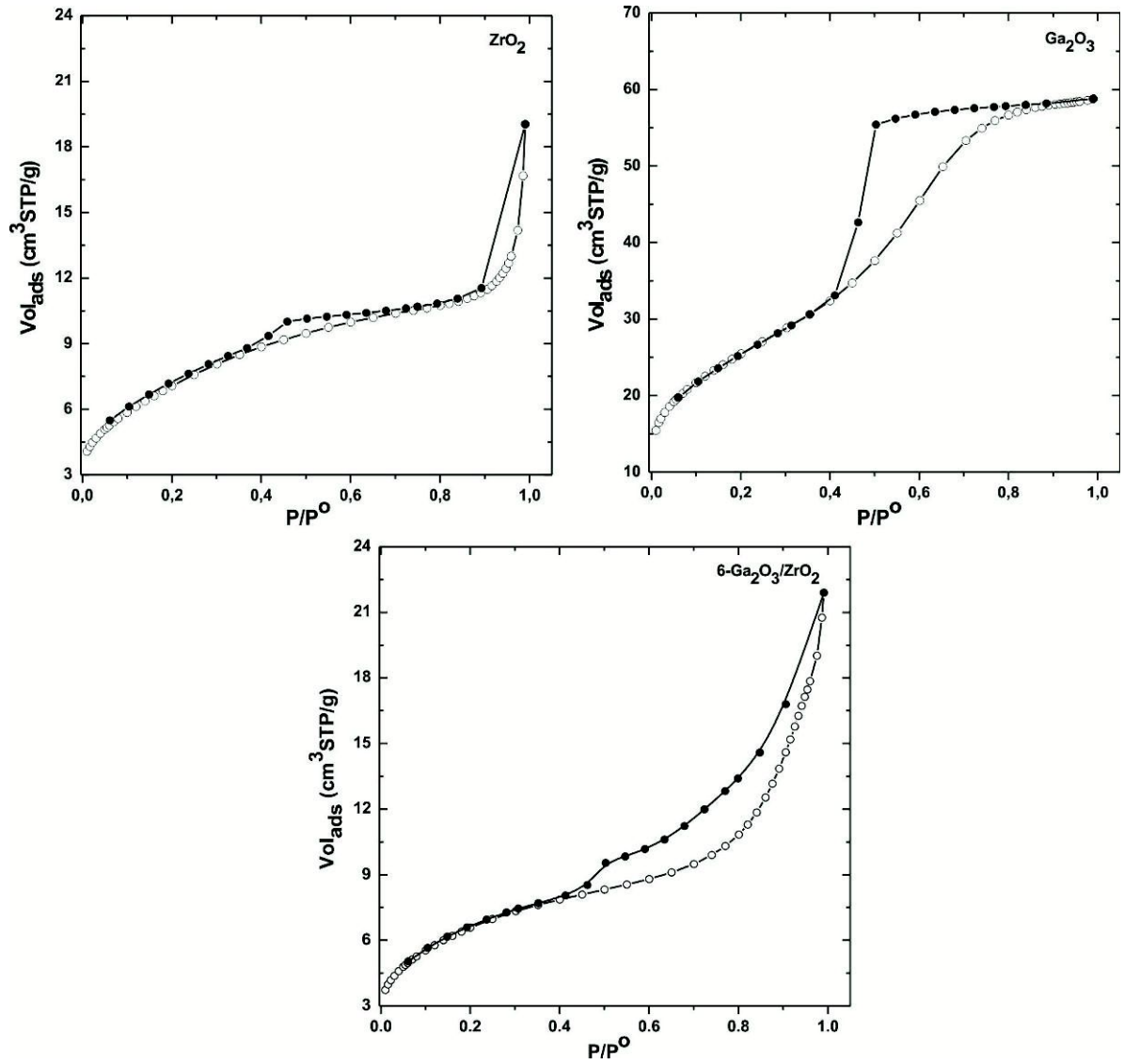


Figura 5: Isothermas de adsorción-desorción de N₂ (77 K) de los soportes puros ZrO₂ y Ga₂O₃ y el óxido mixto 6-Ga₂O₃/ZrO₂. Círculos vacíos: adsorción, círculos llenos: desorción.

Tabla 5: Parámetros estructurales de los soportes y catalizadores.

Material	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ _{STP} /g) ^a	d_p^{prom} (Å) ^b	d_p^{modal} (Å) ^c
ZrO ₂	25	0.018	32	20
Ga ₂ O ₃	90	0.088	40	39
6-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	24	0.028	44	20
IW Cu/ZrO ₂	10			
IE Cu/ZrO ₂	15			
IW Cu/Ga ₂ O ₃	71			
IE Cu/Ga ₂ O ₃	89			
IW Cu/1-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	3			
IW Cu/6-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	3			
IW Cu/9-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	n. d.			
IE Cu/1-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	20			
IE Cu/6-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	22			
IE Cu/9-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	n. d.			
1-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂ (D)	11			
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu-ZrO ₂ (D)	11			
9-Ga ₂ O ₃ /IE Cu-ZrO ₂ (D)	n. d.			
1-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	17			
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	8			
9-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	n. d.			

n. d.: no determinado.

^a Volumen de poros.

^b Diámetro medio de poros determinado por el método de Barrett-Joyner-Halenda [55].

^c Diámetro modal de poros.

El incremento de la carga de Ga_2O_3 sobre el precursor Cu-ZrO_2 secado y calcinado a posteriori del IE [serie $x\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu/ZrO}_2$] condujo a una marcada disminución de la S_{BET} del precursor, a diferencia de la serie de materiales únicamente secados a posteriori del IE, que presentó un decrecimiento moderado en la S_{BET} del precursor [IE Cu/ZrO_2 (D)]. Este decrecimiento de las S_{BET} sugiere un bloqueo de los poros de los materiales, a la vez que insinúa que con la incorporación de la galia sobre el precursor *secado* [IE Cu/ZrO_2 (D)] se logró conseguir una mejor intimidad entre el $\text{Cu-Ga}_2\text{O}_3$, a diferencia del material secado y calcinado, donde se buscó priorizar la interacción entre el Cu-ZrO_2 . Esto podría deberse a que luego de la calcinación la galia se puede depositar indistintamente sobre el CuO y/o ZrO_2 , mientras que en el material secado se asociaría principalmente con el cobre, provocando un menor colapso de la S_{BET} . Asimismo, el decrecimiento de la superficie específica para las series IW $\text{Cu/x-Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ y $x\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu/ZrO}_2$ además de sugerir un severo bloqueo de poros en los materiales, puede indicar también, que por esta vía se haya conseguido (a igualdad de carga del metal) una mejor intimidad Cu-ZrO_2 .

2.3.4 Dispersión de cobre

La dispersión metálica, entendida la misma como la fracción de átomos metálicos expuestos en la superficie de un catalizador soportado, es una característica relevante para racionalizar su desempeño. En ausencia de una fuerte interacción metal-soporte (SMSI) la fracción metálica expuesta puede correlacionarse directamente con el tamaño de las cristalitas del metal y, por tanto, su determinación puede realizarse tanto a través de métodos físicos tales como la difracción de rayos- X (XRD) o la microscopía electrónica de transmisión (TEM) como mediante métodos químicos de tipo adsorptivo. Sin embargo, cuando las partículas metálicas se encuentran en íntimo contacto con un promotor o en presencia de SMSI la determinación de la fracción metálica expuesta (FE) es únicamente posible a través de los métodos químicos, para evitar una medición errónea de la misma.

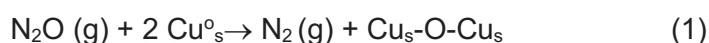
En el caso del cobre soportado, desde hace décadas se sigue llevando a cabo un largo debate acerca del adsorbato más conveniente para determinar la FE del metal a través de medidas de quimisorción [28,56-61]. Con adsorbatos tales como H_2 y CO se asocian la existencia de quimisorciones reversibles débiles y/o estequiometrías de adsorción dudosas [58,60]. La quimisorción de oxígeno a baja temperatura (78 o 137 K) fue propuesta como una técnica confiable para medir las áreas superficiales de cobre [56,62], a pesar de los tiempos extensos de análisis. Para disminuir este lapso Pernicone et al. propusieron quimisorber O_2 a 143 K mediante la técnica de flujo con pulsos [63]. Sin embargo, Bartley et al. demostraron que estas quimisorciones con oxígeno son poco confiables para catalizadores con bajas cargas de cobre o para catalizadores con soportes parcialmente reducibles [64], al ocurrir en ellos una oxidación masiva ('bulk') parcial y lenta que conduce a sobreestimar la dispersión del metal.

Por su parte, los procedimientos que involucran la descomposición adsortiva de N_2O han sido ampliamente usados desde hace décadas [5,6,26,56-58]. Para determinar la extensión de la reacción de N_2O con la superficie de cobre han sido aplicados diferentes procedimientos operacionales: determinación volumétrica de N_2 mediante congelación del exceso de N_2O [57,59], separación cromatográfica del N_2 formado y del N_2O sin reaccionar luego de la aplicación de pulsos de N_2O [28,56,65], determinación gravimétrica del incremento en peso de la muestra debido a la quimisorción de oxígeno [57] o la combinación de métodos tales como la evaluación del consumo de hidrógeno durante la reducción a temperatura programada luego de una oxidación bulk completa y después de una oxidación superficial con N_2O [6,61,66,67]. Las técnicas que han cobrado más atención recientemente son: el método por pulsos de N_2O y la técnica denominada genéricamente cromatografía frontal reactiva (RFC) [64,68-71].

Esta última técnica ha sido exitosamente aplicada para determinar las áreas de cobre de varios de los catalizadores usados en la síntesis de metanol tal como

CuO/ZnO/Al₂O₃ [72], a diferencia de la técnica de pulsos de N₂O, que según algunos autores puede generar una sobreestimación de la superficie expuesta de cobre debido a una oxidación subsuperficial [28,64]. Sin embargo, un problema que acarrea el uso de N₂O como adsorbato en la técnica RFC es la identificación de la temperatura correcta de trabajo en la cual solo ocurre la oxidación de la primera capa superficial de cobre. Chinchén et al. demostraron que si la descomposición de N₂O era llevada a cabo a temperaturas de entre 303 y 363 K la oxidación bulk podía ser evitada [71], mientras que a temperaturas superiores a 373 K ya no podía ser impedida, como lo confirmaron también otros autores [5,59]. Asimismo, Bartley et al. reportaron que si la descomposición de N₂O se realizaba a 333 K no existía ningún problema de suboxidación, aún si se dejaba expuesto el catalizador por 16 h a esa temperatura [64]. Sin embargo, Sato et al. demostraron más tarde que puede aún ocurrir una lenta oxidación bulk a 303 K con el incremento del tiempo de exposición de la muestra a N₂O, existiendo una relación lineal entre la medida de la dispersión de cobre y la raíz cuadrada del tiempo de exposición transcurrido [61]. Recientemente, Gervasini y Bennici establecieron que para evitar la oxidación bulk la descomposición del N₂O debía realizarse entre 303 y 323 K [27].

A consecuencia de lo recién expuesto se determinó la dispersión de cobre en los catalizadores, mediante la técnica de cromatografía frontal reactiva de N₂O (N₂O-RFC) a 318 K, de manera de excluir la posibilidad de una oxidación subsuperficial o bulk que pudiese generar sobreestimaciones de las dispersiones. Por la misma razón también se trató de minimizar el tiempo de exposición de los materiales a N₂O. La reacción que ocurre durante la descomposición es:



donde el subíndice s indica átomos superficiales [5,28].

Obviamente, esta ecuación destaca la suma importancia del protocolo de pre-reducción del CuO soportado en los catalizadores, para garantizar que el metal se

halle completamente reducido y pueda interactuar con el óxido nitroso estequiométricamente.

La Tabla 6 consigna los resultados de dispersión de cobre (D_{Cu}), superficie metálica específica [S_{Cu} (m^2/g Cu)] y diámetro medio de las partículas de cobre (d_{Cu}) en nuestros catalizadores, obtenidos a partir de la descomposición de N_2O . El diámetro medio fue calculado a partir de la superficie de cobre, considerando la ecuación convencional para partículas esféricas [6]. En la Figura 6, se muestran los valores de dispersión de cobre para apreciar de manera conjunta los datos experimentales y permitir una más fácil visualización de las tendencias observadas.

Los soportes oxídicos puros (ZrO_2 y Ga_2O_3), sin la función Cu, no presentaron interacción alguna con el N_2O a 318 K. De la misma manera, para controlar el buen funcionamiento del sistema construido, se determinó la superficie específica de cobre de un catalizador comercial de $Cu/ZnO/Al_2O_3$ (BASF S3/85). El valor obtenido fue de $22.6 m^2/g$ cat., en muy buena concordancia con el resultado de $23.1 m^2/g$ cat. reportado por Slaa et al. para este mismo catalizador [73].

Las dispersiones de cobre de los catalizadores Cu- ZrO_2 son algo superiores a las de los catalizadores Cu- Ga_2O_3 (ver Tabla 6 y Figura 6). Esto sumado a que la superficie específica del ZrO_2 es ~ 70 % menor que la del Ga_2O_3 ($S_{ZrO_2} = 25 m^2/g$ vs. $S_{Ga_2O_3} = 90 m^2/g$) sugiere que el óxido de circonio mejora la dispersión de las partículas del metal. Las superiores dispersiones del metal en los catalizadores de circonia se hallan en concordancia con lo reportado por Saito et al. para catalizadores multicomponentes promovidos con circonia o galia [2], lo cual insinúa que la circonia sería el soporte de elección si el objetivo buscado fuese tan solo el de obtener un catalizador con una mayor dispersión de cobre. Por otro lado, la incorporación de cobre por intercambio iónico versus la impregnación por humedad incipiente produjo un leve incremento de las dispersiones del metal sobre el soporte galia.

Tabla 6: Dispersión metálica [D_{Cu} (%)], superficie metálica específica [S_{Cu} (m^2/g Cu)] y diámetro medio de las partículas de cobre (d_{Cu}) de los catalizadores pre-reducidos a $T_{red}= 553$ K, obtenidas por cromatografía frontal de N_2O a 318 K.

Catalizador	D_{Cu} (%)	S_{Cu} (m^2/g Cu)	d_{Cu} (nm) ^a
IW Cu/ZrO ₂	3.7	24.1	28
IE Cu/ZrO ₂	3.8	24.5	28
IW Cu/Ga ₂ O ₃	2.8	17.8	38
IE Cu/Ga ₂ O ₃	3.2	20.7	33
IW Cu/1-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	2.3	14.8	45
IW Cu/6-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	3.3	21.4	32
IW Cu/9-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	1.2	7.4	90
IE Cu/1-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	2.3	14.9	45
IE Cu/6-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	1.3	8.2	82
IE Cu/9-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	1.7	11.1	61
1-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂ (D)	2.5	16.2	42
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂ (D)	1.9	12.4	54
9-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂ (D)	1.4	9.4	72
1-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	3.3	21.7	31
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	3.2	20.5	33
9-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	3.3	21.3	32

^a $d_{Cu} = 6 / [\rho_{Cu} * S_{Cu} (m^2/g Cu)]$, $\rho_{Cu} = 8.92$ g/cm³.

$T_{red} = 553$ K (Temperatura empleada para reducir los catalizadores previo a la evaluación del desempeño catalítico en la síntesis de metanol - ver Capítulo 3).

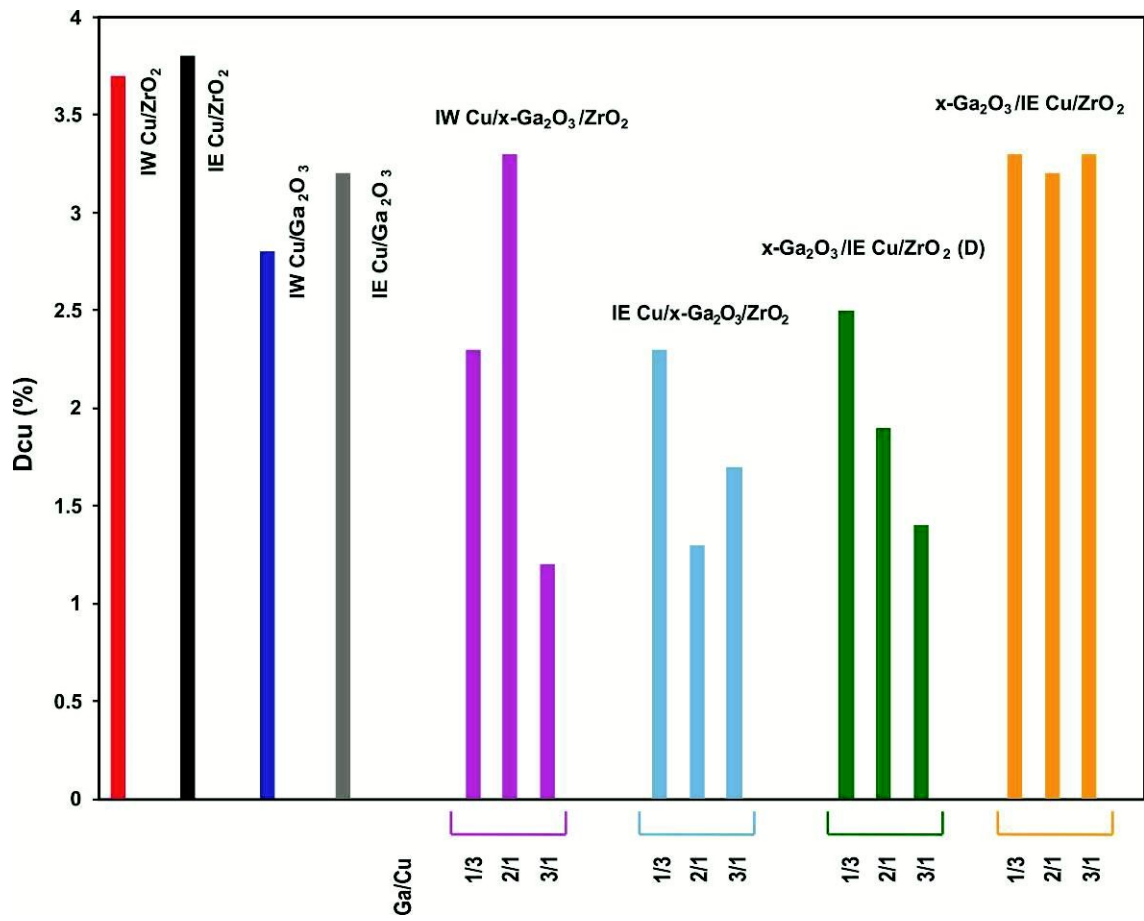


Figura 6: Dispersión de cobre de los catalizadores binarios y ternarios.

Las series de catalizadores ternarios donde el cobre se incorporó por intercambio iónico sobre los óxidos mixtos (IE Cu/x-Ga₂O₃/ZrO₂) y los catalizadores donde el óxido de galio se agregó a posteriori del secado (D) del precursor IE Cu-ZrO₂ [x-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D)], exhibieron en promedio y en términos generales dispersiones metálicas similares a los catalizadores IW Cu/x-Ga₂O₃/ZrO₂, siendo las dispersiones de cobre de estas tres series las más pequeñas del conjunto completo de catalizadores. Las series IE Cu/x-Ga₂O₃/ZrO₂ y x-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D), presentaron un decrecimiento de D_{Cu} con el incremento de la carga de galio. En contraposición, las dispersiones de cobre en los catalizadores ternarios x-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂, en los que la galia se adicionó a posteriori del secado y calcinado del precursor IE Cu/ZrO₂, fueron las más elevadas y aproximadamente constantes sin importar la carga de Ga₂O₃. Las inferiores dispersiones de cobre de las series x-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D) e IE Cu/x-Ga₂O₃/ZrO₂ podrían tener relación con la alta interacción que se postula entre el cobre y la galia conseguida por medio del intercambio iónico, como se explicará en detalle a lo largo de los capítulos subsiguientes.

En la Tabla 6 se explicita también que junto con el decrecimiento del área superficial de cobre ocurriría un incremento del diámetro de las partículas de cobre de los catalizadores. Sin embargo, las bajas dispersiones de cobre obtenidas por el método de estimación aquí empleado y la poca variabilidad entre ellas podría asociarse inicialmente tanto a las bajas o moderadas superficies específicas de los catalizadores sintetizados como a lo aducido por Guerreiro et al [6] (para catalizadores de Cu/SiO₂ preparados por intercambio iónico) y Kenvin et al. [74]. Estos autores sugirieron que se requiere una distancia mínima entre los átomos de cobre superficiales para que ocurra la descomposición de N₂O, la cual -si no es alcanzada- conlleva a una subestimación de las dispersiones de cobre y a una sobreestimación de los tamaños de las partículas metálicas.

Para dilucidar esta cuestión, se evaluó el catalizador IW Cu/ZrO₂, reducido con H₂ (T_{red}= 553 K, 2 h) y pasivado posteriormente a temperatura ambiente con un flujo de

0.5% O₂/He, por medio de la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), con la intención de confirmar si la baja dispersión de cobre encontrada en el catalizador ($D_{Cu} = 3.7 \%$) podía asociarse a la presencia efectiva de partículas metálicas de gran tamaño porque éstas, según lo determinado por N₂O tendrían que tener aprox. 28 nm de diámetro (partículas fácilmente apreciables por HRTEM). Desafortunadamente, no se pudo observar Cu ni CuO, lo cual posiblemente puede deberse a la ausencia de suficiente contraste entre las fases de cobre y circonia.

2.4 Conclusiones

Se sintetizaron soportes puros -ZrO₂ y Ga₂O₃- por el método de sol-gel y óxidos mixtos x-Ga₂O₃/ZrO₂ con cargas de galia variables (1, 6 y 9 % p/p) preparados mediante impregnación por humedad incipiente de nitrato de galio sobre circonia. A partir de estos 'soportes' se estudió la síntesis de catalizadores binarios (Cu-ZrO₂ y Cu-Ga₂O₃) y ternarios (Cu-Ga₂O₃/ZrO₂) preparados en un amplio rango de relaciones atómicas Ga/Cu (1/3, 2/1 y 3/1) empleando dos estrategias de preparación: impregnación por humedad incipiente (IW) e intercambio iónico (IE) de complejos aminos de cobre, con la intención de variar la interacción entre el metal con los óxidos ZrO₂ y Ga₂O₃. Asimismo, formando parte de este estudio de la interacción entre el cobre y los soportes se alteró el orden de agregado de los reactivos (cobre, galia) y el pre-tratamiento térmico realizado a posteriori de la adición del cobre sobre el ZrO₂ por intercambio iónico.

Las isoterms de Langmuir resultantes del ajuste de los datos experimentales de los intercambios iónicos de las soluciones de Cu(II) en medio amoniacal (pH 11) sobre los óxidos puros -ZrO₂ y Ga₂O₃- muestran que fue posible lograr una mayor adsorción por unidad de área de Cu²⁺ sobre la circonia ($\Gamma_s^{ZrO_2} = 1.4 \times 10^{-2} \text{ mmol Cu/m}^2$) que sobre la galia ($\Gamma_s^{Ga_2O_3} = 4 \times 10^{-3} \text{ mmol Cu/m}^2$). Sin embargo, no fue posible realizar un

modelado adecuado de los datos experimentales del intercambio iónico sobre el óxido mixto $6\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. Los materiales en los que el cobre se incorporó por intercambio iónico no presentaron una lixiviación significativa del metal durante los lavados amoniacales a pH 11. En todos los casos se logró obtener sobre los sólidos una carga aproximada de 2 % p/p de Cu.

La caracterización de los diferentes soportes sintetizados indicó que por ser mesoporosos y poseer superficies específicas no tan dispares (si bien moderadas tan solo), su empleo conjunto como soportes permitirá evaluar los desempeños catalíticos en la síntesis de metanol. Se postula que la disminución de la superficie específica de las series IW $\text{Cu}/x\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ y $x\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu}/\text{ZrO}_2$, además de indicar un severo bloqueo de poros en los materiales pueda ser consecuencia de que por esta vía se haya logrado (a igualdad de carga del metal) una mejor intimidad Cu-ZrO₂.

La caracterización de los catalizadores de Cu soportado por medio de la cromatografía frontal reactiva con N₂O indicó que las dispersiones de cobre en todos los catalizadores rondaron ~ 1-4 %.

2.5 Referencias

- [1] R. Ladera, F. J. Pérez-Alonso, J. M. González-Carballo, M. Ojeda, S. Rojas, J. L. García Fierro; Catalytic valorization of CO₂ via methanol synthesis with Ga-promoted Cu-ZnO-ZrO₂ catalysts; *Appl. Catal. B*, 142-143, **2013**, 241-248.
- [2] M. Saito, T. Fujitani, M. Takeuchi, T. Watanabe; Development of copper/zinc oxide-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen; *Appl. Catal. A*, 138, **1996**, 311-318.
- [3] M. Saito, T. Fujitani, I. Takahara, T. Watanabe, M. Takeuchi, Y. Kanai, K. Moriya, T. Kakumoto; Development of Cu/ZnO-based high performance catalysts for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation; *Energy Convers. Mgmt.*, 36 (6-9), **1995**, 577-580.
- [4] X. Liu, G. Q. Lu, Z. Yan; Nanocrystalline zirconia as catalyst support in methanol synthesis; *Appl. Catal. A*, 279, **2005**, 241-245.
- [5] R. A. Koeppel, A. Baiker, A. Wokaun; Copper/zirconia catalysts for the synthesis of methanol from carbon dioxide: influence of preparation variables on structural and catalytic properties of catalysts; *Appl. Catal. A*, 84, **1992**, 77-102.
- [6] E. D. Guerreiro, O. F. Gorrioz, J. B. Rivarola, L. A. Arrúa; Characterization of Cu/SiO₂ catalysts prepared by ion exchange for methanol dehydrogenation; *Appl. Catal. A*, 165, **1997**, 259-271.
- [7] J. Toyir, P. Ramírez de la Piscina, J. L. G. Fierro, N. Homs; Catalytic performance for CO₂ conversion to methanol of gallium-promoted copper-based catalysts: influence of metallic precursors; *Appl. Catal. B*, 34, **2001**, 255-266.
- [8] F. Arena, K. Barbera, G. Italiano, G. Bonura, L. Spadaro, F. Frusteri; Synthesis, characterization and activity pattern of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol; *J. Catal.*, 249, **2007**, 185-194.
- [9] N. Nahas, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, F. Wiss, F. Dahar; On the mechanism of zirconia textural stabilization by siliceous species during digestion under basic conditions; *J. Catal.*, 247, **2007**, 51-60.
- [10] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, S. Tanaka, K. Oguma, K. Ogura; High-surface-area SiO₂-ZrO₂ prepared by depositing silica on zirconia in aqueous ammonia solution; *J. Catal.*, 196, **2000**, 190-194.

- [11] S. F. Yin, B. Q. Xu; On the preparation of high-surface-area nano-zirconia by reflux-digestion of hydrous zirconia gel in basic solution; *ChemPhysChem*, 3, **2003**, 277-281.
- [12] M. J. Hudson, J. A. Knowles; Preparation and characterization of mesoporous, high-surface-area zirconium (IV) oxide; *J. Mater. Chem.*, 6, **1996**, 89-95.
- [13] P. Trens, M. J. Hudson, R. Denoyel; Formation of mesoporous, zirconium (IV) oxides of controlled surface areas; *J. Mater. Chem.*, 8, **1998**, 2147-2152.
- [14] M. S. Wong, J. Y. Ying; Amphiphilic templating of mesostructured zirconium oxide; *Chem. Mater.*, 10, **1998**, 2067-2077.
- [15] P. B. Sanguineti; Preparación de ZrO_2 dopado con Ga_2O_3 para su empleo como soporte de catalizadores; Tesis de Grado Licenciatura en Química, Facultad de Ingeniería Química, UNL, Santa Fe, **2008**, 1-73.
- [16] S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; Hydrogen chemisorption on gallium oxide polymorphs; *Langmuir*, 21, **2005**, 962-970.
- [17] S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; Infrared spectroscopic study of the carbon dioxide adsorption on the surface of Ga_2O_3 polymorphs; *J. Phys. Chem. B*, 110, **2006**, 5498-5507.
- [18] C. Otero Areán, A. López Bellan, M. Peñarroya Mentrut, M. Rodríguez Delgado, G. Turnes Palomino; Preparation and characterization of mesoporous γ - Ga_2O_3 ; *Microporous Mesoporous Mater.*, 40, **2000**, 35-42.
- [19] APHA Standard Methods; Método 3500-Cu C; Método de la Batocuproína, **1998**, vigésima edición, 3-73.
- [20] M. D. Rhodes, A. T. Bell; The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H_2 over Cu/ ZrO_2 catalysts Part I. Steady-state studies; *J. Catal.*, 233, **2005**, 198-209.
- [21] Z. Y. Ma, C. Yang, W. Wei, W. H. Li, Y. H. Sun; Catalytic performance of copper supported on zirconia polymorphs for CO hydrogenation; *J. Mol. Catal. A: Chem*, 231, **2005**, 75-81.
- [22] Y. Bai, D. He, S. Ge, H. Liu, J. Liu, W. Huang; Influences of preparation methods of ZrO_2 support and treatment conditions of Cu/ ZrO_2 catalysts on synthesis of methanol via CO hydrogenation; *Catal. Today*, 149, **2010**, 111-116.

- [23] R. X. Zhou, T. M. Yu, X. Y. Jiang, F. Chen, X. M. Zheng; Temperature-programmed reduction and temperature-programmed desorption studies of CuO/ZrO₂ catalysts; *Appl. Surf. Sci.*, 148, **1999**, 263-270.
- [24] M. Shimokawabe, H. Asakawa, N. Takezawa; Characterization of copper/zirconia catalysts prepared by an impregnation method; *Appl. Catal.*, 59, **1990**, 45-58.
- [25] S. Esposito, M. Turco, G. Bagnasco, C. Cammarano, P. Pernice, A. Aronne; Highly dispersed sol-gel synthesized Cu-ZrO₂ materials as catalysts for oxidative steam reforming of methanol; *Appl. Catal. A*, 372, **2010**, 48-57.
- [26] Y. Zhao, K. Tao, H. L. Wan; Effect of zirconia phase on the reduction behaviour of highly dispersed zirconia-supported copper oxide; *Catal. Commun.*, 5, **2004**, 249-252.
- [27] A. Gervasini, S. Bennici; Dispersion and surface states of copper catalysts by temperature-programmed-reduction of oxidized surfaces (s-TPR); *Appl. Catal. A*, 281, **2005**, 199-205.
- [28] J. W. Evans, M. S. Wainwright, A. J. Bridgewater, D. J. Young; On the determination of copper surface area by reaction with nitrous oxide; *Appl. Catal.*, 7, **1983**, 75-83.
- [29] H. Gregory, S. Marshall; The thermal conductivities of oxygen and nitrogen; *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 118, **1928**, 594-607.
- [30] J. R. Regalbuto; A scientific method to prepare supported metal catalysts; *Surf. Nanomol. Catal.*, CRC Press, Boca Raton, Capítulo 6, **2006**, 161-194.
- [31] K. Bourikas, J. Vakros, C. Kordulis, A. Lycourghiotis; Potentiometric mass titrations: experimental and theoretical establishment of a new technique for determining the point of zero charge (PZC) of metal (hydr)oxides; *J. Phys. Chem. B*, 107, **2003**, 9441-9451.
- [32] J. Vakros, C. Kordulis, A. Lycourghiotis; Potentiometric mass titrations: a quick scan for determining the point of zero charge; *Chem. Commun.*, 17, **2002**, 1980-1981.
- [33] S. Ardizzone, C. L. Bianchi; Electrochemical features of zirconia polymorphs. The interplay between structure and surface OH species; *J. Electroanal. Chem.*, 465, **1999**, 136-141.
- [34] M. Kosmulski; pH-dependent surface charging and points of zero charge. III. Update; *J. Colloid Interface Sci.*, 298, **2006**, 730-741.

- [35] M. Kosmulski; pH-dependent surface charging and points of zero charge II. Update; *J. Colloid Interface Sci.*, 275, **2004**, 214-224.
- [36] J. Randon, A. Larbot, C. Guizard, L. Cot, M. Lindheimer, S. Partyka; Interfacial properties of zirconium dioxide prepared by the sol-gel process; *Colloids Surf.*, 52, **1991**, 241-255.
- [37] S. Xie, E. Iglesia, A. T. Bell; Water-assisted tetragonal-to-monoclinic phase transformation of ZrO₂ at low temperatures; *Chem. Mater.*, 12, **2000**, 2442-2447.
- [38] M. Kosmulski; Surface charging and points of zero charge; *Surfactant Sci. Ser.*, CRC Press, 145, **2009**, 1-1057.
- [39] M. Kosmulski; Pristine points of zero charge of gallium and indium oxides; *J. Colloid Interface Sci.*, 238, **2001**, 225-227.
- [40] B. I. Lobov, L. A. Rubina, I. G. Vinogradova, I. F. Mavrin; The acid-base properties of solid aluminium, indium and gallium oxides; *Russ. J. Inorg. Chem.*, 34, **1989**, 2495-2498.
- [41] E. A. Nechaev; Adsorption of methylene blue on oxides from aqueous solutions; *Colloid J.*, 42, **1980**, 371-373.
- [42] W. Stumm, J. J. Morgan; Aquatic Chemistry Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters; Jon Wiley & Sons, USA-Nueva York, **1996**, tercera edición, pp. 270, 300, 363, 397, 558.
- [43] J. A. Dean; Lange's Handbook Chemistry; McGraw Hill Book Company, USA-Tennessee-Knoxville, **1978**, 1-443.
- [44] K. W. Whitten, K. D. Gailey, R. E. Davis; Química General; McGraw Hill, México, **1992**, tercera edición, 1-884.
- [45] X. Wang, Q. Chen, H. Hu, Z. Yin, Z. Xiao; Solubility prediction of malachite in aqueous ammoniacal ammonium chloride solutions at 25°C; *Hydrometallurgy*, 99, **2009**, 231-237.
- [46] G. Senanayake; Role of copper(II), carbonate and sulphite in gold leaching and thiosulphate degradation by oxygenated alkaline non-ammoniacal solutions; *Miner. Eng.*, 18, **2005**, 409-426.
- [47] I. Giannopoulou, D. Papias, I. Paspaliaris; Electrochemical modeling and study of copper deposition from concentrated ammoniacal sulfate solutions; *Hydrometallurgy*, 99, **2009**, 58-66.

- [48] X. Tong, S. Song, J. He, F. Rao, A. López-Valdivieso; Activation of high-iron marmatite in froth flotation by ammoniacal copper(II) solution; *Miner. Eng.*, 20, **2007**, 259-263.
- [49] J. Wang, H. Ban, X. Teng, H. Wang, K. Ladwig; Impacts of pH and ammonia on the leaching of Cu(II) and Cd(II) from coal fly ash; *Chemosphere*, 64, **2006**, 1892-1898.
- [50] J. O. Nriagu; Copper in the environment part I: ecological cycling, John Wiley & Sons Inc., Canadá-Ontario, **1979**, 43-75.
- [51] C. K. Jørgensen; Absorption spectra and chemical bonding in complexes; Pergamon, London, **1962**, segunda edición, 983-984.
- [52] M. Amara, M. Bettahar, L. Gengembre, D. Olivier; Preparation, spectroscopic characterization and stability of silica-supported copper (I) species; *Appl. Catal.*, 35, **1987**, 153-168.
- [53] J. C. Lee, D. L. Trimm, M. A. Kohler, M. S. Wainwright, N. W. Cant; Investigation of copper on silica catalysts prepared by an ion exchange method; *Catal. Today*, 2, **1988**, 643-652.
- [54] M. A. Kohler, J. C. Lee, D. L. Trimm, N. W. Cant, M. S. Wainwright; Preparation of Cu/SiO₂ catalysts by the ion-exchange technique; *Appl. Catal.*, 31, **1987**, 309-321.
- [55] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska; Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference data to the determination of surface area and porosity; *Pure Appl. Chem.*, 57, **1985**, 603-619.
- [56] B. Dvorak, J. Pasek; Determination of the specific copper surface area by chromatographic technique; *J. Catal.*, 18, **1970**, 108-114.
- [57] G. Sengupta, D. K. Gupta, M. L. Kundi, S. P. Sen; Effect of reduction conditions upon metal area in CuO/ZnO catalyst; *J. Catal.*, 67, **1981**, 223-225.
- [58] M. Muhler, L. P. Nielsen, E. Tornqvist, B. S. Clausen, H. Topsøe; Temperature-programmed desorption of H₂ as a tool to determine metal surface areas of Cu catalysts; *Catal. Lett.*, 14, **1992**, 241-249.
- [59] Th. J. Osinga, B. G. Linsen, W. P. van Beek; The determination of the specific copper surface area in catalysts; *J. Catal.*, 7, **1967**, 277-279.

- [60] A. Dandekar, M. A. Vannice; Determination of the dispersion and surface oxidation states of supported Cu catalysts; *J. Catal.*, 178, **1998**, 621-639.
- [61] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, K. Yuma, Y. Obata; Distinction between surface and bulk oxidation of Cu through N₂O decomposition; *J. Catal.*, 196, **2000**, 195-199.
- [62] G. E. Parris, K. Klier; The specific copper surface areas in CuZnO methanol synthesis catalysts by oxygen and carbon monoxide chemisorption: evidence for irreversible CO chemisorption induced by the interaction of the catalyst components; *J. Catal.*, 97, **1986**, 374-384.
- [63] N. Pernicone, T. Fantinel, C. Baldan, P. Riello, F. Pinna; On the measurement of copper surface area by oxygen chemisorption; *Appl. Catal. A*, 240, **2003**, 199-206.
- [64] G. J. Bartley, R. Burch, R. J. Chappell; Investigation of the dispersion of supported copper catalysts by oxygen adsorption and nitrous oxide decomposition; *Appl. Catal.*, 43, **1988**, 91-104.
- [65] C. Bond, S. N. Namijo; An improved procedure for estimating the metal surface area of supported copper catalysts; *J. Catal.*, 118, **1989**, 507-510.
- [66] E. D. Guerreiro, O. F. Gorrioz, G. L. Larsen, L. A. Arrúa; Cu/SiO₂ catalysts for methanol to methyl formate dehydrogenation: a comparative study using different preparation techniques; *Appl. Catal. A*, 204, **2000**, 33-48.
- [67] Y. J. Tu, Y. W. Chen; Effects of alkaline-earth oxide additives on silica-supported copper catalysts in ethanol dehydrogenation; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, **1998**, 2618-2622.
- [68] M. M. Günter, T. Ressler, B. Rems, C. Büscher, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, R. Schlögl; Implication of the microstructure of binary Cu/ZnO catalysts for their catalytic activity in methanol synthesis; *Catal. Lett.*, 71, **2001**, 37-44.
- [69] R. N. d'Alnoncourt, M. Kurtz, H. Wilmer, E. Löffler, V. Hagen, J. Shen, M. Muhler; The influence of ZnO on the differential heat of adsorption of CO on Cu catalysts: a microcalorimetric study; *J. Catal.*, 220, **2003**, 249-253.
- [70] J. Agrell, M. Boutonnet, I. Melián-Cabrera, J. L. G. Fierro; Production of hydrogen from methanol over binary Cu/ZnO catalysts Part I. Catalyst preparation and characterization; *Appl. Catal. A*, 253, **2003**, 201-211.

- [71] G. C. Chinchen, C. M. Hay, H. D. Vandervell, K. C. Waugh; The measurement of copper surface areas by reactive frontal chromatography; *J. Catal.*, 103, **1987**, 79-86.
- [72] G. C. Chinchen, K. C. Waugh, D. A. Whan; The activity and state of the copper surface in methanol synthesis catalysts; *Appl. Catal.*, 25, **1986**, 101-107.
- [73] J. C. Slaa, G. J. M. Weierink, J. G. van Ommen, J.R.H. Ross; TPR and infrared measurements with Cu/ZnO/Al₂O₃ based catalysts for the synthesis of methanol and higher alcohols from CO + H₂; *Catal.Today*, 12, **1992**, 481-490.
- [74] J. C. Kevlin, M.G. White; Selective chemisorption and oxidation/reduction kinetics of supported copper oxide catalysts prepared from copper(II) acetylacetonate; *J. Catal.*, 130, **1991**, 447-458.

Capítulo 3

**Evaluación de catalizadores de Cu-GaO_x/ZrO₂
en la síntesis de metanol**

3.1 Introducción

El empleo de CO₂ para producir derivados líquidos e intermediarios químicos ha recibido especial atención durante las últimas dos décadas, a fin de contribuir a mitigar el impacto del exceso del dióxido de carbono en el medio ambiente. En este contexto, y como se presentara en el Capítulo 1, una alternativa viable es la conversión eficiente a metanol vía la hidrogenación selectiva del CO₂ liberado desde fuentes puntuales de emisión, tales como centrales eléctricas, industrias de cemento y acero, o procesos relacionados al campo del gas natural, entre otros.

A escala industrial la producción de metanol es alcanzada generalmente usando gas de síntesis (‘syn-gas’: H₂/CO₂/CO = 69/6/25 [1]), el cual es obtenido vía el reformado de gas natural con vapor, usando catalizadores Cu/Zn/Al₂O₃. Las reacciones que sufre esta mezcla de gases, cuando no hay producción apreciable de dimetiléter, son: la síntesis de metanol desde CO₂ (ec. 1), la reacción reversa de desplazamiento de gas de agua RGWS (ec. 2), y la reacción ‘seca’ de síntesis de metanol desde CO (ec. 3) [2], la cual es la ruta principal para la manufactura de este alcohol desde gas de síntesis.



Si se utiliza en cambio un gas de alimentación rico en CO₂ (con respecto a la fuente de carbono) la principal reacción de síntesis es la (1). Los catalizadores heterogéneos convencionales, basados en óxidos de cobre y zinc, han sido optimizados para operar eficientemente dentro de un estrecho rango de composiciones de alimentación [3]. Por lo tanto, para conseguir alta conversión y selectividad con una mezcla de gases diferente del syn-gas se deben desarrollar catalizadores alternativos.

Los catalizadores convencionales de síntesis de metanol son muy sensibles a la presencia de venenos tales como los que se pueden encontrar en las fuentes de

emisión de CO₂ [4]. Aunque este defecto puede ser corregido con ‘trenes’ de purificación de gases ubicados corriente arriba de los reactores de síntesis, algunas formulaciones noveles de paladio soportado (por ejemplo, Pd/Ga₂O₃ o Ga-Pd/SiO₂) han mostrado ser más activas y selectivas que los clásicos catalizadores basados en Cu [5], superando también el problema del envenenamiento [6].

El principal inconveniente de estos materiales noveles es que fuera del régimen de conversión diferencial invariablemente generan CO como subproducto principal. En cualquier proceso industrial, por supuesto, los catalizadores deben operar en reactores integrales y con un reciclo sustancial de gases no-condensables para economizar el hidrógeno y la fuente(s) de carbono. En consecuencia, el material activo está en contacto con los productos de la reacción. Bajo altas presiones, el CO producido cubre una proporción significativa de los sitios de Pd donde el H₂ es disociado, lo cual conduce a una disminución de la capacidad para hidrogenar las especies carbonáceas adsorbidas sobre el soporte o -en otras palabras- a una sustancial disminución de la actividad catalítica [7].

Así, con el objetivo de desarrollar un sistema catalítico eficiente y selectivo capaz de convertir ambos CO₂ y CO a metanol, se estudiaron materiales nuevos compuestos por Cu-Ga₂O₃-ZrO₂, en base a varios antecedentes promisorios como los siguientes: sobre un conjunto de catalizadores de Pd soportado, el ZrO₂ -de carácter anfotérico- ha aparecido como el más prometedor soporte oxídico para favorecer la hidrogenación del CO a metanol [8], mientras que el Ga₂O₃ -también de carácter anfotérico- favorece fuertemente la hidrogenación de CO₂ [7]. Además de las propiedades catalíticas intrínsecas del ZrO₂ como soporte, también se conoce que provee tanto estabilidad mecánica como térmica a los catalizadores heterogéneos [9]. Por su parte, la galia -bien que esté presente en el catalizador como soporte [10] o como ‘promotor’ [11, 12, 13]- ha mostrado que puede proveer una buena actividad catalítica a metanol -con notable estabilidad- durante largos tiempos de operación bajo corriente [7]. De aquí

nuestro interés en preparar formulaciones mixtas $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, donde luego se soporte la función metálica.

Como el Pd no es adecuado para operar mezclas de reacción H_2/CO_2 con reciclo de gases no-condensables, se optó entonces, en su lugar, por el Cu. Este metal, como único constituyente de un catalizador heterogéneo, es inactivo catalíticamente [14] pero en combinación con varios óxidos tiene un rol preponderante como productor de hidrógeno atómico [3] y como sitio de activación del CO_2 [15]. En este capítulo, en particular, se evaluó el desempeño catalítico en la síntesis de metanol de los catalizadores prototipos $\text{Cu-GaO}_x/\text{ZrO}_2$, descritos en el capítulo precedente.

3.2 Experimental

3.2.1 Catalizadores

Se emplearon los catalizadores presentados en el capítulo anterior. Por un lado, se evaluaron los de la serie de impregnación por humedad incipiente (IW) de nitrato de cobre, denominados: IW Cu/ Ga_2O_3 , IW Cu/ ZrO_2 e IW Cu/x- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ y los de la serie de intercambio iónico (IE) de cobre, designados: IE Cu/ Ga_2O_3 , IE Cu/ ZrO_2 e IE Cu/x- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (donde $x = 1, 6, 9$ % p/p Ga_2O_3). Por otro lado, se ensayaron los catalizadores en los que se incorporó el óxido de galio por IW *a posteriori* de la adición del cobre sobre el ZrO_2 por intercambio iónico, luego del secado o secado y calcinado del precursor de Cu/ ZrO_2 , siendo denominados estos catalizadores como x- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu}/\text{ZrO}_2$ (D) y x- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu}/\text{ZrO}_2$, respectivamente. Adicionalmente se emplearon los soportes puros ZrO_2 y Ga_2O_3 .

3.2.2 Experiencias de desempeño catalítico

El desempeño catalítico de los catalizadores se evaluó utilizando un microrreactor tubular de acero inoxidable vidriado internamente (longitud: 60 cm; diámetro interno: 0.4 cm). El reactor fue recubierto con una funda de aluminio cilíndrica (1.5 cm de

espesor) para lograr una temperatura uniforme. El conjunto se introdujo dentro de un horno calefactor accionado por un controlador PID.

Para cada prueba catalítica, se diluyeron pequeñas alícuotas de los catalizadores pulverizados (0.1 g, 60-80 mesh) con 0.5 g de cuarzo molido (40-60 mesh) y se posicionaron en la región central del reactor entre tapones de lana de vidrio. Las porciones remanentes del reactor se completaron con partículas de cuarzo más gruesas (20/40 mesh). Cada catalizador fue reducido *in situ* bajo flujo de H₂ (50 cm³/min), con una rampa de calentamiento de 2 K/min desde temperatura ambiente hasta T = 553 K, manteniéndose esta temperatura durante 2 h. Esta temperatura límite se seleccionó como un compromiso entre asegurar la reducción completa del cobre y minimizar la sinterización de los cristalitas del metal [3,16,17]. Se enfrió luego el reactor, bajo flujo de H₂, hasta la temperatura de reacción (T= 523 K) y se presurizó el sistema hasta la presión de trabajo (P= 3 MPa).

Finalmente, se reemplazó la corriente de H₂ por una primer mezcla reaccionante (denominada, de aquí en más, M1): H₂/CO₂/CO (75/22/3 %). Esta composición de alimentación es similar a las que se encontrarían en la entrada de plantas industriales de producción de metanol desde CO₂ e H₂ operando con reciclo de gases incondensables [1]. Las condiciones de temperatura y presión elegidas están dentro del rango típico utilizado en los procesos industriales de síntesis de CH₃OH [18]. El valor de W/F_c (90 g_{cat.} min/mol C) elegido permitió realizar análisis comparativos del desempeño de los catalizadores bajo conversiones diferenciales, sin obstaculizar la evaluación cuantitativa de la composición de los productos. Dadas las dimensiones geométricas de las partículas de los catalizadores, el reactor siempre operó dentro del régimen cinético [19]. Estas condiciones de operación (523 K, 3 MPa, GHSV ~ 20000 h⁻¹) se mantuvieron por 20 h, para evaluar posibles cambios en la actividad y/o selectividad.

Después, la composición del gas de alimentación se reemplazó por una en la que el CO se sustituyó por He (de ahora en adelante denominada M2): H₂/CO₂/He (75/22/3

%), mientras la velocidad espacial permaneció constante (GHSV ~ 20000 h⁻¹), para apreciar el impacto del contenido de CO sobre el desempeño de los catalizadores. Las condiciones de operación se mantuvieron por 4 h. La composición de ambas mezclas en equilibrio termodinámico se halla en la Tabla 1.

La composición del gas efluente del reactor se analizó en dos cromatógrafos gaseosos Shimadzu 9A (CG1 y CG2) dispuestos en serie, empleando columnas rellenas de acero inoxidable: Porapak QS (80/100 mesh) para cuantificar metanol y dimetiléter (FID) y H₂O (TCD) en la primer unidad (CG1), y Carbosieve SII (60/80 mesh) en la segunda para cuantificar CO y CO₂ (TCD) en la segunda unidad (CG2). Las fracciones molares de salida (y_i) se emplearon para calcular la actividad catalítica (R_i) y la selectividad (S_i) a CH₃OH y CO, conversión de dióxido de carbono (X_{CO2}) y el rendimiento a metanol (Y_{CH3OH}).

Las actividades se calcularon según la siguiente fórmula:

$$R_i = \frac{y_i \cdot F_{\text{Total TPN entrada}} \left(\frac{\text{cm}^3_{\text{STP}}}{\text{min}} \right)}{24463 \left(\frac{\text{cm}^3_{\text{STP}}}{\text{mol}} \right) \cdot 60 \left(\frac{\text{s}}{\text{min}} \right) \cdot \text{masa}_{\text{cat}} (\text{g})} = \left(\frac{\text{mol}_i}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right)$$

donde:

$$F_{\text{Total TPN entrada}} = \frac{F_{\text{Total}} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \right) \cdot P_{\text{amb}} (\text{mbar}) \cdot 298.15 (\text{K})}{1013.33 (\text{mbar}) \cdot (273.15 + T_{\text{amb}} (^{\circ}\text{C}))} = \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \right)_{\text{TPN}}$$

Las selectividades se calcularon mediante las siguientes formulas:

$$S_i (\%) = \frac{R_i \cdot 100}{(R_{\text{MeOH}} + R_{\text{CO}} + 2 R_{\text{DME}})} \quad \text{siendo } i = \text{CH}_3\text{OH o CO}$$

$$S_{\text{DME}} (\%) = \frac{2 \cdot R_{\text{DME}} \cdot 100}{(R_{\text{MeOH}} + R_{\text{CO}} + 2 \cdot R_{\text{DME}})} \quad \text{para el caso del dimetiléter}$$

Por otro lado, las conversiones de dióxido de carbono se definieron como:

$$X_{\text{CO}_2} (\%) = \frac{(R_{\text{MeOH}} + R_{\text{CO}} + 2 R_{\text{DME}}) \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right) \cdot \text{masa}_{\text{cat}} (\text{g}) \cdot 100}{\left(\frac{F_{\text{CO}_2}^0 \left(\frac{\text{cm}^3_{\text{TPN}}}{\text{min}} \right)}{24463 \left(\frac{\text{cm}^3_{\text{STP}}}{\text{mol}} \right) \cdot 60 \left(\frac{\text{s}}{\text{min}} \right)} \right)}$$

Por último, el rendimiento a metanol se definió como:

$$Y_{\text{CH}_3\text{OH}} (\%) = \frac{R_{\text{CH}_3\text{OH}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right) \cdot W_{\text{cat}} (\text{g}) \cdot 100}{\left(\frac{F_{\text{CO}_2}^0 \left(\frac{\text{cm}^3_{\text{STP}}}{\text{min}} \right)}{24463 \left(\frac{\text{cm}^3_{\text{STP}}}{\text{mol}} \right) \cdot 60 \left(\frac{\text{s}}{\text{min}} \right)} \right)}$$

3.2.3 Gases

En estas experiencias se usaron H₂ (AGA, 99.996 %) y N₂ (INDURA, 99.998 %), ambos purificados mediante trampas para eliminar trazas de O₂ (Pd/Al₂O₃) y H₂O (tamiz molecular 5 Å Fisher). Las mezclas ternarias de alimentación M1 (H₂/CO₂/CO) y M2 (H₂/CO₂/He) fueron provistas por INDURA. La mezcla ternaria M1 se hizo circular a través de una trampa de carbonilos (cuarzo finamente molido mantenido a 523 K). También se usaron filtros de línea (ver Figura 1).

Tabla 1: Composición de la mezcla de reacción, conversión de CO₂, y selectividad a CH₃OH, en equilibrio termodinámico (T = 523 K; P = 3 MPa).

	Mezcla de reacción	
	M1: H ₂ /CO ₂ /CO = 75/22/3	M2: H ₂ /CO ₂ /He = 75/22/3
(y _{H₂} %) _{EQ}	68.8	68.2
(y _{CO₂} %) _{EQ}	19.4	17.8
(y _{CO} %) _{EQ}	3.7	2.7
(y _{CH₃OH} %) _{EQ}	3.8	2.7
(y _{H₂O} %) _{EQ}	4.3	5.4
(X _{CO₂} %) _{EQ}	18.2	23.3
(S _{CH₃OH} %) _{EQ}	88.9	50.4
(X _C %) _{EQ} ^a	14.3	23.3

^a Conversión de carbono.

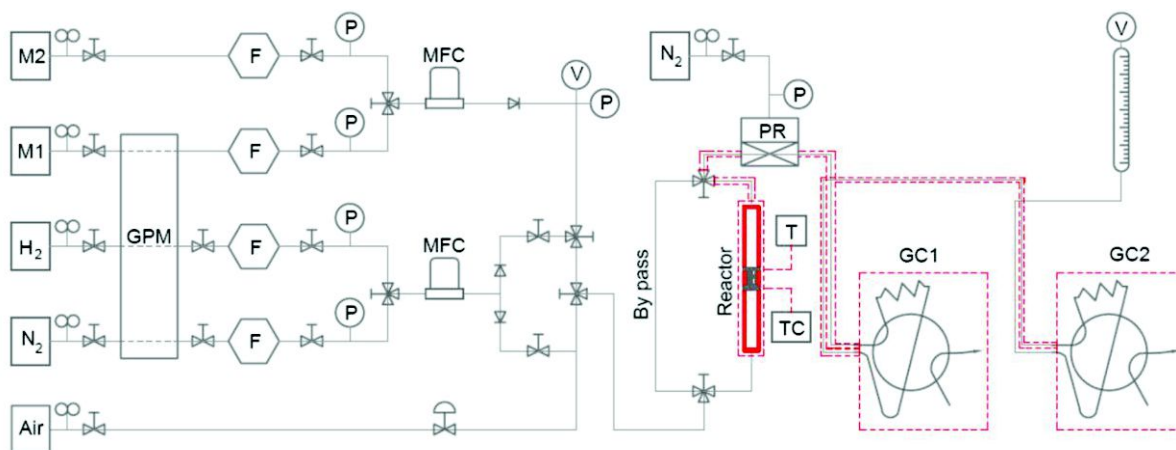


Figura 1: Esquema del equipo de reacción utilizado para la evaluación catalítica en la síntesis de metanol. Las líneas rojas punteadas representan zonas calefaccionadas. F: Filtro. MFC: Controlador de flujo másico. PR: Regulador de contra presión. V: Venteo. P: Manómetro. T: Lector de temperatura. GPM: Modulo de purificación de gases.

3.3 Resultados y discusión

La Figura 2 consigna las actividades catalíticas del conjunto completo de catalizadores luego de 20 h de reacción (valores estado pseudo-estacionario), a 3 MPa y 523 K usando las mezclas ternarias M1 ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}$) y M2 ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{He}$), bajo condiciones diferenciales de operación. Las actividades a metanol (R_{MeOH}) estuvieron entre 61 y 128×10^{-8} mol/s. g_{cat} . Por masa de catalizador, estos desempeños representan solo el 50 % de las actividades de los catalizadores comerciales Cu-Zn-Al operando bajo condiciones similares. Sin embargo, por masa de cobre, las actividades de estos materiales noveles son superiores.

La Figura 2 muestra que la velocidad a metanol decrece luego de reemplazar el CO (mezcla M1) por He (mezcla M2) en todos los catalizadores del grupo, lo que sugeriría que el CO participa en la síntesis de CH_3OH , vía la reacción (3). En otras palabras, podría inferirse *prima facie* que ambos, CO_2 y CO, pueden ser considerados como fuentes de carbón usando estos materiales basados en Cu. Sin embargo, la actividad catalítica normalizada respecto de los moles de carbón alimentados al reactor fue levemente superior (1 a 10 %) cuando se empleó la mezcla M2 (ver Figura 3). Bajo idénticas condiciones operativas, el desempeño catalítico de los soportes oxídicos puros (ZrO_2 y Ga_2O_3) fue despreciable, usando cualquiera de las mezclas de alimentación.

Los valores de la velocidad de reacción exhibidos en la Figura 2 no presentan una correlación con la superficie específica (S_{BET}) de los catalizadores (ver Capítulo 2, Tabla 5). Asimismo, considerando que la dispersión metálica de cobre en los materiales frescos estuvo comprendida en el rango de 1-4%, los valores de actividad a metanol (R_{MeOH}) del conjunto de los catalizadores no muestran una dependencia simple con la fracción metálica expuesta. Más bien, estas diferentes actividades catalíticas podrían estar asociadas a situaciones más complejas como las interacciones metal/soporte producidas por las modificaciones intencionales de la

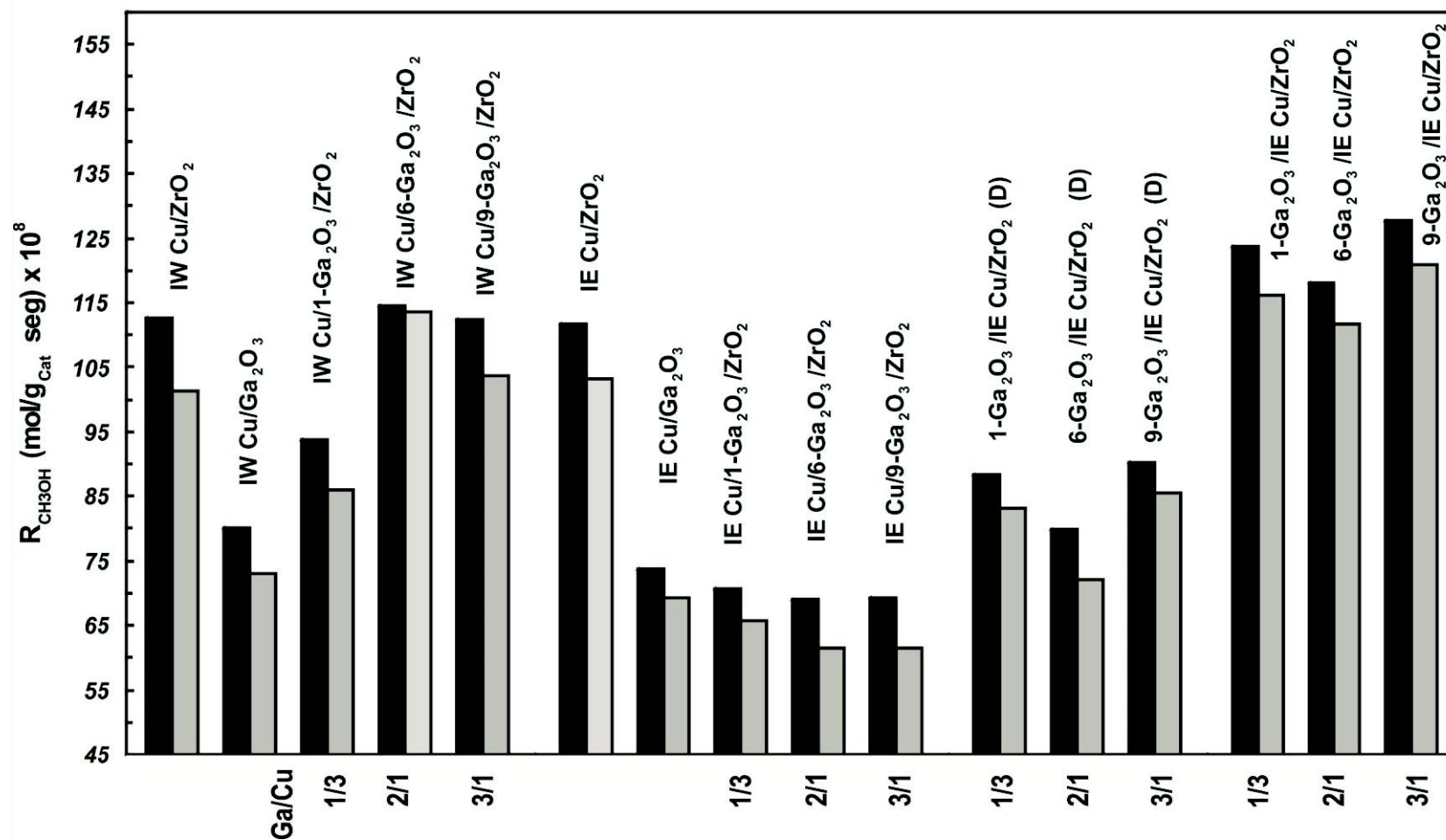


Figura 2: Actividad a metanol (R_{CH_3OH}) en estado pseudo-estacionario bajo reacción con las mezclas M1 (barras negras - 20 h) y M2 (barras grises - 4 h). Condiciones experimentales: $P= 3$ MPa, $T= 523$ K, $GHSV\sim 20000$ h⁻¹.

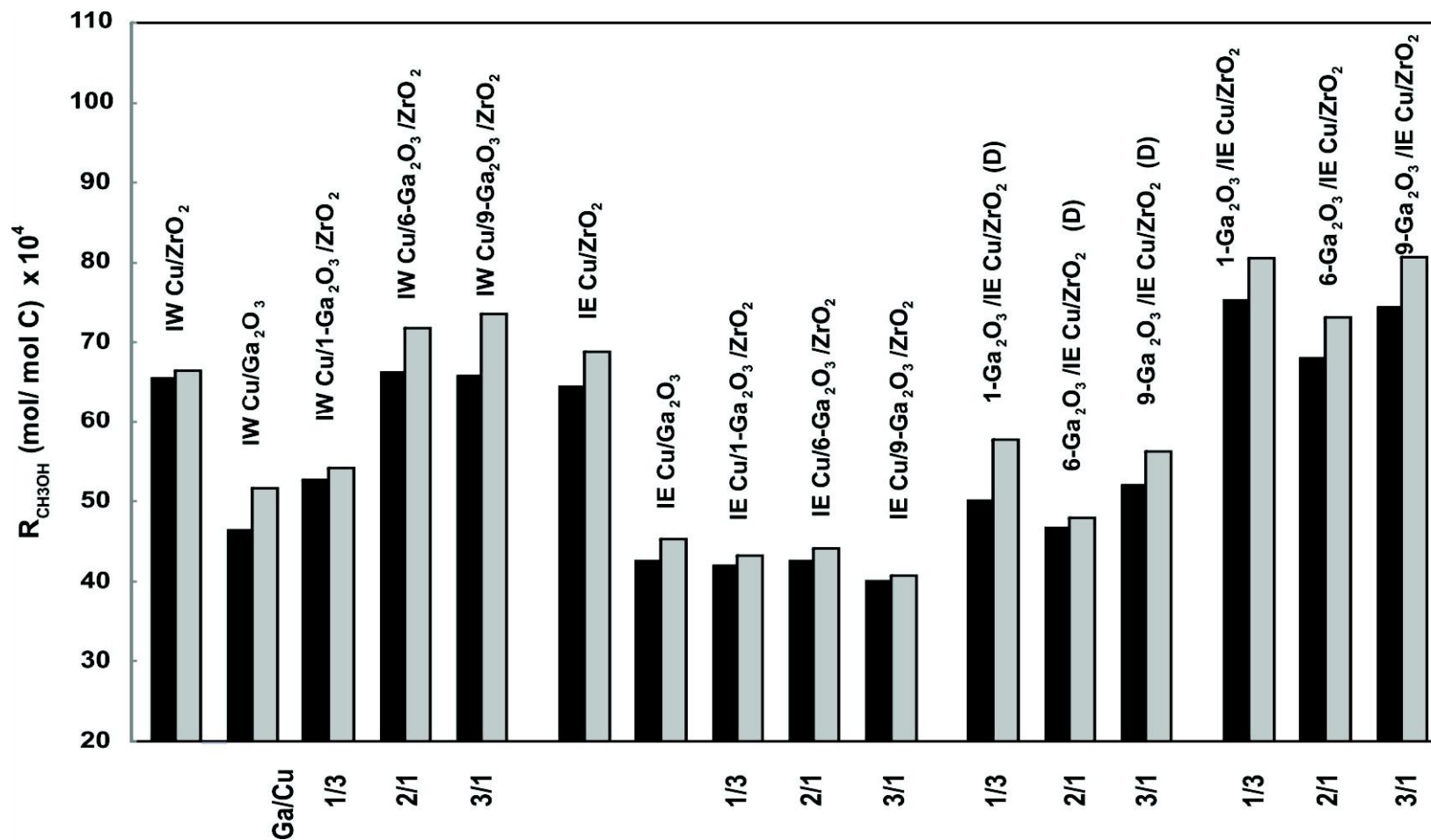


Figura 3: Actividad a metanol normalizada respecto de los moles de carbón alimentados al reactor (R_{CH_3OH}). Mezclas de reacción: M1 (barras negras - 20 h) y M2 (barras grises - 4 h). Condiciones experimentales: P= 3 MPa, T= 523 K, GHSV~ 20000 h⁻¹.

Tabla 2: Conversión de dióxido de carbono y selectividad a metanol y dimetiléter de los catalizadores ^a.

Catalizador	Mezcla de reacción					
	M1: H ₂ /CO ₂ /CO (75/22/3 %) ^b			M2: H ₂ /CO ₂ /He (75/22/3 %) ^c		
	S _{CH₃OH} (%)	S _{DME} (%)	X _{CO₂} (%)	S _{CH₃OH} (%)	S _{DME} (%)	X _{CO₂} (%)
IW Cu/ZrO ₂	69	-	1.08	69	-	0.99
IW Cu/Ga ₂ O ₃	69	13	0.95	58	11	1.09
IW Cu/1-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	72	-	0.81	78	-	0.72
IW Cu/6-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	90	-	0.84	78	-	0.94
IW Cu/9-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	77	-	0.99	77	-	0.94
IE Cu/ZrO ₂	65	-	1.12	59	-	1.20
IE Cu/Ga ₂ O ₃	50	9	1.18	57	11	1.01
IE Cu/1-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	68	-	0.69	66	-	0.67
IE Cu/6-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	76	-	0.65	65	-	0.69
IE Cu/9-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	78	-	0.59	68	-	0.61
1-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂ (D)	81	-	0.72	76	-	0.75
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂ (D)	72	-	0.73	75	-	0.65
9-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂ (D)	77	-	0.77	75	-	0.78
1-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	67	-	1.33	73	-	1.14
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	73	-	1.07	72	-	1.05
9-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	67	-	1.28	72	-	1.16

^a Condiciones experimentales: P= 3 MPa, T= 523 K, GHSV~ 20000 h⁻¹. ^b Luego de 20 h de reacción. ^c Luego de 4 h de reacción.

intimidad Cu-Ga₂O₃ vs. Cu-ZrO₂ logradas con los diferentes protocolos de preparación de los catalizadores (i. e., adición de cobre por IE o IW, secuencia de agregado de los diferentes componentes, pre-tratamiento térmico, etc.), como se discute más abajo. Este punto, junto con los restantes parámetros del desempeño catalítico, se tratan específicamente en el Capítulo 5 de esta tesis.

La Tabla 2 muestra la conversión de dióxido de carbono (X_{CO_2}) y la selectividad a metanol (S_{CH_3OH}) y dimetiléter (S_{DME}) del conjunto de catalizadores para ambas mezclas reaccionantes, a 3 MPa y 523 K. Bajo estas condiciones de operación, el dimetiléter fue producido solamente en los catalizadores binarios con galia como soporte (IE Cu/Ga₂O₃ e IW Cu/Ga₂O₃). La mayoría de los catalizadores presentaron selectividades a metanol superiores con la mezcla M1 (H₂/CO₂/CO). Esto podría estar relacionado primordialmente a que la RGWS se halle desfavorecida (cinéticamente) en presencia de CO (reacción 2), ya que una hipótesis alternativa (atribuible a que la síntesis directa de metanol, vía la reacción 3, fuera capaz de aumentar la selectividad a metanol cuando se empleó la mezcla M1) estaría en contradicción con los resultados experimentales mostrados en la Figura 3 (mayor reactividad a metanol por átomo de carbono cuando la mezcla M2 se introdujo al reactor).

Comparación entre los diferentes catalizadores

Cobre adicionado por impregnación por humedad incipiente

De los resultados mostrados en la Figura 2 y la Tabla 2, se evidencia que el catalizador de mejor desempeño entre los preparados por impregnación de nitrato de cobre sobre los soportes x-Ga₂O₃/ZrO₂ es el que tiene un 6 % p/p de galia (IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂). El catalizador binario equivalente IW Cu/ZrO₂ fue casi tan activo a metanol y considerablemente menos selectivo a metanol, tanto en presencia como en ausencia de

CO en la corriente de alimentación. Por el contrario, el catalizador binario IW Cu/Ga₂O₃ presentó el peor desempeño. En general, los desempeños combinados de R_{MeOH} y S_{MeOH} de los catalizadores ternarios Cu-Ga-Zr fueron consistentemente superiores, lo que apunta fuertemente a la conveniencia de poner el metal junto a ambos óxidos. También se evidenció que un incremento adicional del contenido de Ga₂O₃ de un 6 a 9 % p/p (es decir, relaciones molares Ga/Cu iguales a 2/1 y 3/1, respectivamente) no contribuyó a mejorar la actividad o selectividad a metanol. Sin embargo, debido a la moderada superficie específica de nuestra circonia de alta pureza, este aspecto quizá requiera una investigación adicional utilizando ZrO₂ de alta superficie específica, para lo cual es necesaria la incorporación de aditivos (e. g., SiO₂, Y₂O₃).

Cobre adicionado por intercambio iónico

Las actividades relativas de las preparaciones binarias IE Cu/ZrO₂ e IE Cu/Ga₂O₃ indican claramente (ver Figura 2) que el primer soporte proporciona un mejor catalizador, como fue el caso para las preparaciones de IW. El pobre desempeño catalítico de los catalizadores Cu-Ga₂O₃ podría deberse a la posible formación de galatos de cobre (CuGa₂O₄). Entonces, la circonia surge, más que la galia, como el soporte a elegir entre ellos.

La comparación entre los diferentes catalizadores ternarios en donde el Cu se incorporó por intercambio iónico muestra que, dentro de la misma serie, la actividad catalítica a metanol no mejoró sustancialmente con la adición progresiva de la galia (1 a 9 % p/p), sin importar si el Cu se adicionó después o antes de la galia, o si el material base IE Cu/ZrO₂ fue únicamente secado (D) o secado y calcinado previo a la incorporación del nitrato de galio. Esto está en desacuerdo con los catalizadores en los que el cobre fue incorporado por impregnación por humedad incipiente.

Además, dentro de las mismas series se encontró que la $S_{\text{CH}_3\text{OH}}$ era dependiente de la carga de galia cuando se empleaba la mezcla ternaria $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}$ (M1) (Tabla 2), mientras que al emplearse la mezcla M2 ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{He}$) la selectividad era indiferente a la carga de galia. Curiosamente, estas tendencias fueron consistentemente similares sin importar si la adición del cobre fue por impregnación por humedad incipiente o intercambio iónico, lo que podría indicar que la síntesis seca de metanol vía la reacción 3 requiere de una cantidad óptima de galia en la superficie. Sin embargo, las selectividades a metanol de los materiales ternarios, comparadas con los catalizadores binarios Cu-ZrO_2 o $\text{Cu-Ga}_2\text{O}_3$, fueron superiores usando tanto la mezcla M1 como la M2.

Merece mencionarse que los catalizadores ternarios en los cuales el cobre se adicionó por IE sobre los óxidos mixtos (serie IE $\text{Cu}/x\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$) fueron sustancialmente menos activos que el catalizador binario IE Cu/ZrO_2 , no obstante que la selectividad a metanol de los primeros fue superior. Estos valores de actividad fueron similares –de hecho, ligeramente inferiores- que los del catalizador binario IE $\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3$, lo que sugiere fuertemente que los dominios galio en la superficie de los soportes $x\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ fueron preferidos por el cobre durante la etapa del proceso de intercambio iónico. Esto nos llevó a incorporar la galia luego de que el cobre hubiese sido adicionado previamente a la circonia.

De hecho, en la serie donde el nitrato de cobre se impregnó sobre el material base IE Cu/ZrO_2 secado [serie $x\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu}/\text{ZrO}_2$ (D)] las velocidades de reacción a metanol (72 a 90×10^{-8} mol/s. g_{cat}) fueron superiores a las de los anteriores. Estas velocidades fueron algo menores a la R_{MeOH} del catalizador binario IE Cu/ZrO_2 pero, sin embargo, la selectividad a metanol de la serie completa estuvo por encima del 70 % para ambas mezclas de reacción, M1 o M2.

Además, en los catalizadores de la última serie, donde la sal de galio se impregnó en el material base IE Cu/ZrO_2 secado y calcinado (serie $x\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu}/\text{ZrO}_2$) las velocidades

de reacción a metanol fueron las más altas del conjunto (111 a 128×10^{-8} mol/s. g_{cat}), con selectividades a metanol también cercanas al 70 %. Esta última observación sugiere, hasta aquí, que este es el método de preparación más adecuado para sintetizar estos catalizadores ternarios Cu-Ga-Zr.

Estabilidad de los diferentes catalizadores

En la Figura 4 se observa la actividad a metanol (R_{CH_3OH}) en función del tiempo de reacción al emplear tanto la mezcla reaccionante con CO (M1, 20 h) como la sin CO (M2, 4 h), para cada una de las series del conjunto completo de catalizadores binarios y ternarios.

Fácilmente se evidencia que si bien los catalizadores binarios Cu-Ga₂O₃ no presentaron una mayor actividad a metanol respecto de los binarios Cu-ZrO₂, las estabilidades a lo largo del tiempo de reacción de los primeros fueron superiores, presentando una leve desactivación de 8 a 9 %, aún luego de 20 h bajo reacción. Además, se advierte que la incorporación del cobre por IE versus IW permitió una superior estabilidad de los catalizadores, siendo más marcada la diferencia para el caso de los catalizadores de Cu-ZrO₂ (IW Cu/ZrO₂: 30% de desactivación versus IE Cu/ZrO₂: 14 % de desactivación). De manera similar, el grado de desactivación de los catalizadores binarios (medido como el decaimiento de la conversión de dióxido de carbono - ver Figura 5) fue de un 14 y 8 % para los catalizadores IW Cu/Ga₂O₃ e IE Cu/Ga₂O₃ respectivamente, versus 30 % para el catalizador IW Cu/ZrO₂ y 25 % para el IE Cu/ZrO₂.

De forma similar se aprecia, al comparar las actividades a lo largo del tiempo de reacción de los catalizadores en los que el cobre se adicionó por IW, la inferior estabilidad del catalizador binario IW Cu/ZrO₂ respecto de los catalizadores ternarios con deposición del metal sobre el óxido mixto, IW Cu/x-Ga₂O₃/ZrO₂ (en especial el de x= 1 % p/p de Ga₂O₃) y –desde luego- del catalizador binario IW Cu/Ga₂O₃ (ver Figura 4). El grado de

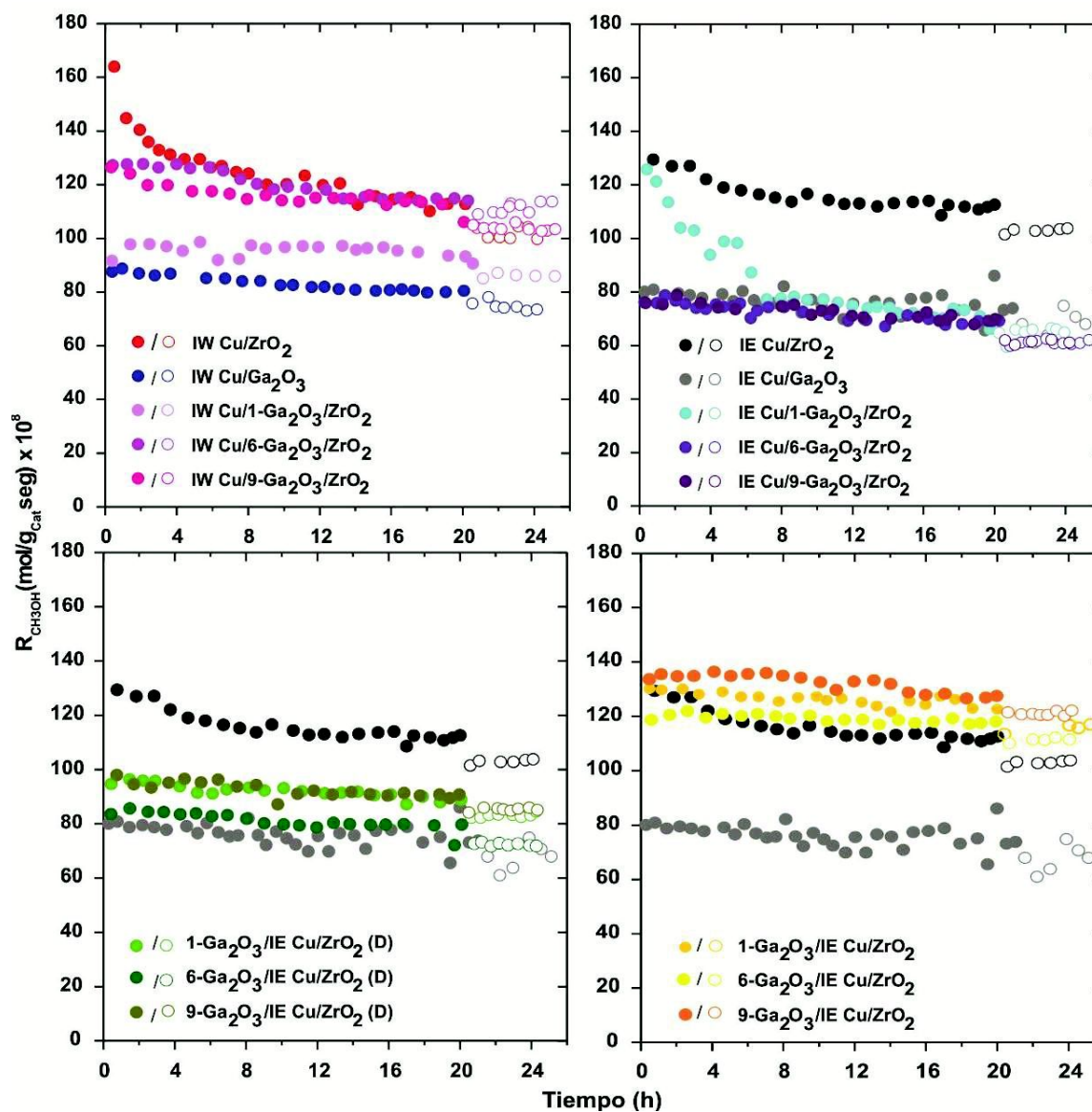


Figura 4: Actividad a metanol (R_{CH_3OH}) versus tiempo de reacción para los catalizadores.

Condiciones experimentales: $P = 3 \text{ MPa}$, $T = 523 \text{ K}$, $GHSV \sim 20000 \text{ h}^{-1}$. Símbolos llenos: mezcla M1 ($H_2/CO_2/CO = 75/22/3 \%$), símbolos vacíos: mezcla M2 ($H_2/CO_2/He = 75/22/3 \%$).

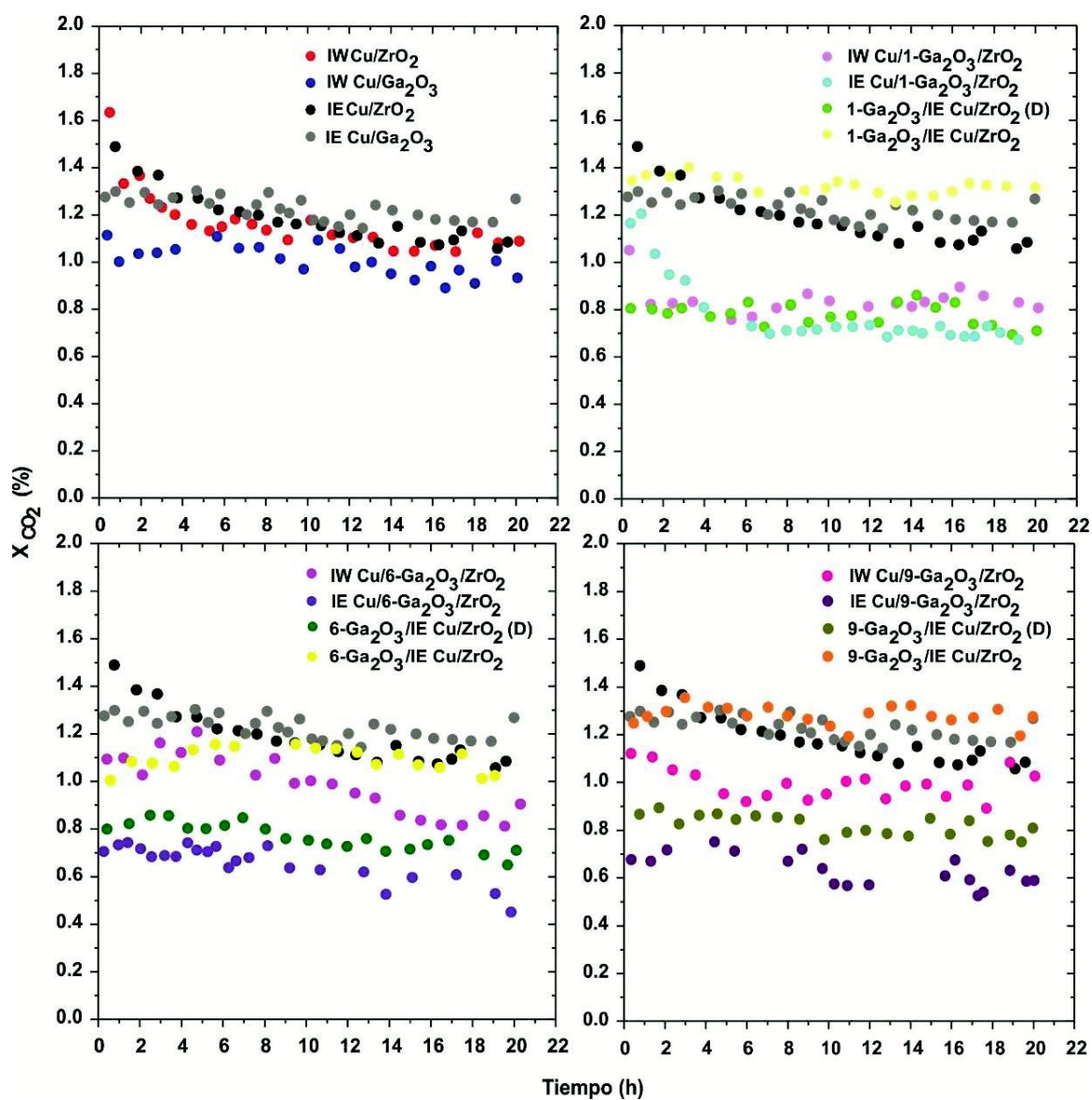


Figura 5: Conversión de CO₂ (X_{CO_2}) versus tiempo de reacción para los catalizadores. Condiciones experimentales: P= 3 MPa, T= 523 K, GHSV~ 20000 h⁻¹, mezcla M1: (H₂/CO₂/CO= 75/22/3 %).

desactivación de los catalizadores IW Cu/x-Ga₂O₃/ZrO₂ (medido como el decaimiento de la conversión de dióxido de carbono –ver Figura 5) fue de alrededor del 20 %, a excepción del catalizador con 9 % p/p de Ga₂O₃ (es decir, relación molar Ga/Cu igual a 3/1) que presentó un decaimiento del 12 %. La superior estabilidad de los catalizadores ternarios está en concordancia con las observaciones realizadas por Toyir et al., quienes reportaron que sus catalizadores de Cu-Zn-Ga/SiO₂ eran más estables que los similares preparados sin galia, Cu-Zn/SiO₂ [20].

Por otro lado, las series de catalizadores ternarios adonde el cobre se incorporó por intercambio iónico (IE), es decir IE Cu/x-Ga₂O₃/ZrO₂, x-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D) o x-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂, si bien presentaron diferentes comportamientos entre sí indicaron, en todos los casos, una asociación positiva entre estabilidad y presencia de galia (ver Figuras 4 y 5). Las estabilidades de los catalizadores IE Cu/x-Ga₂O₃/ZrO₂ fueron mejores con el incremento de la carga de galia: las desactivaciones fueron de aproximadamente 40, 20 y 10 % para x= 1, 6 y 9 % p/p Ga₂O₃, respectivamente, al cabo de 20 h de operación continua. Por su parte, el grado de desactivación de los catalizadores de la serie x-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D) fue de alrededor del 10 %, mientras que los catalizadores x-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ presentaron conversiones de dióxido de carbono prácticamente constantes aún luego de 20 h bajo reacción con la mezcla M1.

En suma, los catalizadores x-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ presentan los mejores desempeños catalíticos del conjunto de catalizadores evaluados, al ser los más activos y selectivos a metanol, y con buenas estabilidades a lo largo del tiempo de reacción. Visiblemente la mayor estabilidad de los materiales ternarios pone en evidencia la necesidad de contar con ambos óxidos como ‘soporte’ del metal en un mismo material y de utilizar el método de IE para incorporar el cobre sobre la circonia, seguido de secado y calcinación del material previo a incorporar la galia.

En relación a la mayor estabilidad de los catalizadores ternarios respecto del

catalizador binario IE Cu/ZrO₂, en un estudio reciente de Scüth et al. [22] sobre la síntesis de metanol empleando un conjunto de catalizadores CuO/ZnO/Al₂O₃, se destacó que la adición de Al³⁺ ayuda a incrementar el área superficial específica de los catalizadores y también a reducir la sinterización del metal bajo las condiciones de reacción. Esta última observación, que está de acuerdo con los hallazgos de Kurtz et al. [23], y con los resultados del presente capítulo, sugiere que la mayor estabilidad sea consecuencia de una menor sinterización del metal en los catalizadores cuando la galia se halla presente. Para evaluar esta hipótesis, los catalizadores más promisorios y/o representativos del conjunto aquí presentado fueron caracterizados exhaustivamente y los resultados obtenidos son presentados en los capítulos posteriores.

Cabe destacar que los valores de selectividad porcentual a metanol se mantuvieron prácticamente constantes durante el transcurso del tiempo de reacción para casi la totalidad de los catalizadores (ver Figura 6). Las selectividades a metanol de los catalizadores binarios IW Cu/Ga₂O₃ e IE Cu/Ga₂O₃ exhibieron un incremento de alrededor de un 2 y 11% respectivamente, luego de 20 h de operación continua. De manera similar, la selectividad del catalizador IE Cu/ZrO₂ se incrementó en aprox. un 12 %, mientras que –por el contrario- la selectividad del catalizador IW Cu/ZrO₂ no presentó una variación significativa. Estos resultados sugieren que adicionar el cobre a los soportes por vía del intercambio iónico reporta también una mejora en la selectividad de los catalizadores obtenidos. Los catalizadores ternarios IW Cu/x-Ga₂O₃/ZrO₂ presentaron un incremento en la selectividad a metanol de un 20 % para las cargas de galia entre 1 a 6 %. Sin embargo, un incremento adicional del contenido de Ga₂O₃ al 9 % p/p (es decir, relación molar Ga/Cu igual a 3/1) no aportó ninguna mejora sobre dicho parámetro. La S_{CH₃OH} de la serie de catalizadores x-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D) mejoró ligeramente con el tiempo, incrementándose entre un 2.5 y un 4 % durante la duración de las 20 h del test. Más aún, las selectividades a metanol prácticamente constantes de la serie de los catalizadores x-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂

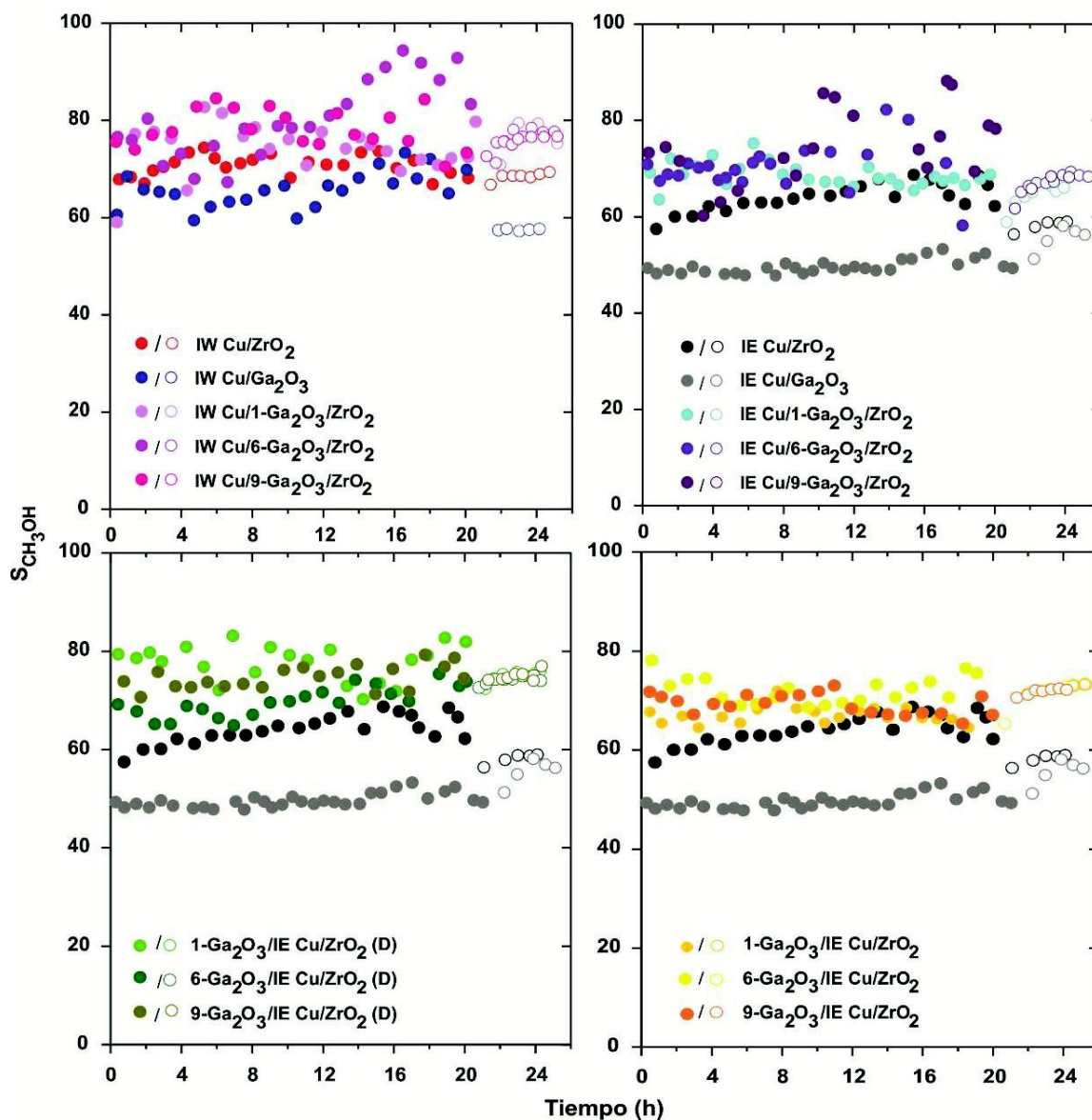


Figura 6: Selectividad porcentual a metanol ($S_{\text{CH}_3\text{OH}}$) versus tiempo de reacción para el conjunto de catalizadores. Condiciones experimentales: $P= 3 \text{ MPa}$, $T= 523 \text{ K}$, $\text{GHSV} \sim 20000 \text{ h}^{-1}$. Símbolos llenos: mezcla M1 ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}= 75/22/3 \%$), símbolos vacíos: mezcla M2 ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{He}= 75/22/3 \%$).

(aún luego de 20 h bajo reacción con la mezcla M1) confirmaron la mayor estabilidad de estos catalizadores. Particularmente, ésta superior estabilidad de los catalizadores ternarios podría relacionarse con lo ya postulado por otros autores, es decir, que la presencia de la galia en los catalizadores permitiría regular una relación óptima de la cupla redox Cu^+/Cu^0 a lo largo del transcurso de la reacción de síntesis de metanol, lo que permitiría tener así catalizadores más estables durante la reacción [20,21]. Las variaciones observadas en las selectividades a metanol de los catalizadores ternarios a lo largo del tiempo de reacción sugieren que las cuplas Cu^+/Cu^0 (es decir, la proporción de cobre oxidado vs. reducido) estarían cambiando con el tiempo, hecho que podría atribuirse posiblemente al efecto promotor del galio. Específicamente, en Capítulo 5 se presentan resultados sobre la cupla redox Cu^+/Cu^0 .

A partir del análisis y comparación del desempeño catalítico del conjunto de catalizadores preparados (especialmente los resultados de estabilidad) se decidió sintetizar una serie adicional de los catalizadores que exhibieron los mejores desempeños catalíticos, es decir la serie $x\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu/ZrO}_2$, a fin de evaluar con más detalle el impacto de la relación atómica Ga/Cu, tanto en la selectividad a metanol como en la estabilidad de los catalizadores a lo largo del tiempo de reacción. Además, se estudió el impacto de la relación atómica Ga/Cu sobre la estabilidad bajo una situación similar a una parada de planta, lo cual se consigue simular en el laboratorio de manera simple, interrumpiendo el flujo de la mezcla reactiva por varias horas y dejando así al catalizador en contacto estático con la mezcla reaccionante, exponiendo a los catalizadores a una mezcla en equilibrio termodinámico. Los resultados de desempeño catalítico de la nueva serie (detallados en el Anexo 2) confirman primordialmente que los catalizadores ternarios mostraron ser más estables que el catalizador binario IE Cu/ZrO_2 , lo cual pone de relieve, nuevamente, la ventaja de la adición de galia.

3.4 Conclusiones

Estos catalizadores noveles Cu-GaO_x/ZrO₂ mostraron un buen rendimiento para la síntesis de metanol a partir de una mezcla ternaria H₂/CO₂/CO como las que se encontrarían en los 'módulos de captura de CO₂' con reciclo de gases incondensables. Algunos de ellos son notablemente más activos y selectivos a metanol que los catalizadores binarios homólogos Cu/ZrO₂ o Cu/Ga₂O₃.

En general, se puede afirmar que para obtener materiales activos la circonia debe ser el soporte base; preparaciones altamente selectivas y estables necesitan los tres componentes Cu-Ga-Zr. Los mejores desempeños se lograron cuando la galia se adicionó al precursor Cu/ZrO₂ secado y calcinado, donde el cobre había sido incorporado previamente por intercambio iónico. Altas relaciones Ga/Cu no mejoraron sustancialmente la actividad catalítica a metanol, pero generaron mejores rendimientos e incrementaron la selectividad hacia la producción del alcohol.

Bajo condiciones de reacción similares, los catalizadores comerciales Cu/ZnO/Al₂O₃ (~45 % p/p Cu) son dos veces más activos (300 g CH₃OH/kg cat. h [20]) que el mejor catalizador del conjunto sintetizado en este trabajo (6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂). Sin embargo, por masa de cobre esta preparación es 22 veces más activa que el comercial. Estos resultados, junto con los resultados alentadores de selectividad a metanol y estabilidad, sugieren a estos noveles catalizadores Cu-GaO_x/ZrO₂ como posibles y prometedoras alternativas frente a los catalizadores comerciales convencionales de síntesis de metanol para el reciclado de dióxido de carbono.

3.5 Referencias

- [1] J. Wu, M. Saito, M. Takeuchi, T. Watanabe; The stability of Cu/ZnO-based catalysts in methanol synthesis from a CO₂-rich feed and from a CO-rich feed; *Appl. Catal. A*, 218, **2001**, 235-240.
- [2] F. Marschner, F. W. Moeller; Methanol synthesis; *Appl. Ind. Catal.*, 2, **1983**, 215-243.
- [3] M. D. Rhodes, A. T. Bell; The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H₂ over Cu/ZrO₂ catalysts. Part I: Steady-state studies; *J. Catal.*, 233, **2005**, 198-209.
- [4] G. C. Chinchén, P. J. Denny, J. R. Jennings, M. S. Spencer, K. C. Waugh; Synthesis of methanol. Part 1: Catalysts and kinetics; *Appl. Catal.*, 36, **1988**, 1-65.
- [5] G. Maire, L. Hilaire, O. Zahraa; Metal-Support Effects in Catalysis; B. Imelik (Ed.), *Elsevier Sci.*, Amsterdam, 11, **1982**, 285-293.
- [6] A. L. Bonivardi, D. L. Chiavassa, C. A. Querini, M. A. Baltanás; Enhancement of the catalytic performance to methanol synthesis from CO₂/H₂ by gallium addition to palladium/silica catalysts; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130, **2000**, 3747-3752.
- [7] D. L. Chiavassa, J. Barrandeguy, A. L. Bonivardi, M. A. Baltanás; Methanol synthesis from CO₂/H₂ using Ga₂O₃-Pd/silica catalysts: impact of reaction products; *Catal. Today*, 133-135, **2008**, 780-786.
- [8] Y. A. Ryndin, R. F. Hicks, A. T. Bell, Y. I. Yermakov; Effects of metal-support interactions on the synthesis of methanol over palladium; *J. Catal.*, 70, **1981**, 287-297.
- [9] J. Weigel, R. A. Koepfel, A. Baiker, A. Wokaun; Surface Species in CO and CO₂ hydrogenation over Copper/Zirconia: on the methanol synthesis mechanism; *Langmuir*, 12, **1996**, 5319-5329.
- [10] T. Fujitani, M. Saito, Y. Kanai, T. Watanabe, J. Nakamura, T. Uchijima; Development of an active Ga₂O₃ supported palladium catalyst for the synthesis of methanol from carbon dioxide and hydrogen; *Appl. Catal. A*, 125, **1995**, L199-L202.
- [11] J. Sloczynski, R. Grabowski, P. Olszewski, A. Kozłowska, J. Stoch, M. Lachowska, J. Skrzypek; Effect of metal oxide additives on the activity and stability of Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts in the synthesis of methanol from CO₂ and H₂; *Appl. Catal. A*, 310, **2006**, 127-137.

- [12] S. H. Kang, J. W. Bae, S. Sai Prasad, J. H. Oh, K. W. Jun, S. L. Song, K. S. Min; Influence of Ga addition on the methanol synthesis activity of Cu/ZnO catalyst in the presence and absence of alumina; *J. Ind. Eng. Chem.*, 15, **2009**, 665-669.
- [13] S. Natesakhawat, J. W. Lekse, J. P. Baltrus, P. R. Ohodnicki, B. H. Howard, X. Deng, C. Matranga; Active sites and structure-activity relationships of copper based catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol; *ACS Catal.*, 2, **2012**, 1667-1676.
- [14] K. Klier; Methanol synthesis; *Adv. Catal.*, 31, **1982**, 243-313.
- [15] G. Liu, D. Willcox, M. Garland, H. H. Kung; The role of CO₂ in methanol synthesis on Cu/Zn oxide: an isotope labeling study; *J. Catal.*, 96, **1985**, 251-260.
- [16] R. X. Zhou, T. M. Yu, X. Y. Jiang, F. Chen, X. M. Zheng; Temperature-programmed reduction and temperature-programmed desorption studies of CuO/ZrO₂ catalysts; *Appl. Surf. Sci.*, 148, **1999**, 263-270.
- [17] S. Esposito, M. Turco, G. Bagnasco, C. Cammarano, P. Pernice, A. Aronne; Highly dispersed sol-gel synthesized Cu-ZrO₂ materials as catalysts for oxidative steam reforming of methanol; *Appl. Catal. A*, 372, **2010**, 48-57.
- [18] F. Pontzen, W. Liebner, V. Gronemann, M. Rothaemel, B. Ahlers; CO₂-based methanol and DME - efficient technologies for industrial scale production; *Catal. Today*, 171, **2011**, 242-250.
- [19] D. E. Mears; Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors; *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev.*, 10, **1971**, 541-547.
- [20] J. Toyir, P. Ramírez de la Piscina, J. L. G. Fierro, N. Homs; Catalytic performance for CO₂ conversion to methanol of gallium-promoted copper-based catalysts: influence of metallic precursors; *Appl. Catal. B*, 34, **2001**, 255-266.
- [21] M. Saito, T. Fujitani, M. Takeuchi, T. Watanabe; Development of copper/zinc oxide-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen; *Appl. Catal. A*, 138, **1996**, 311-318.

- [22] C. Baltes, S. Vukojević, F. Schüth; Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis; *J. Catal.*, 258, **2008**, 334-344.
- [23] M. Kurtz, H. Wilmer, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler; Deactivation of supported copper catalysts for methanol synthesis; *Catal. Lett.*, 86, **2003**, 77-80.

Capítulo 4

Evaluación de la interacción Cu-Ga₂O₃ en los catalizadores Cu-Ga₂O₃-ZrO₂

4.1 Introducción

El presente capítulo procura contribuir a la comprensión de las sustanciales diferencias observadas en el desempeño de los catalizadores preparados para la síntesis selectiva de metanol a partir de óxidos de carbono. Cabe recordar que dichos catalizadores fueron sintetizados introduciendo modificaciones intencionales en los protocolos de preparación (i.e., soporte empleado -ZrO₂ o Ga₂O₃-, método de incorporación de la función metálica -impregnación por humedad incipiente vs. intercambio iónico-, orden de adición del Cu y Ga₂O₃, tratamiento térmico de los materiales -secado vs. calcinación-, etc.) orientadas explícitamente a la modulación de la interacción metal-soporte.

El objetivo central de este enfoque ha sido correlacionar dichas diferencias con 'observables' provenientes de la caracterización estructural o superficial de estos catalizadores. La caracterización se efectuó utilizando técnicas de difracción de rayos X (XRD), reducción a temperatura programada (TPR) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), considerando tan solo un subconjunto representativo de las preparaciones efectuadas. No obstante, dicha caracterización permitió extraer conclusiones suficientemente detalladas y sistemáticas respecto de los efectos de la interacción/contacto entre el cobre y los soportes (ZrO₂, Ga₂O₃ y 6-Ga₂O₃/ZrO₂) y su impacto sobre la reactividad de los catalizadores en el proceso de interés.

Dada la importancia fundamental que posee el análisis de superficies en los estudios contemporáneos dentro de la catálisis heterogénea, el empleo intensivo de la técnica espectroscopia fotoelectrónica de rayos X ha sido especialmente relevante en el desarrollo de la presente Tesis Doctoral. La técnica XPS está basada en el análisis de la energía de los electrones emitidos desde la superficie de un material por efecto de los rayos X que se hacen incidir sobre la misma [1]. Cuando se usa radiación X, los fotoelectrones emitidos permiten obtener información sobre la composición superficial (primeras capas), la naturaleza química de los átomos emisores, el estado electrónico particular en que puedan encontrarse los mismo, el entorno químico de cada elemento

y -en ocasiones- de las estructuras químicas presentes (especies moleculares). Así, la combinación de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X en conjunto con la técnica TPR resulta sumamente útil para estudiar los efectos de la interacción metal-soporte en catalizadores de metales soportados.

4.2 Experimental

4.2.1 Gases

Los pre-tratamientos de oxidación y reducción sobre los sólidos caracterizados fueron realizados empleando los siguientes gases de alta pureza: O₂ 5%/Ar (INDURA, 99.999 %), H₂ 5%/Ar (INDURA, 99.999 %), sin ningún tipo de purificación ulterior.

4.2.2 Caracterización

Como se indicara en la Introducción, se han evaluado en el presente Capítulo solamente los catalizadores más representativos del conjunto de catalizadores estudiados, en cuanto a un *balance* entre actividad, selectividad y estabilidad en la síntesis selectiva de metanol. Así, se consideraron en primer lugar los catalizadores ternarios preparados adicionando galia sobre un precursor de cobre-circonia secado y calcinado (6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂) y el obtenido por incorporación de cobre sobre el óxido mixto galia-circonia por impregnación a humedad incipiente (IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂), ya que presentaron actividades (R_{MeOH}) y selectividades (S_{MeOH}) superiores a las de todos los demás grupos, siendo el primero el más estable de ambos. En segundo lugar, los catalizadores obtenidos adicionando galia sobre el precursor de cobre-circonia secado solamente [6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D)] y el obtenido por adición de la sal de cobre por intercambio iónico sobre el óxido mixto galia-circonia (IE Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂) fueron incluidos por presentar un pobre desempeño a metanol pero una buena estabilidad a lo largo del tiempo, de manera similar a lo encontrado empleando los catalizadores binarios de cobre-galia: IE Cu/Ga₂O₃ e IW Cu/Ga₂O₃. En contraste, y en tercer lugar, los catalizadores de cobre-circonia (IE Cu/ZrO₂ e IW Cu/ZrO₂) fueron elegidos porque

si bien exhibieron una actividad y selectividad a metanol no despreciable, presentaron el inconveniente de no ser estables en el tiempo. Asimismo, se caracterizaron los soportes (ZrO_2 , Ga_2O_3 , 6- Ga_2O_3/ZrO_2). Como justificación adicional cabe indicar que el subconjunto de materiales ternarios considerado se asume como suficientemente representativo por cuanto las diferencias cualitativas de desempeño catalítico intragrupal (es decir, las de los materiales preparados con diferentes cargas de galia y/o diferentes relaciones atómicas Cu/Ga) fueron sustancialmente menores a las intergrupales.

Los materiales se caracterizaron en detalle usando las siguientes técnicas:

Difracción de rayos X (XRD)

Los difractogramas de algunos de los catalizadores más representativos (IE Cu/ ZrO_2 , 6- Ga_2O_3 /IE Cu/ ZrO_2 , IW Cu/6- Ga_2O_3/ZrO_2 , IE Cu/6- Ga_2O_3/ZrO_2 e IE Cu/ Ga_2O_3), ya calcinados a 673 K, se obtuvieron con un difractómetro de rayos X Shimadzu modelo XD-D1. La fuente de cobre (radiación Cu K_α) fue operada a una tensión de aceleración de 30 kV y una corriente de 40 mA. Los barridos para obtener los difractogramas fueron realizados en el rango 2θ de 10-75°, a una velocidad de barrido de 2°/min.

Para poder determinar el porcentaje de las fases tetragonal y monoclinica de ZrO_2 existentes en los catalizadores preparados se usó el método sugerido por Toraya et al. [2]. Se empleó el programa X'Pert HighScore versión 2.1b para obtener las intensidades integradas de los diferentes picos y poder así calcular la relación propuesta por dichos autores, definida por:

$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_m(111) + I_m(11\bar{1}) + I_t(101)} \quad (1)$$

donde $I_m(111)$ y $I_m(11\bar{1})$ son las intensidades de los picos (111) y (11 $\bar{1}$) respectivamente de la fase monoclinica, e $I_t(101)$ es la intensidad del pico (101) de la fase tetragonal del ZrO_2 .

La fracción en volumen de la fase monoclinica (V_m) de la circonia se determinó finalmente mediante la siguiente ecuación [2]:

$$V_m = \frac{1.311 X_m}{1 + 0.311 X_m} \quad (2)$$

Por su parte, la fracción volumétrica de la fase tetragonal del óxido de circonio se calculó a partir de la siguiente relación:

$$V_t = 1 - V_m \quad (3)$$

Reducción a temperatura programada (TPR)

Los experimentos de reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores seleccionados (6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂, IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂, 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D), IW Cu/ZrO₂ e IW Cu/Ga₂O₃) fueron realizados en un equipo Ohkura (TP2002-S) equipado con un detector de conductividad térmica y una trampa de tamiz molecular (5 Å) para retener el agua formada durante la reducción y poder evaluar de este modo únicamente el consumo de hidrógeno. Alícuotas de los catalizadores ya calcinados a 673 K (0.1 g), previamente secadas a 393 K, fueron ubicadas entre lechos de lana de vidrio en un reactor tubular de vidrio y reducidas bajo un flujo de 5% H₂/Ar (30 ml/min) con una rampa de calentamiento $\beta = 8$ K/min.

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

Los espectros XPS se obtuvieron en un equipo Multitécnica Specs equipado con un analizador hemisférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT), una cámara para análisis y una pre-cámara para pre-tratamientos in-situ (ver Figura 1). Se utilizó una fuente de aluminio Al K α (energía incidente 1486.6 eV) para adquirir todos los espectros una vez alcanzada la presión de trabajo. En todos los experimentos la potencia de la fuente fue de 200 W y se trabajó con una energía de paso de 30 eV. La presión residual en la cámara de análisis durante la adquisición de datos se mantuvo por debajo de los 2×10^{-8} mbar. Se registraron las regiones

espectrales Cu 2p, Cu LMM, Ga 2p, Zr 3d, O 1s, O 2s y C 1s. El número de barridos y el tiempo de adquisición se seleccionaron de forma apropiada para lograr valores óptimos de intensidad y relación señal/ruido. Las energías de enlace (o 'binding energy', BE) se calibraron en relación al pico del C 1s a 285 eV, correspondiente a la contaminación adventicia, a fin de corregir las diferencias de potencial entre las muestras y el espectrómetro. Los espectros fueron procesados con el software Casa XPS (Casa Software Ltd., UK), luego de sustraer el background tipo Shirley y realizar un ajuste con una función combinada 30% Lorentziana-70% Gaussiana. Las BE reportadas tienen una precisión de $\sim \pm 0.2$ eV. Las composiciones relativas superficiales de los catalizadores se calcularon empleando los cocientes de las áreas integradas corregidas por los parámetros de transmisión, profundidad de escape y los factores de Scofield, utilizando para esta corrección la base de datos del Software CasaXPS.

Las pastillas de los catalizadores más representativos y los soportes calcinadas a 673 K antes de su almacenamiento, fueron tratadas in-situ en la pre-cámara de tratamiento. Los catalizadores fueron analizados luego de ser oxidados y a posteriori de ser reducidos con H₂, mientras que a los soportes puros solamente se los sometió a oxidación (ver esquema operativo en la Figura 2). En todos los casos, los materiales fueron oxidados bajo un flujo de 5% O₂/Ar a 523 K durante 10 min (75 ml/min, $\beta= 5$ K/min). Las reducciones se llevaron a cabo a 553 K durante 20 min bajo un flujo de 5% H₂ /Ar (75 ml/min, $\beta= 5$ K/min). En todos los pre-tratamientos de oxidación o reducción (salvo que se aclare lo contrario) se enfriaron las muestras bajo flujo de la mezcla gaseosa correspondiente hasta 473 K, para luego iniciar la evacuación en la pre-cámara y volver a enfriar las muestras, hasta 343 K aproximadamente.

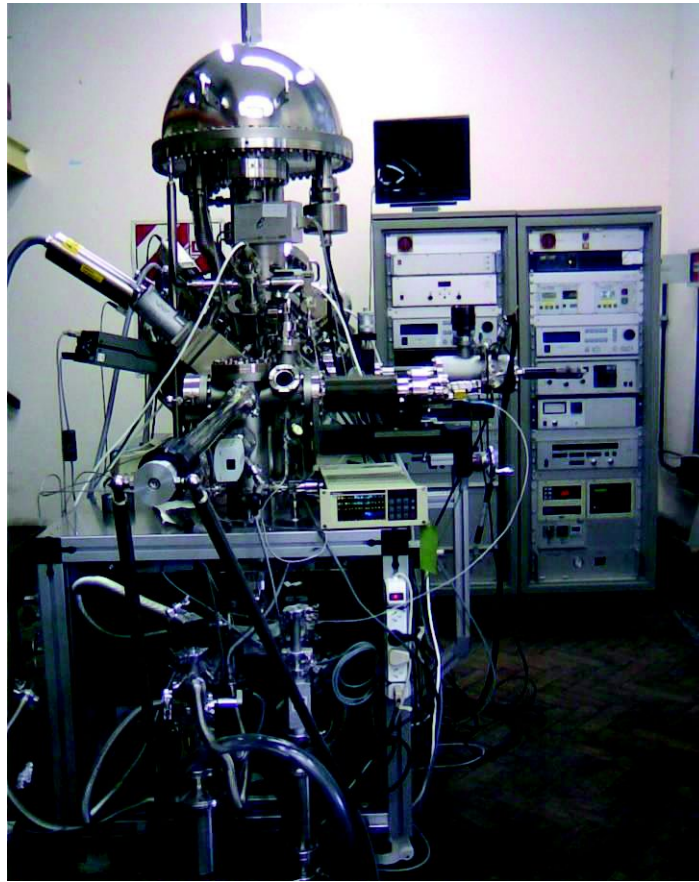


Figura 1: Equipo Multitécnica Specs utilizado para las medidas de XPS de los catalizadores y soportes.

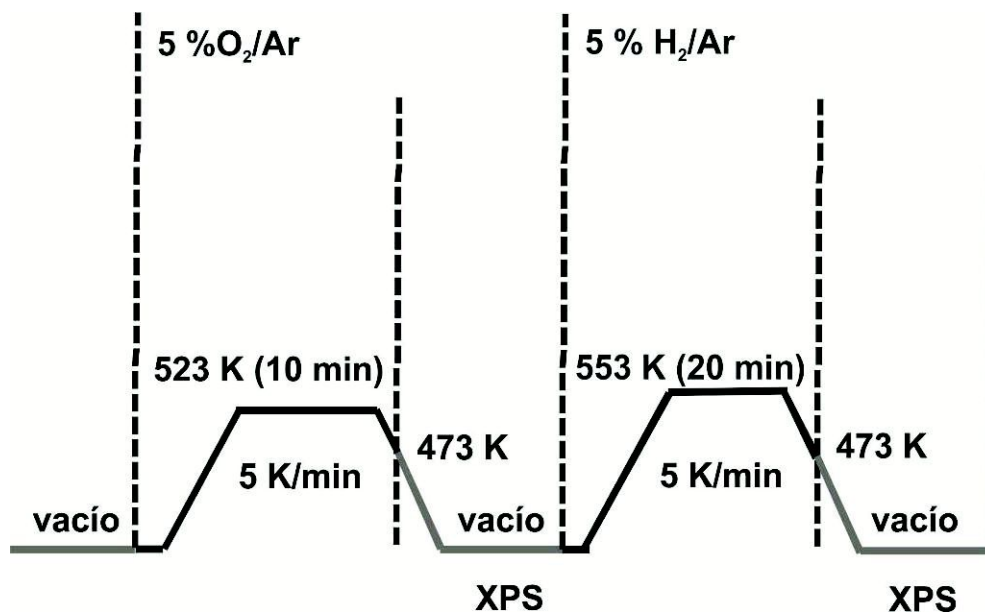


Figura 2: Esquema operativo de los pre-tratamientos y medición por XPS de los materiales.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Caracterización de la estructura cristalina por difracción de rayos X

La Figura 3 presenta los difractogramas de los catalizadores IE Cu/ZrO₂, IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂, 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂, IE Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂ e IE Cu/Ga₂O₃, calcinados a 673 K. Las posiciones de los picos de la circonia en el catalizador binario IE Cu/ZrO₂ y los catalizadores ternarios evidenciaron que el ZrO₂ se halla cristalizado en todos los materiales como una mezcla de las fases tetragonal (T) y monoclinica (M), presentando en todos los casos un mayor porcentaje de la fase tetragonal [3]. Los resultados del cálculo de los porcentajes máxicos ('bulk') de las fases cristalográficas monoclinica y tetragonal y los tamaños de los cristales del ZrO₂ de los catalizadores se presentan en la Tabla 1.

Claramente se aprecia en los difractogramas que las posiciones de los picos correspondientes a las fases cristalográficas de la circonia no se vieron afectadas con el agregado del cobre, galia o el método de preparación utilizado para incorporar el cobre, lo que sugiere que no se estarían incorporando iones Cu²⁺ o Ga³⁺ a la red estructural del ZrO₂ [4,5]. Sin embargo, se puede observar un leve incremento en la intensidad de los picos de la fase monoclinica y una leve variación en los tamaños de los cristales en los catalizadores ternarios respecto del material IE Cu/ZrO₂. Estos cambios podrían atribuirse a la calcinación sucesiva a 673 K a la que fue sometido el soporte ZrO₂ luego de la incorporación del óxido de galio, tanto en el óxido mixto como en los precursores Cu/ZrO₂ de los catalizadores x-Ga₂O₃-Cu/ZrO₂. Esto también puede ser consecuencia del contacto de la circonia con la solución acuosa de nitrato de galio utilizada para impregnar los materiales ya que, de acuerdo a Xie et al., la inmersión de ZrO₂ tetragonal en agua líquida a 298 K durante toda la noche es suficiente como para provocar una transformación parcial (~70%) de la fase tetragonal a monoclinica, sin pérdida del área específica ni del volumen de poro [6].

El catalizador IE Cu/Ga₂O₃ muestra los picos característicos de la fase cristalográfica γ del óxido de galio [7,8]. Por otro lado, debido a que en los

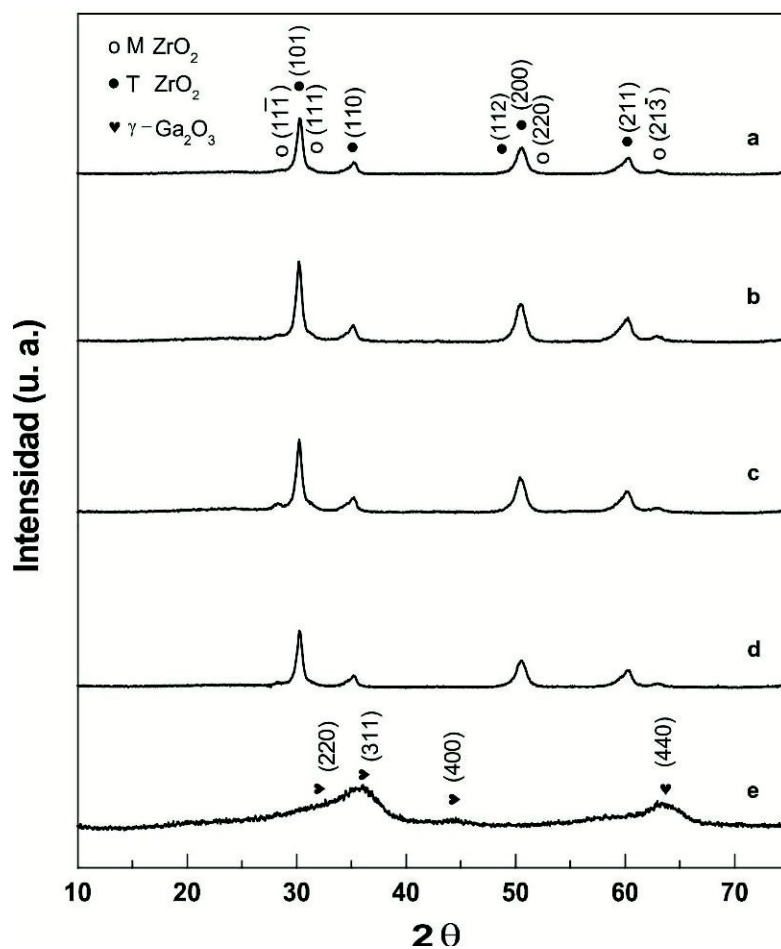


Figura 3: Difractogramas de rayos-X de los catalizadores: a) IE Cu/ZrO₂, b) IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂, c) 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂, d) IE Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂ y e) IE Cu/Ga₂O₃ calcinados a 673 K.

Tabla 1: Composición de las fases cristalinas de la circonia en los diferentes catalizadores

Catalizador	Fase		Tamaño de cristal	
	tetragonal (%)	monoclínica (%)	fase tetragonal (nm)	fase monoclínica (nm)
IE Cu/ZrO ₂	64	36	15	2
IW Cu/6-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	61	39	15	7
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	59	41	14	9
IE Cu/6-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	63	37	13	7

difractogramas de los catalizadores IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂, 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ e IE Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂ no se detecta la presencia de ninguna fase cristalográfica de Ga₂O₃, al no observarse nítidamente ninguno de los picos característicos de los polimorfos de galia (α , β , γ), se puede asumir que este óxido se encuentra presente en forma de cristales muy dispersos sobre la circonia, o en forma amorfa.

La detección de CuO bulk en los difractogramas de estos catalizadores es un tanto dificultosa, debido a la baja carga de cobre empleada en las preparaciones, sumado esto a la superposición o cercanía de los picos característicos del CuO cristalino (CuO: 35.5° y 38.7° [9-14]) con los picos característicos de la circonia monoclinica (ZrO₂ monoclinica: 35.3° y 38.6° [3]) y/o los picos representativos de la fase cristalográfica γ del óxido de galio [7]. Ciertamente, los difractogramas de los catalizadores no muestran de manera franca picos pertenecientes al CuO bulk en ningún caso, lo que cual es esperable debido a los factores mencionados. Esto es coherente con lo observado por Zhu et al., quienes concluyeron que para cargas de cobre menores al 3 % p/p no apreciaban picos característicos del CuO sobre catalizadores del tipo CuO/CeO₂-ZrO₂ [12], y también con lo observado por Ma et al. para catalizadores de 10 % p/p Cu soportado sobre ZrO₂ tetragonal [15].

4.3.2 Reducción a temperatura programada (TPR)

A lo largo de los años se ha realizado un amplio estudio sobre la reducción a temperatura programada del cobre soportado. Así, los picos observados en la literatura se han asociado, a temperaturas progresivamente mayores, primordialmente a la presencia de:

- CuO altamente disperso o amorfo *picos α* (440-480 K)
- CuO cristalizado interaccionando débilmente con la superficie del soporte *picos β* (480-520 K)

- CuO interaccionando fuertemente con la superficie del soporte (SMSI) y/o a la presencia de partículas de CuO más grandes *picos γ* (500-633 K)

conforme a lo comunicado por diversos autores para catalizadores de cobre soportado tanto sobre circonia (como soporte o promotor) como otros tipos de soporte [16-26].

Además, los diversos picos u hombros de reducción observables han sido atribuidos recientemente a la reducción del CuO a cobre metálico *vía* Cu₂O [16,27-30]. Específicamente, García Fierro y colaboradores sugirieron que la reducción del óxido de cobre en catalizadores del tipo CuO/ZnO/Al₂O₃ involucra un mecanismo por pasos: (i) primeramente se reduce el CuO a Cu₂O, con una velocidad lenta (400-450 K), seguido de (ii) la reducción del CuO remanente sin reducir y/o Cu₂O a Cu⁰ (450-500 K) a una mayor velocidad [27]. Estos autores postularon que la difusión de vacancias aniónicas desde la superficie hacia el interior del sólido podría ser la etapa limitante en la primera etapa. Por su parte, Kim et al. evaluaron la reducción de CuO y Cu₂O con H₂, mediante las técnicas de difracción de rayos-X con resolución temporal y EXAFS/XANES, a temperaturas entre 423-573 K [31]. Los autores concluyeron que bajo un suministro normal de H₂ el CuO se reduce directamente a Cu metálico, sin la formación de un intermediario o subóxido (Cu₄O₃ o Cu₂O, por ejemplo), siendo más fácil de reducir el CuO que el Cu₂O, con energías aparentes de activación para la reducción de ambos óxidos iguales a 14.5 y 27.4 kcal/mol, respectivamente. Más concretamente, Kim et al. hallaron que si la reducción del CuO se realizaba con temperaturas de calentamiento iguales o superiores a los 20 K/min ocurría una leve y lenta formación de la fase Cu₂O, siendo evidente dicha formación para una rampa de calentamiento de 40 K/min, mientras que con rampas de calentamiento de solo 10 K/min no se observaba la aparición de dicha fase intermediaria [31]. En relación a esto, cabe recordar que en el presente trabajo durante la reducción de los catalizadores se empleó una rampa de calentamiento igual a 8 K/min.

La Figura 4 muestra los perfiles de TPR para un grupo de catalizadores representativo del conjunto estudiado, a saber: IW Cu/ZrO₂, IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂, 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂, 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D) e IW Cu/Ga₂O₃, normalizados por carga de cobre. Teniendo presente las asignaciones de literatura recién presentadas se deconvolucionaron los perfiles de TPR. Las líneas de trazos de la Figura 5 indican las deconvoluciones de dichos perfiles, empleando, para cada pico, una función combinada 30% Lorentziana-70% Gaussiana, como una aproximación para interpretar los diferentes grados de intimidad logrados. La totalidad de los catalizadores evaluados presentó más de un pico de reducción en el rango de temperaturas de 437-693 K (ver Figuras 4 y 5). Las posiciones de los máximos de temperatura de los picos observados y sus contribuciones porcentuales al consumo de hidrógeno, derivadas de las deconvoluciones, se consignan en la Tabla 2.

Así, se puede decir que el catalizador IW Cu/ZrO₂ (en contraste al IW Cu/Ga₂O₃) presentó las menores temperaturas de reducción del conjunto de materiales analizados. Esto sugiere la existencia de una alta dispersión *inicial* de las partículas de cobre (picos α), conjuntamente con una moderada interacción o contacto CuO-ZrO₂ (picos β), lo que facilita la reducción de las especies cobre soportadas, en concordancia con lo observado por otros autores [5,20,32], especialmente considerando que el CuO masivo generalmente se reduce con hidrógeno a temperaturas entre 573 a 615 K [20,33,34]. Por su parte, el pico a 556 K se asociaría a cobre interaccionando fuertemente con el soporte circonia. Cabe aclarar que el soporte ZrO₂ no se reduce por debajo de los 673 a 873 K [19].

Por otro lado, los catalizadores ternarios IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ exhibieron perfiles de reducción similares (ver trazas b y c en la Figura 4), con temperaturas de reducción intermedias a las de los catalizadores binarios. Esto indica que no importa si el cobre se adiciona por impregnación (IW) sobre el óxido mixto Ga₂O₃/ZrO₂ (calcinado) o si la galia se impregna sobre el catalizador binario IE Cu/ZrO₂ ya secado y calcinado. En contraposición, el catalizador ternario

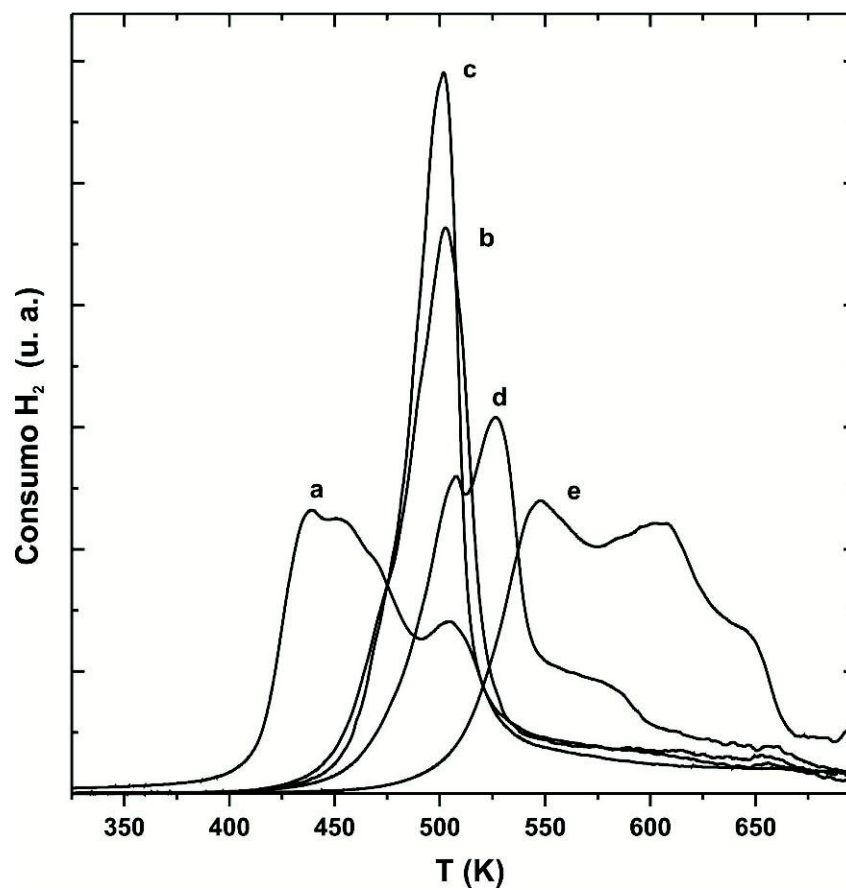


Figura 4: Perfiles TPR de los catalizadores calcinados: a) IW Cu/ZrO₂, b) IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂, c) 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂, d) 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D) y e) IW Cu/Ga₂O₃.

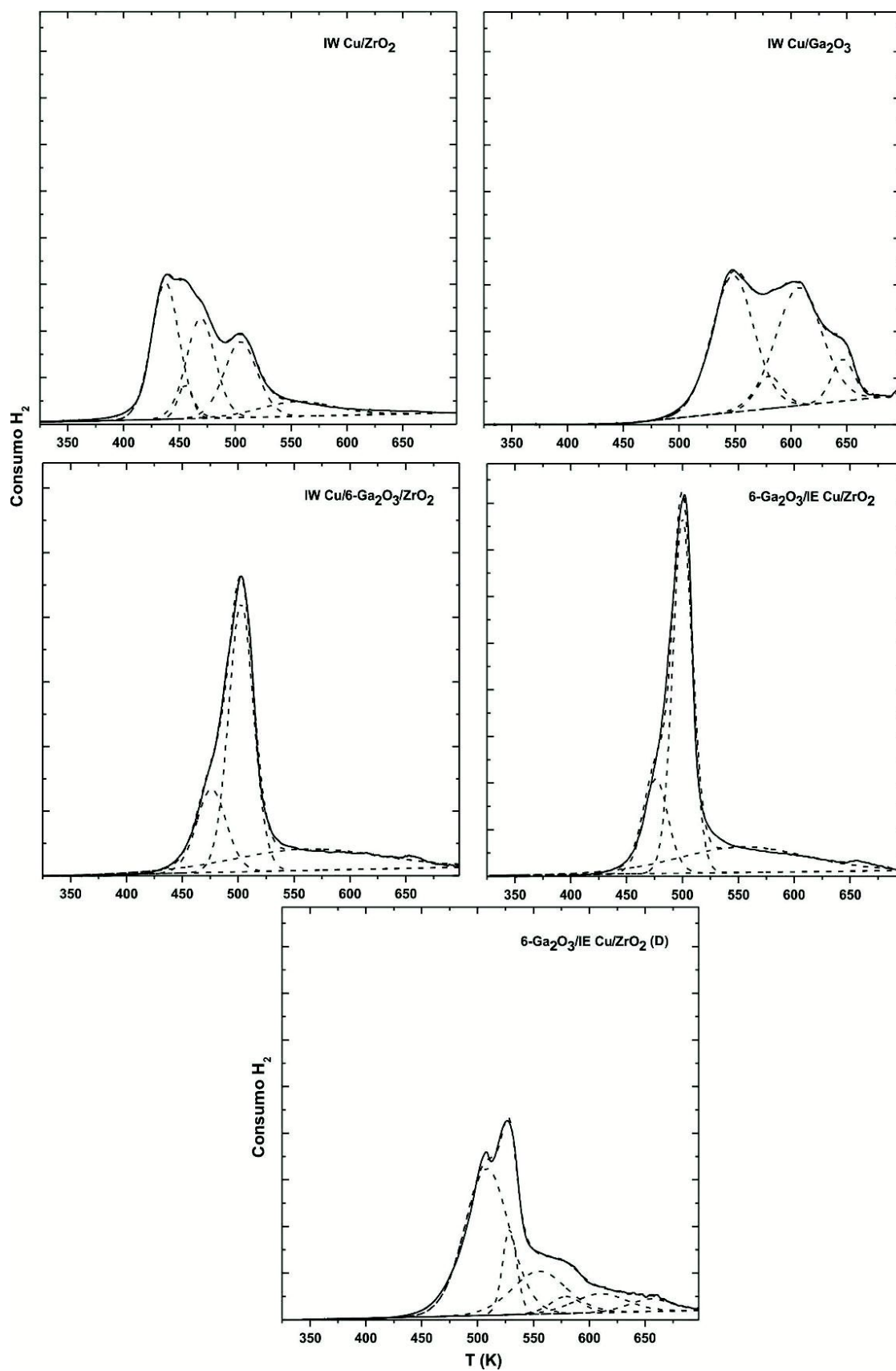


Figura 5: Perfiles TPR deconvolucionados de los catalizadores calcinados.

Tabla 2: Resultados de los perfiles de TPR de los catalizadores indicados ^a.

Catalizador	T _{max} (K)								
	Especies de cobre [16-26] ^b						Ga ₂ O ₃		
	α		β		γ				
IW Cu/ZrO ₂	437 (34)	455 (5)	469 (27)	505 (24)	556 (10)				
IW Cu/6-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂			476 (19)	503 (54)	562 (27)				
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂			476 (18)	500 (55)	554 (27)				
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂ (D)				508 (52)	529 (10)	555 (19)	579 (5)	610 (9)	655 (5)
IW Cu/Ga ₂ O ₃						548 (43)	580 (7)	607 (43)	646 (8)

^a Los valores entre paréntesis representan la contribución porcentual de cada especie a la señal integrada de consumo de hidrógeno.

^b α: CuO altamente disperso o amorfo, β: CuO cristalizado interaccionando débilmente con la superficie del soporte, γ: CuO cristalizado interaccionando fuertemente (SMSI) con la superficie del soporte.

preparado adicionando la sal de galio al precursor Cu/ZrO_2 secado solamente [6- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu/ZrO}_2$ (D)] muestra temperaturas de reducción superiores, próximas a las de IW $\text{Cu/Ga}_2\text{O}_3$. Claramente, respecto al catalizador IW Cu/ZrO_2 , los catalizadores ternarios presentaron un mayor porcentaje de los picos de reducción asociados a CuO interaccionando tanto débilmente con el soporte (picos β), como fuertemente con el soporte (SMSI) (picos γ), siendo más evidente esto en el 6- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu/ZrO}_2$ (D) al no exhibir los picos α asociados a CuO disperso, picos considerablemente presentes en el IW Cu/ZrO_2 . Específicamente, los picos a aproximadamente 580 y 610 K (en adición al pico a 560 K) en los perfiles de TPR de 6- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu/ZrO}_2$ (D) e IW $\text{Cu/Ga}_2\text{O}_3$ sugieren una fuerte interacción entre el cobre y la galia, posiblemente debido a la formación de CuGa_2O_4 . De hecho, Faungnawakij et al. hallaron un perfil de TPR similar al aquí obtenido para el catalizador IW $\text{Cu/Ga}_2\text{O}_3$ en su estudio de la espinela $\text{Cu}^{(2+)}\text{Ga}_2\text{O}_4$ mediante XRD, XPS y TPR [35]. La asignación de los picos γ a SMSI, en lugar del concepto clásico de partículas de CuO grandes, se ve reforzada por la ausencia de picos pertenecientes a CuO masivo ('bulk') en los difractogramas de los catalizadores. En adición, la cercanía de las temperaturas de reducción del catalizador 6- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu/ZrO}_2$ (D) con las del catalizador binario IW $\text{Cu/Ga}_2\text{O}_3$, sugieren que la galia tendría una mayor preferencia para depositarse en las cercanías de dominios cobre. Indudablemente, el catalizador ternario 6- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu/ZrO}_2$ (D) a diferencia del catalizador IW $\text{Cu/Ga}_2\text{O}_3$, exhibió también picos a temperaturas intermedias, ~508 y 529 K, atribuibles a una interacción más débil entre el CuO y la superficie del soporte (pico β), en porcentajes similares a los demás catalizadores ternarios (Tabla 2).

Finalmente, los picos de reducción observados por encima de los 650 K en los catalizadores 6- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu/ZrO}_2$ (D) e IW $\text{Cu/Ga}_2\text{O}_3$ se pueden asociar a la reducción de una fase segregada de Ga_2O_3 , ya que el óxido de galio bulk presenta un pico de reducción ancho que se inicia a 600 K, alcanzando el máximo de reducción a 870 K aproximadamente [36].

Evidentemente, los picos de reducción observados para los catalizadores 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D) e IW Cu/Ga₂O₃, entre 580-610 K, indican que -a diferencia del resto de los catalizadores evaluados- para activar completamente la función metálica bajo flujo de hidrógeno se necesitarían temperaturas de reducción superiores a 553 K. Este hecho podría explicar (al menos en parte) los bajos rendimientos catalíticos en la síntesis de metanol de estos tipos de catalizadores respecto de los de los otros grupos (ver Capítulo 3).

4.3.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

La Figura 6 muestra los espectros de los niveles Zr 3d, Ga 2p y O 1s de los soportes puros y el óxido mixto (ZrO₂, Ga₂O₃, 6-Ga₂O₃/ZrO₂) pretratados in situ en 5% O₂/Ar a 523 K.

Las energías de enlace del doblete Zr 3d_{5/2} y 3d_{3/2} del ZrO₂ puro, a 182.2 y 184.6 eV respectivamente, coinciden con los valores de literatura reportados para este óxido puro [37-47]. Más específicamente: la combinación de los valores de BE, la separación de 2.4 eV entre los dobletes, los anchos totales de picos a media altura (FWHM) medidos (cerca de 2 eV) y la relación de intensidades relativas ($I_{3d5/2}/I_{3d3/2} \sim 1.6$) confirman la presencia del óxido de circonio en estado de oxidación IV, como era de esperar [37-47].

Las energías de enlace del doblete Ga 2p_{3/2} y 2p_{1/2} a 1118.0 y 1144.9 eV, respectivamente, junto con los FWHM y la relación de intensidades relativas ($I_{2p3/2}/I_{2p1/2} \sim 2$), son coherentes con los valores reportados para el óxido de galio puro en estado de oxidación III [40,48-54]. Asimismo, en la región del Ga 2p son claramente distinguibles los picos de shake-up debidos al acoplamiento espín-orbita [40], a \sim 1107.4 y 1132.3 eV.

Dentro del error experimental de esta técnica, las posiciones de los picos de Zr 3d y Ga 2p del óxido mixto 6-Ga₂O₃/ZrO₂ no presentaron corrimiento respecto de los óxidos puros. Por su parte, las energías de enlace medidas para el pico de O 1s fueron

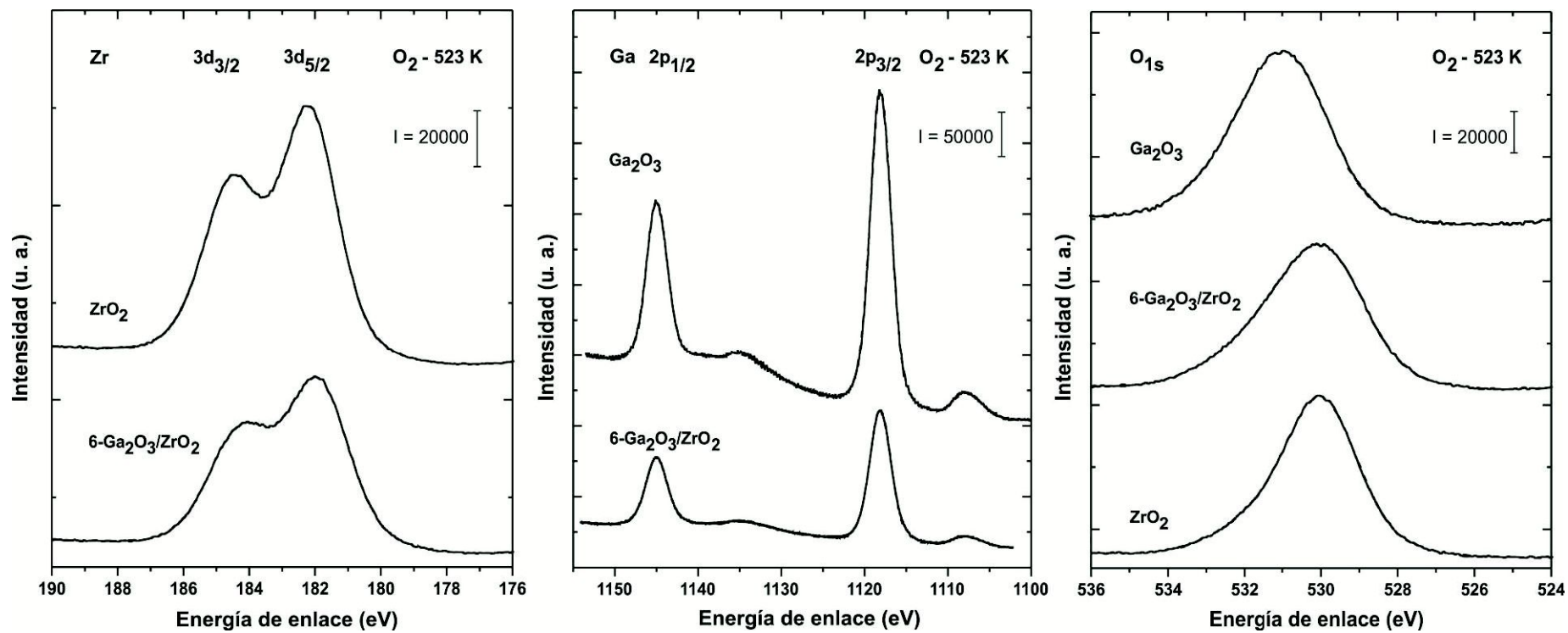


Figura 6: Espectros XPS de los soportes puros Ga₂O₃, ZrO₂ y el óxido mixto 6-Ga₂O₃/ZrO₂, pretratados in situ a 523 K (10 min) bajo flujo de 5 % O₂/Ar.

de 530.9 y 530.0 eV para Ga_2O_3 y ZrO_2 , respectivamente, siendo consistentes con las ya reportadas en la literatura para los óxidos puros, es decir, galia [48,55-58] y circonia [37,38,41,45,59-61]. En el caso del óxido mixto, la señal de O 1s a 530.0 eV es indicativa de la mayor proporción de ZrO_2 frente a Ga_2O_3 , como era de esperarse dada su composición química.

La región espectral correspondiente a la señal del Ga 3d que permite discriminar el estado de oxidación del galio según su posición [52,55-57,62-64] no fue de ayuda para corroborar el estado de oxidación del galio en el óxido mixto debido a la fuerte interferencia o solapamiento de las señales correspondientes al O 2s de los soportes (ver Anexo 3). Las regiones espectrales Ga 3d y O 2s de los catalizadores binarios y ternarios no sufrieron modificaciones destacables respecto de los soportes, independientemente de la atmósfera empleada (oxidante o reductora), y más específicamente sin que se apreciara la evolución de ninguna señal correspondiente a especies galio reducidas luego de la exposición a hidrógeno a 553 K, lo que es esperable debido a que el alto grado de superposición espectral dificulta la detección detallada de diferentes especies galio reducidas (si las hubiera).

La Figura 7 muestra los espectros de los niveles Zr 3d y Ga 2p de los catalizadores binarios y ternarios luego de los tratamientos de oxidación y reducción a 523 y 553 K, respectivamente. No se encontraron corrimientos significativos de las energías de enlace de las bandas de estos cationes respecto de los valores medidos para los soportes preparados con ambos óxidos, cualquiera fuese el pretratamiento realizado a los catalizadores (oxidación o reducción) previo a la medición, el tipo de método de preparación utilizado para incorporar el cobre a los soportes o el orden de agregado de los componentes del catalizador. Asimismo, no se observó ningún cambio significativo en los FWHM de los picos al reducir los materiales.

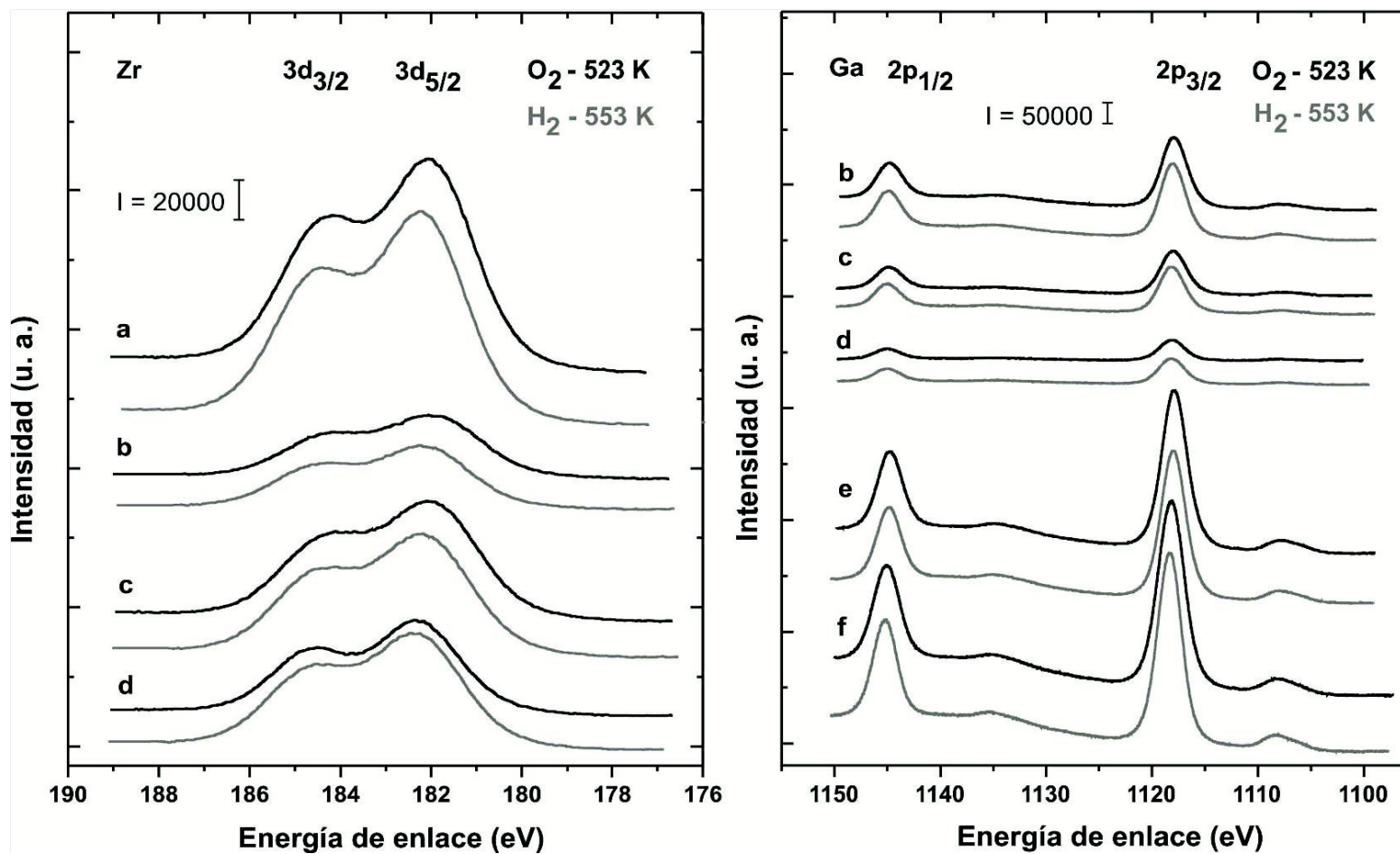


Figura 7: Espectros XPS Zr 3d y Ga 2p de los catalizadores binarios y ternarios, luego de ser expuestos a atmósferas oxidante a 523 K (10 min) bajo flujo de 5% O_2 /Ar (trazas negras) y reductora a 553 K (20 min) bajo flujo de 5 % H_2 /Ar (trazas grises): a) IW Cu/ZrO₂, b) IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂, c) 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂, d) 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D), e) IW Cu/Ga₂O₃, y f) IE Cu/Ga₂O₃.

La Figura 8 muestra los espectros XPS Cu 2p de los catalizadores oxidados y reducidos. En la Tabla 3 se hallan los parámetros ajustados de valores máximos de BE y FWHM de cada pico. Como referencia, la Tabla 4 consigna algunos valores de BE del pico Cu $2p_{3/2}$ en materiales máxicos y soportados extraídos de la literatura [27,30,35,39,40,44,45,65-83].

Para los catalizadores oxidados IW Cu/ZrO₂, IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂, las BEs de Cu $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ fueron ~ 933.5 y 953.1 eV, respectivamente, junto con los picos satélites a ~ 942.4 eV característicos del óxido cúprico [39,40,45,65-67,69-71,75-79,83] (ver Anexo 3). Las inferiores relaciones de intensidades entre el pico satélite y el pico principal Cu $2p_{3/2}$ (0.3 a 0.4) de estos catalizadores respecto del valor normalmente observado en literatura para el óxido puro ~0.5 [68,84], sugieren un mayor carácter covalente del enlace Cu-O [84], lo que indica cierta interacción entre el CuO y el ZrO₂ [44,85,86]. Los picos satélites desaparecieron en las muestras reducidas junto con el corrimiento del pico Cu $2p_{3/2}$ a ~ 932.5 eV. Estas observaciones sugieren que luego de la reducción con hidrógeno a 553 K el Cu²⁺ se redujo a Cu⁺ y/o Cu⁰ (dado que los valores de BE de referencia para el Cu₂O y Cu⁰ son prácticamente indistinguibles; ver valores en Tabla 4). Los mayores valores de FWHM del pico Cu $2p_{3/2}$ observados en los catalizadores oxidados respecto de los catalizadores reducidos (Cu⁺ y/o Cu⁰), se asociarían al ensanchamiento por el desdoblamiento multiplete propio del CuO, al presentar normalmente el CuO puro un pico con un FWHM que es el doble de ancho respecto del Cu₂O o Cu⁰ [68,76,87,88].

En contraposición con esto, no se observó ningún corrimiento significativo en la BE de los picos Cu 2p de los catalizadores reducidos versus los oxidados en los materiales adonde se esperaba tener la mayor intimidad cobre-galia, a saber: IW Cu/Ga₂O₃, IE Cu/Ga₂O₃ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D) (ver Tabla 3), lo que sugiere fuertemente la formación superficial de una espinela CuGa₂O₄ en los mismos, en concordancia con lo propuesto en el estudio de reducción a temperatura programada de los catalizadores IW Cu/Ga₂O₃ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D) (ver apartado 4.3.2). Los

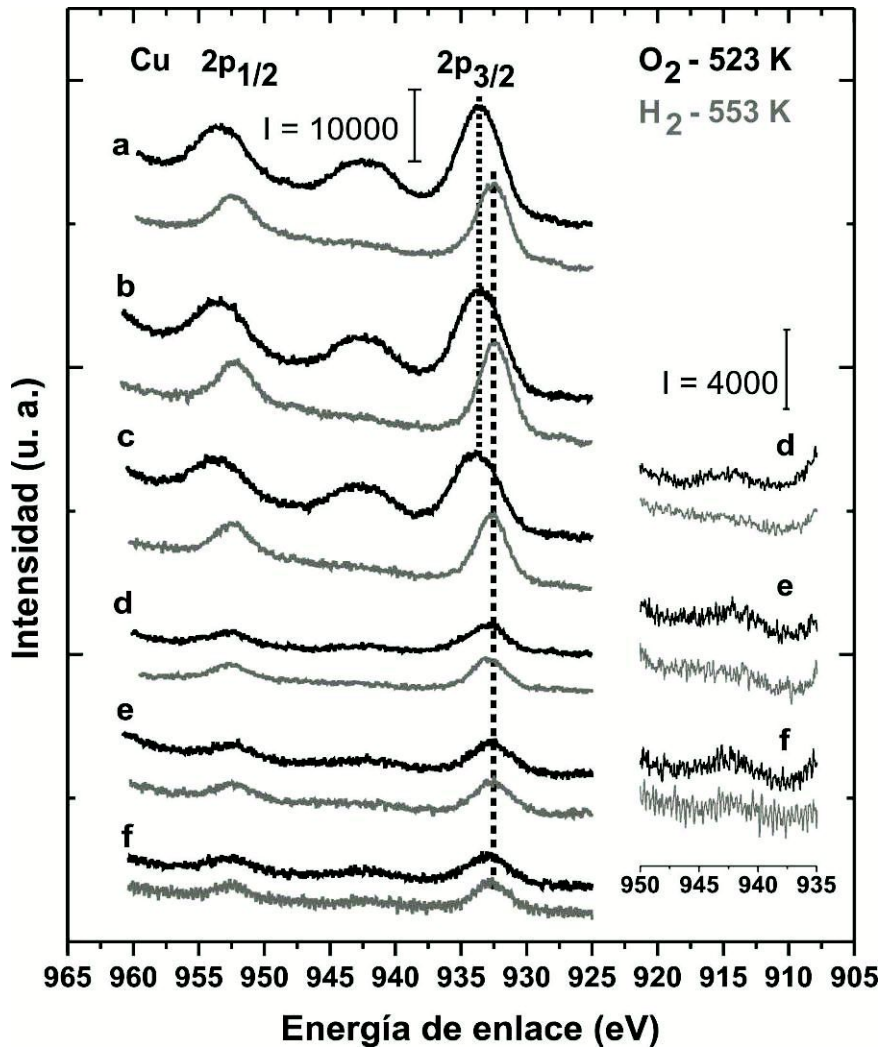


Figura 8: Espectros XPS Cu 2p de los catalizadores binarios y ternarios, luego de ser expuestos a atmósferas oxidante a 523 K (10 min) bajo flujo de 5%O₂/Ar (trazas negras) y reductora a 553 K (20 min) bajo flujo de 5 % H₂/Ar (trazas grises):

- a) IW Cu/ZrO₂, b) IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂, c) 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂,
- d) 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D), e) IW Cu/Ga₂O₃, y f) IE Cu/Ga₂O₃.

Tabla 3: Energías de enlace (BE), FWHM y áreas de los picos Cu 2p_{3/2} y satélite.

Material	Tratamiento ^a	Cu 2p _{3/2}			Satélite		
		BE (eV)	FWHM (eV)	Área ^c	BE (eV)	FWHM (eV)	Área ^c
IW Cu/ZrO ₂	O ₂ - 523 K	933.4	3.7	1070	942.3	4.1	293
	H ₂ - 553 K	932.5	3.0	576	-	-	-
IW Cu/6-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	O ₂ - 523 K	933.4	3.8	825	942.4	4.1	291
	H ₂ - 553 K	932.3	2.9	597	-	-	-
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	O ₂ - 523 K	933.6	3.9	636	942.5	4.1	235
	H ₂ - 553 K	932.6	2.8	408	-	-	-
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂ (D)	O ₂ - 523 K	932.9	3.8	232	942.7	4.2	40
	H ₂ - 553 K	932.9	2.9	202	-	-	-
IW Cu/Ga ₂ O ₃	O ₂ - 523 K	932.7	3.5	229	941.5	5.2	74
	H ₂ - 553 K	932.5	3.5	232	-	-	-
IW Cu/Ga ₂ O ₃	O ₂ - 523 K ^b	932.9	3.7	206	942.2	4.1	49
	H ₂ - 553 K ^b	932.6	3.8	249	-	-	-
IE Cu/Ga ₂ O ₃	O ₂ - 523 K	932.7	4.0	245	942.2	4.6	70
	H ₂ - 553 K	932.6	3.6	231	-	-	-

^a O₂: Oxidación a 523 K (10 min) bajo flujo de 5%O₂/Ar. H₂: Reducción a 553 K (20 min) bajo flujo de 5%H₂/Ar. Luego de cada pre-tratamiento las muestras se enfriaron bajo flujo de gas hasta 473 K antes de evacuar.

^b Luego de cada pre-tratamiento las muestras se enfriaron bajo flujo hasta 343 K antes de evacuar.

^c Áreas corregidas por los factores de transmisión, factor de Scofield y camino libre medio de los electrones utilizando para esta corrección la base de datos del Software CasaXPS.

Tabla 4: Valores de BE del pico Cu 2p_{3/2} (eV) en materiales máscicos y catalizadores soportados

Material	Cu ²⁺	Cu ⁺	Cu ⁰	Referencia
CuO	933.0			[67 j]
	933.3			[83 f]
	933.7			[70 i, 45 k]
	933.8			[40 j]
	933.9			[66 f]
	934.0		932.4 ^a	[69 f, 65 g, 39 f, 68 f, 71 g]
	934.1			[77 f, 76 f]
	934.3			[79 f]
	934.6			[75 f]
935.0			[78 f]	
Cu ₂ O		932.1		[67 j]
		932.3		[77 f]
		932.4		[69 f]
		932.5		[40 f, 76 f, 45 k]
		932.6		[73 f]
		932.7		[70 j]
		933.2		[78 f]
	933.4		[75 f]	
Cu ⁰			932.4	[76 f]
			932.2	[67 j]
			932.5	[45 k]
			932.6	[40 f, 74 j]
			932.7	[66 j, 70 j, 83 f]
			932.8	[69 f, 39 f]
			932.9	[73 f]
		933.2	[78 f]	
CuO/ZrO ₂	933.7	932.2		[30 f]
	934.9	933.1 ^b	932.6 ^a	[72 h]
CuO/ZrO ₂ Film	934.4 ^c , 933.6 ^d			[72 h]
Cu ₂ O/ZrO ₂ Film		932.8 ^c , 932.5 ^d		[72 h]
Cu ⁰ /Zr Film			933.1 ^c	
			932.7 ^d	[72 i]
CuO/Al ₂ O ₃	934.1, ^a 933.7		932.7 ^a	[78 f]
CuO/ZnO	933.5	932.7 ^a		[80 g]
	933.9		932.4 ^a	[65 g, 71 g]
CuO/Zn/Al ₂ O ₃	935.1 ^e , 933	932.5 ^a		[27 f]
	934.1			[44 f]
CuO/ZnO/ZrO ₂	933.2	932.5 ^a		[80 g]
	934.9	932.2 ^a	932.2 ^a	[81 f]
	934.1		932.8 ^a	[82 f]
	933.5			[44 f]
CuO/ZnO/Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	934.9, 933.8 ^a	932.2 ^a	932.2 ^a	[81 f]
CuO/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	934.0			[44 f]
CuGa ₂ O ₄	934.7 ^a	933.2 ^a	933.2 ^a	[35 f]
CuAl ₂ O ₄	934.1			[76]
	934.9			[68 f]

^a Reducido, ^b Vacío (673 K), ^c Disperso, ^d Masivo, ^e Disperso matriz óxido.

Referencia: ^f C 1s (285 eV), ^g Zn 2p_{3/2} (1021.7 eV), ^h Zr 3d_{5/2} (182.2 eV), ⁱ Zr 3d_{5/2} (178.9 eV), ^j Au 4f_{7/2} (84 eV), ^k Au 4f_{7/2} (84 eV) y Cu 2p_{3/2} (932.5 eV).

catalizadores expuestos a la atmósfera oxidante mostraron valores de BE del pico Cu $2p_{3/2}$ cercanos a 932.8 eV y del típico pico satélite de Cu^{2+} entre 942.7 y 941.5 eV. Este último prácticamente desapareció luego de la reducción con hidrógeno sugiriendo -nuevamente- la reducción del Cu^{2+} a Cu^+/Cu^0 (ver Figura 8, región ampliada).

Con el objeto de poder explicar la ausencia de corrimiento en el pico Cu 2p de estos tres últimos materiales al reducirlos se realizó una medida adicional para excluir la posibilidad de una reducción inadvertida e indeseada del cobre durante el enfriamiento bajo vacío de las muestras oxidadas, o una posible re-oxidación del cobre (con el agua producida remanente) luego de la reducción con hidrógeno (ver Figura 2). Para esto, se realizó una medida extra empleando el catalizador IW Cu/ Ga_2O_3 donde la única diferencia en el protocolo operativo fue que se enfrió el material bajo flujo de 5% O_2/Ar o 5% H_2/Ar hasta 343 K luego de la oxidación o reducción, respectivamente, antes de evacuar (ver Figura 9). La inquietud acerca de una posible reducción del material calcinado durante el enfriamiento bajo vacío a partir de los 473 K surgió a consecuencia de que Lee et al. observaron la reducción de films de cobre (totalmente oxidados inicialmente a CuO) a la especie Cu_2O cuando eran sometidos a un vacío de $\sim 10^{-8}$ Torr a 473 K [89]. Asimismo, Jacobs et al. observaron la autorreducción del Cu^{2+} a Cu^+ bajo períodos de evacuación prolongados para catalizadores de Cu soportado sobre zeolitas Y [90]. De igual modo, algunos autores han postulado que la autorreducción del CuO ocurre debido a la desorción espontánea de O_2 bajo condiciones de vacío en un catalizador de Cu-ZSM5 [91,92].

Tampoco se observó un corrimiento significativo de la BE del pico Cu 2p bajo estas nuevas condiciones (ver Figura 9, y Tabla 3, supraíndice b), pudiendo así desecharse la posibilidad de una reducción o re-oxidación del cobre previo a la medición por XPS. Bennici et al. postularon que la galia facilitaría la reducción parcial del cobre durante la exposición a los rayos X de catalizadores de cobre/galia depositados sobre soportes de sílice/alúmina, postulando que el grado de reducción del cobre depende del tiempo de exposición de la muestra a la irradiación o del contenido de galio [93]. Dichos

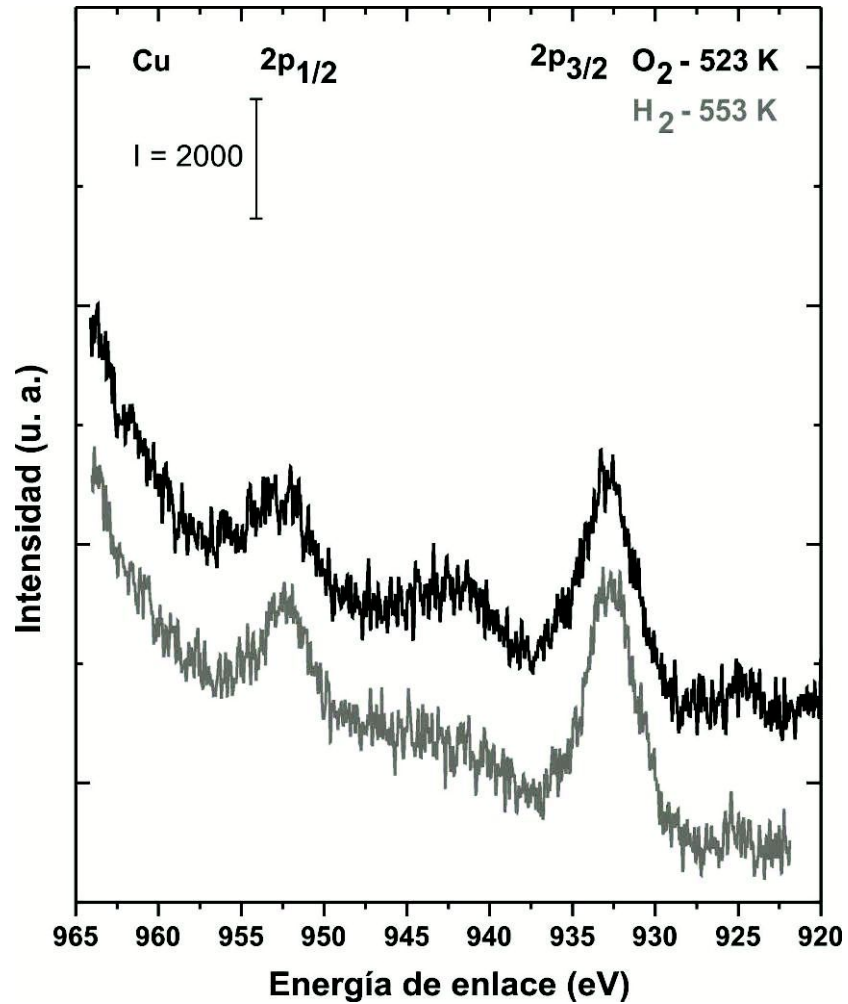


Figura 9: Espectros XPS Cu 2p del catalizador IW Cu/Ga₂O₃, luego de ser expuesto a atmósferas oxidante a 523 K (10 min) bajo flujo de 5%O₂/Ar (trazas negras) y reductora a 553 K (20 min) bajo flujo de 5 % H₂/Ar (trazas grises). En ambos casos se enfrió hasta 343 K bajo el flujo de gas correspondiente antes de evacuar.

autores asociaron este fenómeno a la presencia de pequeños agregados de cobre de fácil reducción por los rayos X. Así, la ausencia de un corrimiento en los espectros de los catalizadores IW Cu/Ga₂O₃, IE Cu/Ga₂O₃ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D), si fuera que está ocurriendo lo postulado por Bennici et al., reforzaría la hipótesis de una fuerte interacción cobre-galia en nuestros catalizadores. Al respecto, algunos autores asociaron los valores de relaciones de intensidades entre el pico satélite y el pico principal Cu 2p_{3/2} cercanos a 0.2 con la presencia de Cu₂O además de Cu(OH)₂ [86] o CuO [94], al observar en la región Cu 2p_{3/2} los picos asociables a ambas especies sobre la superficie de catalizadores calcinados CuO/ZrO₂ [86] y CuO/ceria-circonia [94], respectivamente, disminuyendo por consiguiente la intensidad del pico satélite del Cu(OH)₂ o CuO. La presencia de Cu₂O en estos catalizadores calcinados se asoció en dichos trabajos a una posible reducción parcial del cobre durante la descomposición del precursor del catalizador [86] y a una reducción parcial del cobre durante la exposición a los rayos X o a una interacción interfacial con el soporte ceria-circonia que estabilizaría el cobre como Cu₂O [94]. Sin embargo, este no es el caso aquí presentado al observarse un solo pico Cu 2p_{3/2} a ~ 932.8 eV por lo que no se podría decir que existan ambas especies Cu⁺ y Cu²⁺.

En consecuencia, la menor intensidad de los picos Cu 2p de los catalizadores IW Cu/Ga₂O₃, IE Cu/Ga₂O₃ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D) es coherente con la hipótesis de formación de una espinela CuGa₂O₄. Así, la formación de tal espinela podría causar una disminución en la cantidad de cobre superficial disponible para suministrar la función metálica en la síntesis de metanol y/o afectar la movilidad de los intermediarios carbonaceos superficiales quimisorbidos. En conjunto, esto significa que una "interacción excesiva" entre el cobre y galia podría no ser adecuada para sintetizar metanol eficientemente.

La Tabla 5 muestra las relaciones atómicas superficiales de Cu determinadas por XPS para los catalizadores oxidados y reducidos, para así evaluar -en particular- el efecto de la exposición a ambas atmósferas sobre el metal activo en el proceso

Tabla 5: Fracción atómica superficial de los catalizadores luego de los tratamientos de oxidación y/o reducción.

Material	Relación atómica ^a					
	$\frac{\text{Cu}}{\text{Cu} + \text{Ga} + \text{Zr}}$ (%)		$\frac{\text{Cu}}{\text{Ga}}$ (%)		$\frac{\text{Cu}}{\text{Zr}}$ (%)	
	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂
IW Cu/ZrO ₂	7.7	4.4	-	-	8	5
IW Cu/6-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	7.1	5.2	12	8	21	16
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	5.2	3.3	15	9	9	5
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂ (D)	2.9	2.1	12	8	4	3
IW Cu/Ga ₂ O ₃	1.5	1.4	2	1	-	-
IE Cu/Ga ₂ O ₃	1.3	1.3	1	1	-	-

^a Calculadas a partir de las señales XPS Cu (2p_{3/2}), Ga (2p_{3/2}) y Zr (3d_{5/2}).

O₂: Oxidación a 523 K (10 min) bajo flujo de 5%O₂/Ar. H₂: Reducción a 553 K (20 min) bajo flujo de 5%H₂/Ar.

de hidrogenación de los óxidos de carbono. En todos los casos las relaciones Cu/Ga experimentales en los materiales ternarios oxidados son sustancialmente menores a la relación atómica masiva empleada en la síntesis de estos catalizadores ($\text{Cu/Ga} = 0.5$), lo cual sugiere que solo una parte del cobre se halla accesible en la superficie de los mismos (por una oclusión del cobre en los poros del material o porque la galia esté encapsulando al cobre) o que las partículas del óxido de cobre podrían estar formando cristalitas grandes (si bien menores a 30 \AA , ya que las mediciones de difracción por rayos X no muestran la presencia de una fase metálica en dicha escala de tamaño) que aporten una mínima área superficial relativa detectable mediante XPS.

Las menores relaciones atómicas superficiales de cobre en los catalizadores $\text{Cu/Ga}_2\text{O}_3$ (Cu/Ga) respecto del Cu/ZrO_2 (Cu/Zr) podrían ser consecuencia de la fuerte interacción Cu- Ga_2O_3 (espinela CuGa_2O_4) y/o de diferencias en las dispersiones de cobre asociadas con las muy distintas superficies específicas de cada soporte, 90 versus $25 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente (ver Tabla 5 - Capítulo 2).

Como fuese, el decrecimiento en las fracciones superficiales de cobre al reducir con H_2 a 553 K es sugerente de una sinterización diferente de las partículas de cobre sobre los distintos soportes. La fácil sinterización de los cristalitas metálicos guarda relación con la baja temperatura Tamman (T_M) del cobre y, por ende, la temperatura adonde la movilidad de los átomos de cobre en la superficie de los catalizadores se torna significativa [95]. El decrecimiento de dicha fracción superficial fue mucho más pronunciado en el material IW Cu/ZrO_2 , con una disminución del 43 % en la relación atómica $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zr})$, en oposición al decrecimiento encontrado en los catalizadores binarios de cobre soportado sobre galia, así como en el catalizador ternario $6\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu/ZrO}_2$ (D), adonde las fracciones superficiales de cobre se mantuvieron prácticamente invariables o disminuyeron solo un 28 %, respectivamente, luego de la reducción de los materiales independientemente de la superficie específica de estos últimos catalizadores. Esto indica que la galia, o más específicamente una fuerte interacción Cu- Ga_2O_3 , es capaz de impedir la sinterización de las partículas de cobre

durante el proceso reductor, al menos en este rango de temperatura. Un criterio similar fue presentado por Matthew et al. [54]. Estos resultados podrían explicar en parte la mayor estabilidad en la síntesis de metanol encontrada en los catalizadores conteniendo galia en su composición. En concordancia con los anteriores resultados, los catalizadores ternarios IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ presentaron fracciones superficiales de cobre similares al IW Cu/ZrO₂, pero algo más estables al reducir con hidrógeno.

Como se dijera más arriba, para racionalizar debidamente los resultados obtenidos por XPS debe considerarse también el impacto de las diferentes superficies específicas de los materiales sobre las composiciones superficiales calculadas, por cuanto las cargas adicionadas de galio y/o cobre fueron calculadas en base a la composición atómica masiva global. Por lo tanto, para poder ponderar la influencia de las diferentes superficies específicas sobre las relaciones atómicas superficiales deberían compararse materiales con medianamente similares S_{BET} , como es el caso de IW Cu/ZrO₂, 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D). Así, las menores fracciones superficiales de cobre del 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D) refuerzan nuevamente la presencia de una mayor interacción Cu-Ga₂O₃ que podría llegar a constituir -aunque fuese parcialmente- en la formación de una espinela CuGa₂O₄.

En línea con lo ya dicho, la mayor fracción atómica superficial Cu/(Cu+Ga+Zr) del catalizador IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂ respecto de los demás podría ser consecuencia de la muy baja superficie específica del mismo, que conllevaría a que el cobre se encuentre más accesible sobre la superficie externa de las partículas de este catalizador, a diferencia de los otros materiales.

Finalmente, es necesario mencionar que no se pudo discriminar entre los estados de oxidación del cobre en ninguno de los catalizadores por medio de la región espectral Auger Cu LMM generalmente utilizada para este fin [39,65,67,68,70,71,96], debido al solapamiento de las señales correspondientes al cobre con las de los soportes puros: ZrO₂ (pérdida de oxígeno - energía plasmon [97,98]) y Ga₂O₃

(principalmente $L_2M_{23}M_{23}$ [96] y $L_3M_{23}M_{23}$ [39,40,96]) y a la baja carga de cobre empleada en las preparaciones (ver Figura 10 y espectros referencia en Anexo 3).

Sin embargo, en el siguiente capítulo se presentan alentadores resultados obtenidos por FTIR que permiten una mayor comprensión y dilucidación acerca del estado de oxidación del cobre en estos catalizadores, tanto en su forma oxidada como reducida.

En procura de confirmar la hipótesis propuesta de la posible formación de una espinela $CuGa_2O_4$ en los catalizadores binarios Cu/Ga_2O_3 y el ternario de alta interacción galia/cobre (6- $Ga_2O_3/IE\ Cu/ZrO_2$ (D)), se preparó dicho material de referencia (ver síntesis en Anexo 3) para poder evaluarlo también por XPS sometiéndolo a iguales protocolos de oxidación y reducción, a fin de confirmar o no que la ausencia de corrimiento en los picos $Cu\ 2p$ en estos catalizadores oxidados vs. reducidos se debiese a la presencia de una fase espinela en la superficie de los mismos.

La formación de la espinela másica $CuGa_2O_4$, siguiendo el procedimiento de síntesis de Gurunathan et al. [99], se corroboró por difracción de rayos X. La Figura 11 muestra el difractograma del material, en el que se observa la presencia de picos agudos de alta intensidad, indicativos de la alta cristalinidad lograda luego de la calcinación a 1248 K (15 h), temperatura que permite la formación completa de la fase espinela $CuGa_2O_4$, conforme a lo indicado por Faungnawakij et al. [35]. Las posiciones de los picos concuerdan satisfactoriamente con los patrones de difracción de rayos-X característicos del galato de cobre [35,99,100], es decir, de una espinela con estructura cúbica centrada en las caras del grupo espacial $Fd3m$ [35].

Así, la espinela $CuGa_2O_4$ se estudió mediante XPS a posteriori de ser oxidada (523 K, 10 min) y reducida (553 K, 20 min) in-situ. Para evitar cualquier posibilidad de una reducción indeseada del Cu^{2+} durante el enfriamiento bajo vacío, se disminuyó la temperatura del material oxidado bajo flujo de 5 % O_2/Ar hasta 343 K antes de evacuar. Las medidas de XPS se realizaron bajo las mismas condiciones

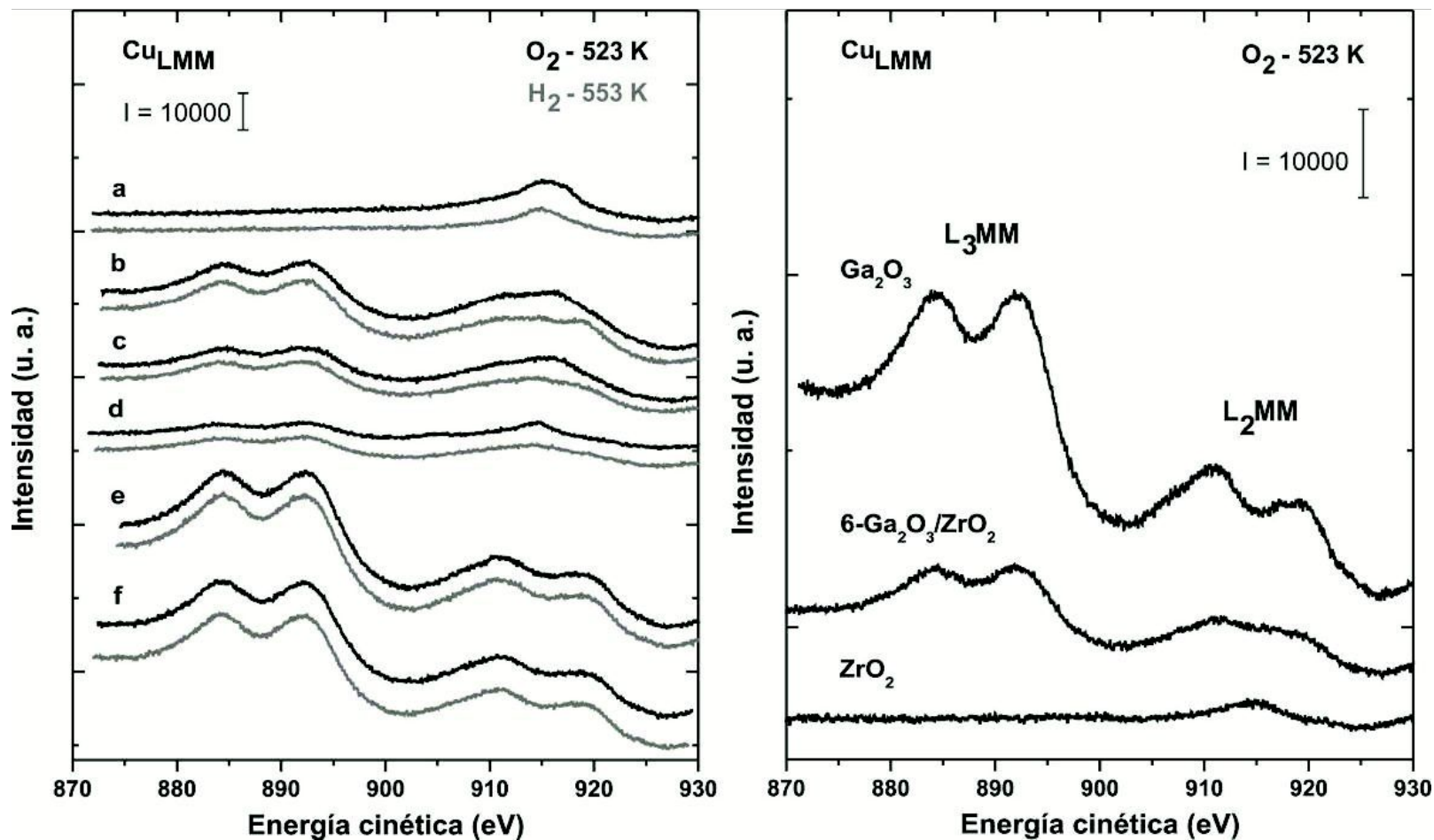


Figura 10: Espectros Auger Cu LMM de los soportes puros ZrO₂, Ga₂O₃ y el 6-Ga₂O₃/ZrO₂ y de los catalizadores binarios y ternarios, luego de ser expuestos a atmósferas oxidante a 523 K (10 min) bajo flujo de 5%O₂/Ar (trazas negras) y reductora a 553 K (20 min) bajo flujo de 5 % H₂/Ar (trazas grises): a) IW Cu/ZrO₂, b) IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂, c) 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂, d) 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D), e) IW Cu/Ga₂O₃, y f) IE Cu/Ga₂O₃.

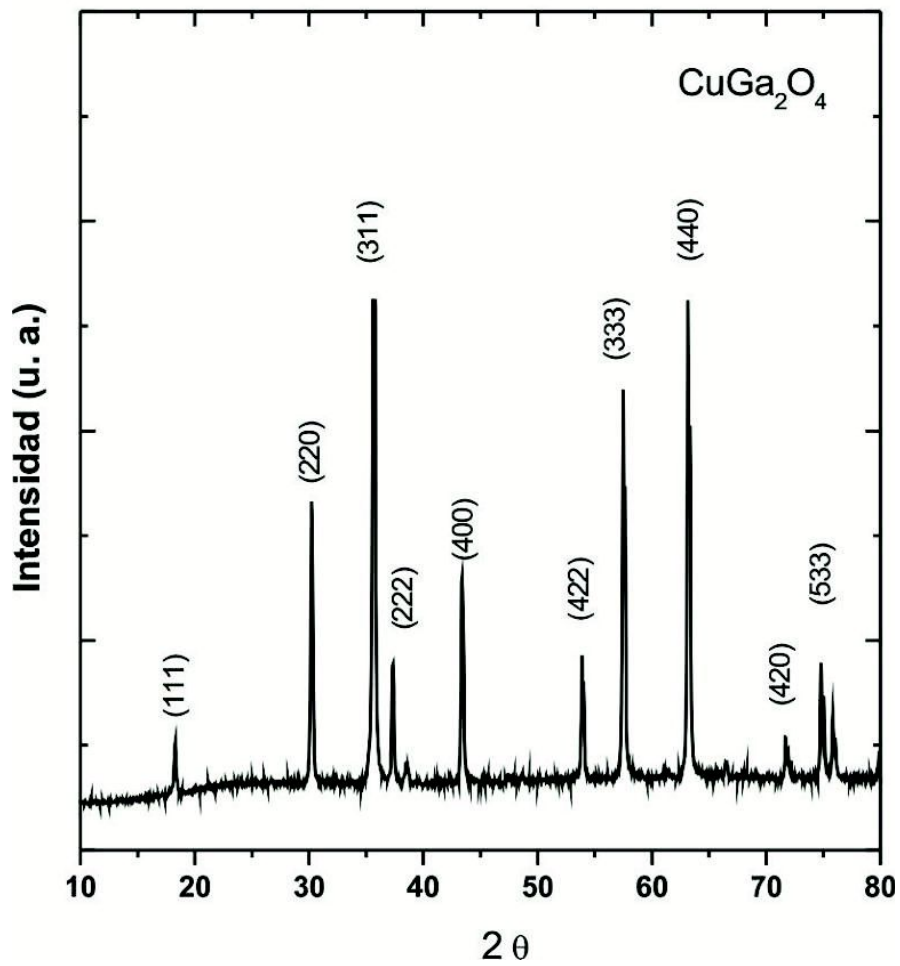


Figura 11: Difractograma de la espinela CuGa_2O_4 sintetizada según el procedimiento de Gurunathan et al. [99].

mencionadas en el inciso 4.2.2.

En la Figura 12 se muestran los espectros Cu 2p y Ga 2p del CuGa_2O_4 oxidado y reducido. En la Tabla 6 se detallan los parámetros de BE, FWHM y áreas de cada pico, junto con la relación atómica Cu/Ga en cada caso. El espectro XPS Cu 2p de la espinela calcinada muestra la existencia de la especie Cu^{2+} , al observarse la BE del pico Cu $2p_{3/2}$ a 934.2 eV y el pico satélite a ~ 941.7 eV representativos del cobre (II) en CuO [35,39,40,45,65-71,75-79]. Sin embargo, la relación de intensidades entre el pico satélite y el pico principal Cu $2p_{3/2}$ fue igual a 0.8, lo que se hallaría en concordancia con los valores observados por otros autores para espinelas CuAl_2O_4 (~ 0.7 [101], ~ 1 [68]), a diferencia del valor inferior de dicha relación para CuO (~ 0.5 , [68]). Luego de la reducción con hidrógeno a 553 K, el área del pico satélite decreció notoriamente (72 %), a la vez que se observó el desdoblamiento del pico Cu $2p_{3/2}$ en dos picos, a 934.4 y 932.2 eV. Estos registros indican que luego de la exposición al flujo de hidrógeno a 553 K, la reducción del ion Cu^{2+} fue parcial (a Cu^+ y/o Cu^0), por cuanto subsisten el pico satélite y la señal a 934.4 eV en la espinela reducida (relación de áreas igual a 0.8). Por lo tanto, bajo las condiciones de reducción ensayadas se puede decir que es difícil reducir el Cu^{2+} masivo por completo, como fuera sugerido por Faungnawakij et al. [35]. Asimismo, es evidente que durante la reducción de la espinela ocurre simultáneamente una segregación del cobre hacia la superficie de la muestra, según lo demuestra el incremento de la señal Cu 2p y más específicamente la relación Cu/Ga, ya que se supera el valor de la relación atómica masiva empleada en la síntesis de dicha espinela, Cu/Ga igual a 1/2 (ver Tabla 6). Por lo tanto, es posible concluir que durante la reducción ocurre una descomposición parcial del galato de cobre en Ga_2O_3 y Cu_2O y/o Cu^0 .

Por su parte, los espectros XPS Ga 2p de la espinela, sin importar el pretratamiento realizado previo a la medición (oxidación o reducción), no mostraron variaciones significativas en los valores de BE y FWHM, respecto del valor medido para la galia pura. Esto último es congruente con la ausencia de cualquier presunta reducción del

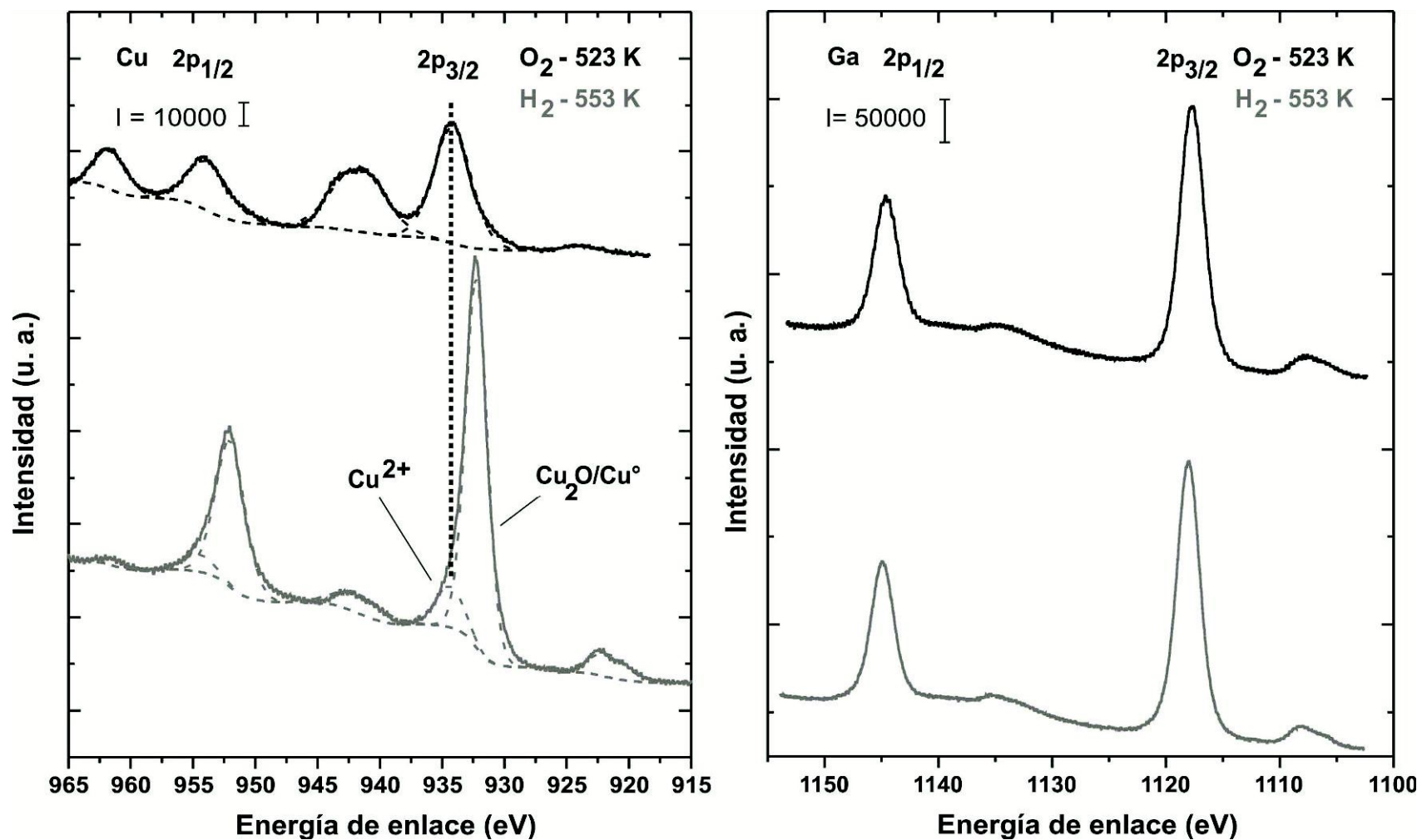


Figura 12: Espectros XPS Cu 2p y Ga 2p de la espinela CuGa_2O_4 oxidada a 523 K (10 min) bajo flujo de 5 % O_2/Ar (trazas negras) y reducida a 553 K (20 min) bajo flujo de flujo de 5 % H_2/Ar (trazas grises).

Tabla 6: Energías de enlace (BE), FWHM y áreas de los picos Cu 2p_{3/2} y Ga 2p_{3/2}, y relación atómica Cu/Ga de la espinela CuGa₂O₄.

Tratamiento ^a	Cu 2p _{3/2}			Satélite			Ga 2p _{3/2}			Relación atómica Cu/Ga (%) ^d
	BE (eV)	FWHM (eV)	Área ^b	BE (eV)	FWHM (eV)	Área ^b	BE (eV)	FWHM (eV)	Área ^b	
O ₂ - 523 K	934.2	3.5	2893	941.7	4.8	2230	1117.7	2.6	10505	28
H ₂ - 553 K	934.4	2.7	778	941.7	4.6	630	1118.0	2.4	10473	59
	932.2 ^c	2.1 ^c	5375 ^c							

^a O₂: Oxidación a 523 K (10 min) bajo flujo de 5%O₂/Ar. H₂: Reducción a 553 K (20 min) bajo flujo de 5%H₂/Ar. Luego de cada pre-tratamiento las muestras se enfriaron bajo flujo hasta 343 K antes de evacuar.

^b Las áreas de los picos obtenidas de los ajustes fueron corregidas por los factores de transmisión, factor de Scofield y camino libre medio de los electrones utilizando para esta corrección la base de datos del Software CasaXPS.

^c Cu⁺/Cu⁰.

^d Calculadas a partir de las señales XPS Cu (2p_{3/2}), Ga (2p_{3/2}).

Ga³⁺ de la espinela.

Finalmente, para discriminar el estado de oxidación del cobre en la espinela oxidada y reducida se analizó la región del espectro Auger Cu LMM, debido a que el pico principal de dicha transición se desplaza sustancialmente conforme a cual sea el estado de oxidación del cobre. Los valores reportados por la literatura para los máximos de dicha transición son: $KE_{L3MM}(CuO) = 917.5$ y 917.9 eV, $KE_{L3MM}(Cu_2O) = 916.5$ y 917.1 eV, y $KE_{L3MM}(Cu^0) = 918.5$ y 919.0 eV, según las refs. [68] y [67], respectivamente. No obstante, y como se mencionara con anterioridad, en dicha región también se observan las transiciones Auger de Ga LMM (ver Fig. 10 b). En particular, las señales de las transiciones de Cu $L_3M_{45}M_{45}$ y Ga $L_2M_{45}M_{45}$ se solapan casi por completo en el rango aproximado de 900-930 eV, mientras que la señal de Ga $L_3M_{45}M_{45}$ se encuentra libre de interferencias en la zona de 870-900 eV (ver Fig. 13). Por lo tanto, a los espectros de la espinela $CuGa_2O_4$, oxidada y reducida, se les sustrajo la contribución de las señales Auger de Ga $L_{2,3}MM$ (espectro Ga_2O_3) normalizando previamente la señal de Ga $L_3M_{45}M_{45}$. Como resultado de dicha sustracción se obtuvieron los espectros correspondientes a la contribución de Cu $L_3M_{45}M_{45}$, en sus diferentes estados de oxidación, que se representan en la Figura 14.

De este modo, el espectro Auger Cu $L_3M_{45}M_{45}$ se deconvolucionó en tres picos correspondientes a los estados finales principales 1S , 1G y 3F localizados a 913.1, 917.2 y 920.8 eV, respectivamente, en la espinela oxidada. La posición del pico más intenso (transición predominante 1G) es congruente con la presencia de Cu^{2+} , tal como fuera reportado en CuO [67,68,96] y en espinelas del tipo CuM_2O_4 ($M = Fe, Mn, Cr, Ga, Al, Fe_{0.75}Mn_{0.25}$) [35,68] (ver espectros referencia en el Anexo 3).

Por su parte, el espectro Auger Cu LMM de la espinela $CuGa_2O_4$ reducida (luego de la corrección de fondo por sustracción de la señal de Ga $L_2M_{45}M_{45}$) muestra claramente un pico principal a 918.8 eV, característico de la transición 1G de Cu^0 . Sin embargo, la señal de Cu 2p indicó que parte del cobre permanece como Cu^{2+} luego de la reducción, por lo que la banda en esta región espectral Auger es la resultante de al

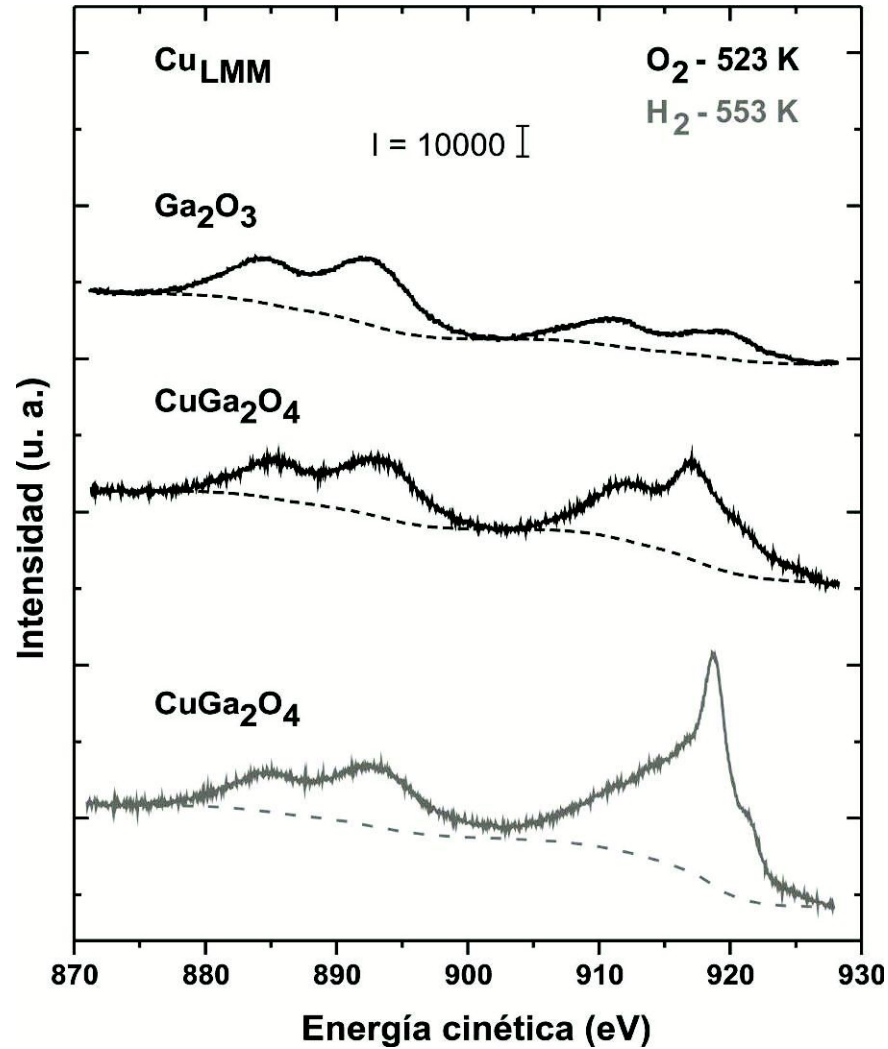


Figura 13: Espectros Auger Cu LMM de la espinela CuGa_2O_4 oxidada a 523 K (10 min) bajo flujo de 5 % O_2/Ar (trazas negras) y reducida a 553 K (20 min) bajo flujo de flujo de 5 % H_2/Ar (trazas grises). Como referencia se incluye el espectro de Ga_2O_3 en la misma región espectral con las transiciones Auger de Ga L_3MM y L_2MM (ver texto para la asignación de señales).

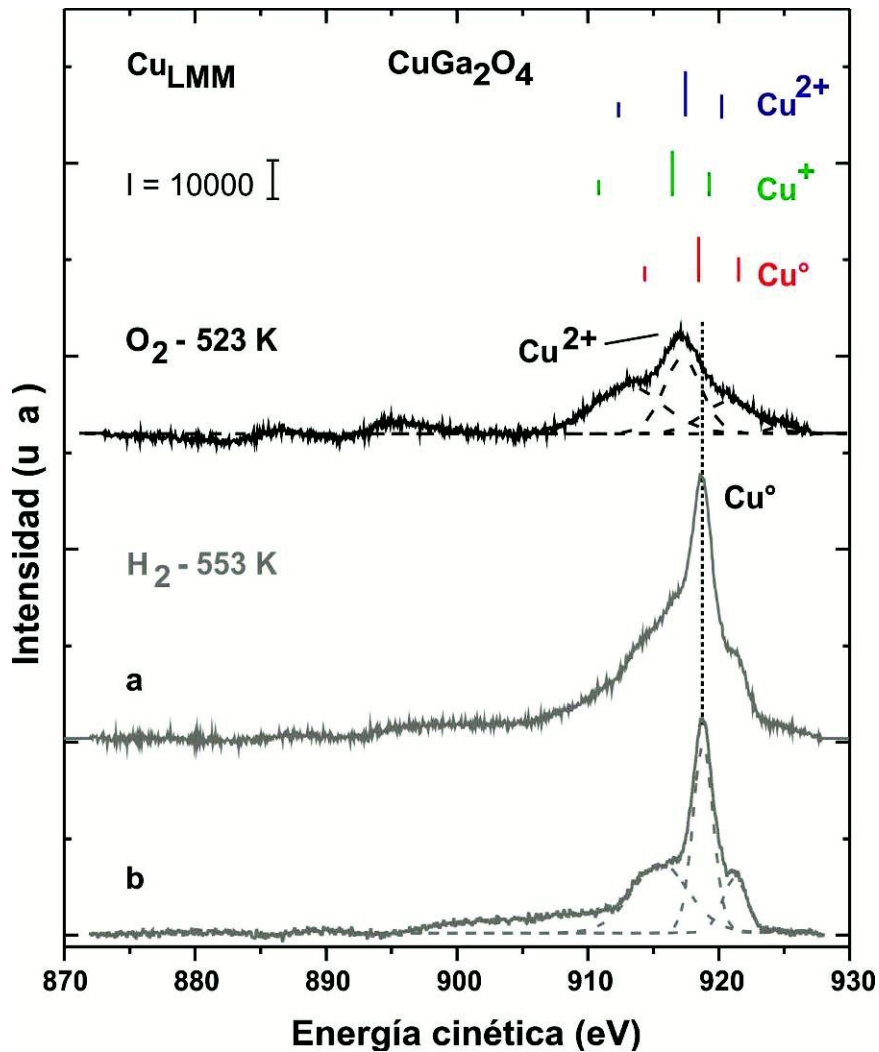


Figura 14: Espectros Auger Cu LMM de la espinela $CuGa_2O_4$ oxidada a 523 K (10 min) bajo flujo de 5 % O_2/Ar (trazas negras) y reducida a 553 K (20 min) bajo flujo de 5 % H_2/Ar (trazas grises), luego de la corrección de fondo por sustracción de las señales de Ga LMM (espectros $O_2-523 K$ e $H_2-553 K$ "a") y de las de Cu^{2+} LMM ($H_2-553 K$ "b"). Las trazas azules, verdes y rojas en la parte superior de la figura representan los valores de KE e intensidades relativas teóricas de las señales Auger Cu $L_{3M_{45}M_{45}}$ correspondientes a las transiciones principales 1S , 1G y 3F del Cu^{2+} , Cu^+ y Cu^0 , respectivamente, reportadas por la literatura [68,96].

menos 6 picos superpuestos difíciles de resolver. Si, además, una fracción significativa de cobre se encontrara en estado Cu^{1+} , sería de esperarse un pico principal a ~ 916 - 917 eV [67,68]. Con el propósito de descartar cualquier posible detección del ión cuproso, al espectro “a” de la Fig. 14 se le sustrajo la contribución del ión cúprico (espectro Auger de Cu $L_3M_{45}M_{45}$ en O_2 -523 K de la Fig. 14) asumiendo una contribución proporcional al respectivo de la señal de Cu 2p entre el tratamiento oxidante y reductor. Como resultado se presenta también el espectro “b” en dicha figura, adonde no se detecta ningún pico específico de Cu^{1+} y, además, dicho espectro pudo ser resuelto mediante el ajuste de 3 señales a 915.5, 918.8 y 921.3 eV atribuidas, respectivamente a las transiciones 1S , 1G y 3F de Cu^0 [35,39,40,67,68,70,71,96]. No obstante, la presencia de Cu^{1+} en pequeñas cantidades no es enteramente factible de ser descartada.

Por ende, a partir de esta experiencia adicional puede concluirse que en el caso de una espinela masiva se observa una franca posición del pico Cu $2p_{3/2}$ propia de los cationes Cu^{2+} en el material oxidado y un claro corrimiento en la posición del pico Cu $2p_{3/2}$ al reducir con hidrógeno, en concordancia con lo observado por Faungnawakij et al [35]. Sin embargo, como ya se discutiera, en los catalizadores binarios Cu- Ga_2O_3 y 6- Ga_2O_3 /IE Cu/ ZrO_2 (D) oxidados la señal del cobre aparece a menores valores de BE, y sin corrimiento apreciable luego de la reducción. No resulta del todo clara la presencia de estos bajos valores de BE, a menos que como consecuencia de un menor grado de ordenamiento cristalino (amorfia), la fuerte interacción cobre-galia junto a la existencia de mayores vacancias aniónicas de como resultado efectos de matriz que se manifiesten como un aparente menor estado de oxidación del cobre (no es descartable tampoco que al tenerse cobre *soportado* en todos los catalizadores la espinela epitaxial resultante sea electrónicamente diferente a una ‘bulk’). Por ejemplo, Wang et al. para catalizadores Cu/ ZrO_2 observaron que cuando la temperatura de calcinación del material superaba los 550 K, el pico Cu $2p_{3/2}$ correspondiente al CuO, previamente observado a 934.3 eV por debajo de esa temperatura, se corría hacia

menores energías de enlace y se ensanchaba [4]. Dichos autores, al deconvolucionar el pico Cu $2p_{3/2}$ postularon la presencia de dos tipos de especies Cu^{2+} en diferentes medio ambientes químicos: CuO bulk (934.5 eV) y CuO en las cercanías de vacancias de oxígeno en la superficie del soporte ZrO_2 (932.5 eV) [4].

Como fuese, todo indica que en los materiales binarios Cu- Ga_2O_3 y 6- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu/ZrO}_2$ (D) reducidos se tiene la presencia simultánea de especies Cu^+ y/o Cu^0 , mientras que en el caso de la espinela 'bulk' fue evidente la presencia de Cu^0 y no así de Cu_2O .

4.4 Conclusión

Se estudió un subconjunto de los catalizadores de Cu- Ga_2O_3 - ZrO_2 preparados, representativo de los diferentes desempeños catalíticos encontrados en la reacción de síntesis de metanol desde mezclas $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}$, con la intención explícita de evaluar el impacto de las diferentes interacciones entre el metal y los óxidos de galio logradas al introducir modificaciones intencionales en los protocolos de preparación (i.e., método de incorporación de la función metálica, orden de adición de los diferentes componentes adicionales al óxido base de óxido de circonio, Ga_2O_3 y Cu, y tratamiento térmico de los materiales) orientadas a maximizar una deseable interacción metal-soporte (deseable en términos tanto de actividad como de selectividad y estabilidad catalíticas).

Las posiciones de los picos de difracción del material IE Cu/ ZrO_2 y los catalizadores ternarios evidenciaron que el ZrO_2 se halla cristalizado como una mezcla de las fases tetragonal y monoclinica, con un mayor porcentaje de la primera de ellas. Tanto en el caso de los óxidos mixtos $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ como en las preparaciones en las que se adicionó la sal de galio sobre el precursor binario Cu- ZrO_2 pudo lograrse una muy alta dispersión del Ga_2O_3 , conforme a lo determinado por XRD. No se evidenció en los catalizadores la presencia de picos de difracción pertenecientes a CuO bulk.

Los resultados de reducción a temperatura programada mostraron la existencia de una alta dispersión *inicial* de las partículas de cobre en el catalizador IW Cu/ZrO₂, conjuntamente con una moderada interacción o contacto CuO-ZrO₂, al presentar menores temperaturas de reducción que el resto de los catalizadores. En relación con el catalizador IW Cu/ZrO₂, los catalizadores ternarios [IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂, 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ e 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D)], presentaron un mayor porcentaje de los picos de reducción a mayores temperaturas, asociados a CuO interaccionando tanto débil como fuertemente con el soporte (SMSI). Los picos de reducción entre 580 y 610 K, observados solamente para los catalizadores 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D) e IW Cu/Ga₂O₃, indicaron en primer lugar la presencia de una fuerte interacción cobre-galia posiblemente debido a la formación de una espinela CuGa₂O₄, y además, que para activar completamente al cobre bajo flujo de hidrógeno se necesitarían temperaturas de reducción superiores a 553 K.

La evaluación por XPS de la región espectral Cu 2p de los catalizadores calcinados y reducidos IW Cu/ZrO₂, IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ permitió postular la presencia de CuO y de Cu⁺/Cu⁰, respectivamente, al observarse un claro corrimiento del pico Cu 2p_{3/2}. No obstante, en los catalizadores binarios Cu-Ga₂O₃ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D), adonde se esperaba tener la mayor intimidad cobre-galia, no se observó un corrimiento del pico, por lo que –en concordancia con el análisis de las evoluciones de TPR- se postulo nuevamente la presencia de una espinela CuGa₂O₄ en estos catalizadores. Sin embargo, en la espinela masiva ('bulk') aquí sintetizada se observó una franca posición del pico Cu 2p_{3/2} propia de los cationes Cu²⁺ en el material oxidado y un claro corrimiento en la posición del pico Cu 2p_{3/2} al reducir con hidrógeno, lo cual no permitió corroborar la presencia de esta fase en los catalizadores, probablemente por tenerse nano-dominios amorfos de CuGa₂O₄ en los materiales.

Se concluye, en base principalmente a los resultados de las mediciones de fracciones superficiales de cobre obtenidas mediante XPS, que maximizar la interacción Cu-Ga₂O₃ (con probable formación de 'espinela', CuGa₂O₄) en los

catalizadores impide la sinterización de las partículas de cobre al reducir con hidrógeno a 553 K, y dificulta la reducción del cobre (de acuerdo a los resultados de reducción a temperatura programada con hidrógeno se necesitarían temperaturas superiores a los 553 K para reducir completamente el Cu^{2+}), mientras que priorizar la interacción Cu-ZrO_2 mejora la reducibilidad de las partículas de óxido de cobre (según TPR), pero con el inconveniente de que en este caso las partículas metálicas no presentan inhibición en su movilidad sobre la superficie de los catalizadores (según lo indica el decrecimiento observado por XPS en las fracciones superficiales de cobre). Evidentemente, es un balance entre ambas interacciones $\text{Cu-Ga}_2\text{O}_3$ y Cu-ZrO_2 en los catalizadores $\text{Cu-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ lo que permite maximizar la cantidad de cobre metálico superficial disponible para llevar a cabo la hidrogenación de óxidos de carbono hacia metanol con un mejor desempeño catalítico y una mayor estabilidad, esto último al verse morigerada la sinterización del cobre por la alta interacción $\text{Cu-Ga}_2\text{O}_3$.

Lamentablemente, fue imposible discriminar el estado de oxidación del cobre en los catalizadores por medio de los espectros Auger Cu LMM debido al solapamiento de las señales del metal con las asociadas a los soportes.

En el capítulo siguiente se presentan resultados adicionales de caracterización por espectroscopia infrarroja, tanto de la función metálica como la oxídica de estos materiales bajo diferentes atmósferas gaseosas, a fin de profundizar en la intelección de los disímiles desempeños catalíticos observados.

4.5 Referencias

- [1] D. Briggs, J. T. Grant; Surface analysis by Auger and X-Ray photoelectron spectroscopy; IM Publications and Surface Spectra Limited, Manchester, **2003**, 1-899.
- [2] H. Toraya, M. Yoshimura, S. Somiya; Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO₂ system by X-Ray diffraction; *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, **1984**, C-119-C121.
- [3] Cartillas de XRD 13-307, 24-1164, 27-997; Selected powder diffraction data metals and alloy; JCPDS International Centre of Diffraction Data, **1978**.
- [4] L. C. Wang, Q. Liu, M. Chen, Y. M. Liu, Y. Cao, H. H. Ye, K. N. Fan; Structural evolution and catalytic properties of nanostructured Cu/ZrO₂ catalysts prepared by oxalate gel-coprecipitation technique; *J. Phys. Chem. C*, 111, **2007**, 16549-16557.
- [5] S. Esposito, M. Turco, G. Bagnasco, C. Cammarano, P. Pernice, A. Aronne; Highly dispersed sol-gel synthesized Cu-ZrO₂ materials as catalysts for oxidative steam reforming of methanol; *Appl. Catal. A*, 372, **2010**, 48-57.
- [6] S. Xie, E. Iglesia, A. T. Bell; Water-assisted tetragonal-to-monoclinic phase transformation of ZrO₂ at low temperatures; *Chem. Mater.*, 12, **2000**, 2442-2447.
- [7] Cartillas de XRD 20-0426; Selected powder diffraction data metals and alloy; JCPDS International Centre of Diffraction Data, **1978**.
- [8] S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; Hydrogen chemisorption on gallium oxide polymorphs; *Langmuir*, 21, **2005**, 962-970.
- [9] Cartillas de XRD 5-661, 5-667; Selected powder diffraction data metals and alloy; JCPDS International Centre of Diffraction Data, **1978**.
- [10] G. F. Aguila Avilés; Tesis de Postgrado: Estudio y caracterización de catalizadores de Cu soportado y su aplicación en las reacciones de oxidación de CH₄ y CO; Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas-Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Universidad de Chile, **2010**.
- [11] A. Dandekar, R. T. K. Baker, M. A. Vannice; Carbon-supported copper catalysts: I Characterization; *J. Catal.*, 183, **1999**, 131-154.

- [12] J. Zhu, L. Zhang, Y. Deng, B. Liu, L. Dong, F. Gao, K. Sun, L. Dong, Y. Chen; Influence of preparation method on the catalytic activities of $\text{CuO/Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$ catalysts in $\text{CO} + \text{O}_2$ reaction; *Appl. Catal. B*, 96, **2010**, 449-457.
- [13] P. Jia, G. S. Hu, L. Meng, Y. L. Xie, J. Q. Liu, M. F. Luo; CO oxidation over $\text{CuO/Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2-\delta}$ and $\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2-\delta}$ catalysts: synergetic effects and kinetic study; *J. Catal.*, 289, **2012**, 199-209.
- [14] G. Aguila, J. Jiménez, S. Guerrero, F. Gracia, B. Chornik, S. Quinteros, P. Araya; A novel method for preparing high surface area copper zirconia catalysts. Influence of the preparation variables; *Appl. Catal. A*, 360, **2009**, 98-105.
- [15] Z. Y. Ma, C. Yang, W. Wei, W. H. Li, Y. H. Sun; Catalytic performance of copper supported on zirconia polymorphs for CO hydrogenation; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 231, **2005**, 75-81.
- [16] J. Sloczynski, R. Grabowski, A. Kozłowska, P. K. Olszewski, J. Stoch; Reduction kinetics of CuO in CuO/ZnO/ZrO_2 systems; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, **2003**, 4631-4640.
- [17] R. X. Zhou, T. M. Yu, X. Y. Jiang, F. Chen, X. M. Zheng; Temperature-programmed reduction and temperature-programmed desorption studies of CuO/ZrO_2 catalysts; *Appl. Surf. Sci.*, 148, **1999**, 263-270.
- [18] Y. Zhao, K. Tao, H. L. Wan; Effect of zirconia phase on the reduction behavior of highly dispersed zirconia-supported copper oxide; *Catal. Commun.*, 5, **2004**, 249-252.
- [19] M. Shimokawabe, H. Asakawa, N. Takezawa; Characterization of copper/zirconia catalysts prepared by an impregnation method; *Appl. Catal.*, 59, **1990**, 45-58.
- [20] S. Natesakhawat, J. W. Lekse, J. P. Baltrus, P. R. Ohodnicki Jr., B. H. Howard, X. Deng, C. Matranga; Active sites and structure-activity relationships of copper-based catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol; *ACS Catal.*, 2, **2012**, 1667-1676.
- [21] Y. Bai, D. He, S. Ge, H. Liu, J. Liu, W. Huang; Influences of preparation methods of ZrO_2 support and treatment conditions of Cu/ZrO_2 catalysts on synthesis of methanol via CO hydrogenation; *Catal. Today*, 149, **2010**, 111-116.
- [22] K. V. R. Chary, G. V. Sagar, C. S. Srikanth, V. V. Rao; Characterization and catalytic functionalities of copper oxide catalysts supported on zirconia; *J. Phys. Chem. B*, 111, **2007**, 543-550.

- [23] C. Z. Yao, L. C. Wang, Y. M. Liu, G. S. Wu, Y. Cao, W. L. Dai, H. Y. He, K. N. Fan; Effect of preparation method on the hydrogen production from methanol steam reforming over binary Cu/ZrO₂ catalysts; *Appl. Catal. A*, 297, **2006**, 151-158.
- [24] S. D. Jones, H. E. Hagelin-Weaver; Steam reforming of methanol over CeO₂- and ZrO₂-promoted Cu-ZnO catalysts supported on nanoparticle Al₂O₃; *Appl. Catal. B*, 90, **2009**, 195-204.
- [25] K. V. R. Chary, G. V. Sagar, D. Naresh, K. K. Seela, B. Sridhar; Characterization and reactivity of copper oxide catalysts supported on TiO₂-ZrO₂; *J. Phys. Chem. B*, 109, **2005**, 9437-9444.
- [26] Z. Liu, M. D. Amiridis, Y. Chen; Characterization of CuO supported on tetragonal ZrO₂ catalysts for N₂O decomposition to N₂; *J. Phys. Chem. B*, 109, **2005**, 1251-1255.
- [27] R. T. Figueiredo, H. M. C. Andrade, J. L. G. Fierro; Influence of the preparation methods and redox properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for the water gas shift reaction; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 318, **2010**, 15-20.
- [28] E. D. Guerreiro, O. F. Gorriz, J. B. Rivarola, L. A. Arrúa; Characterization of Cu/SiO₂ catalysts prepared by ion exchange for methanol dehydrogenation; *Appl. Catal. A*, 165, **1997**, 259-271.
- [29] M. Balaraju, V. Rekha, P. S. Sai Prasad, R. B. N. Prasad, N. Lingaiah; Selective hydrogenolysis of glycerol to 1, 2-propanediol over Cu-ZnO catalysts; *Catal. Lett.*, 126, **2008**, 119-124.
- [30] C. Sun, J. Zhu, Y. Lv, L. Qi, B. Liu, F. Gao, K. Sun, L. Dong, Y. Chen; Dispersion, reduction and catalytic performance of CuO supported on ZrO₂-doped TiO₂ for NO removal by CO; *Appl. Catal. B*, 103, **2011**, 206-220.
- [31] J. Y. Kim, J. A. Rodríguez, J. Hanson, A. I. Frenkel, P. L. Lee; Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: H embedding and kinetic effects in the formation of suboxides; *J. Am. Chem. Soc.*, 125, **2003**, 10684-10692.
- [32] Y. Zhang, J. Fei, Y. Yu, X. Zheng; Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over Cu based catalyst supported on zirconia modified γ -Al₂O₃; *Energy Convers. Mgmt.*, 47, **2006**, 3360-3367.

- [33] G. Fierro, M. Lo Jacono, M. Inversi, P. Porta, F. Cioci, R. Lavecchia; Study of the reducibility of copper in CuO-ZnO catalysts by temperature-programmed reduction; *Appl. Catal. A*, 137, **1996**, 327-348.
- [34] J. P. Breen, J. R. H. Ross; Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu-Zn-Al catalysts; *Catal. Today*, 51, **1999**, 521-533.
- [35] K. Faungnawakij, N. Shimoda, T. Fukunaga, R. Kikuchi, K. Eguchi; Cu-based spinel catalysts CuB_2O_4 (B = Fe, Mn, Cr, Ga, Al, $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$) for steam reforming of dimethyl ether; *Appl. Catal. A*, 341, **2008**, 139-145.
- [36] S. Collins, G. Finos, R. Alcántara, E. Rio, S. Bernal, A. Bonivardi; Effect of gallia doping on the acid-base and redox properties of ceria; *Appl. Catal. A*, 388, **2010**, 202-210.
- [37] C. Morant, J. M. Sanz, L. Galán, L. Soriano, F. Rueda; An XPS study of the interaction of oxygen with zirconium; *Surf. Sci.*, 218, **1989**, 331-345.
- [38] C. O. De Gonzáles, E. A. García; An X-ray photoelectron spectroscopy study of the surface oxidation of zirconium; *Surf. Sci.*, 193, **1988**, 305-320.
- [39] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg; Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy; *Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie - Minnesota (USA)*, **1979**, 1-192.
- [40] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben; Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data; *Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, Eden Prairie - Minnesota (USA)*, **1992**, 1-259.
- [41] J. M. Mariot, S. Harel, C. F. Hague; Zirconia/metal interfaces studied by X-ray photoelectron spectroscopy; *Appl. Surf. Sci.*, 65/66, **1993**, 337-341.
- [42] R. Brenier, J. Mugnier, E. Mirica; XPS study of amorphous zirconium oxide films prepared by sol-gel; *Appl. Surf. Sci.*, 143, **1999**, 85-91.
- [43] S. Tsunekawa, K. Asami, S. Ito, M. Yashima, T. Sugimoto; XPS study of the phase transition in pure zirconium oxide nanocrystallites; *Appl. Surf. Sci.*, 252, **2005**, 1651-1656.
- [44] S. Velu, K. Suzuki, C. S. Gopinath, H. Yoshida, T. Hattori; XPS, XANES and EXAFS investigations of $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ mixed oxide catalysts; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, **2002**, 1990-1999.

- [45] T. L. Barr; An ESCA study of the termination of the passivation of elemental metals; *J. Phys. Chem.*, 82, **1978**, 1801-1810.
- [46] J. Sloczynski, R. Grabowski, A. Kozłowska, P. Olszewski, M. Lachowska, J. Skrzypek, J. Stoch; Effect of Mg and Mn oxide additions on structural and adsorptive properties of Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts for the methanol synthesis from CO₂; *Appl. Catal. A*, 249, **2003**, 129-138.
- [47] I. C. Freitas, S. Damyanova, D. C. Oliveira, C. M. P. Marques, J. M. C. Bueno; Effect of Cu content on the surface and catalytic properties of Cu/ZrO₂ catalyst for ethanol dehydrogenation; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 381, **2014**, 26-37.
- [48] C. V. Ramana, E. J. Rubio, C. D. Barraza, A. Miranda Gallardo, S. McPeak, S. Kotru, J. T. Grant; Chemical bonding, optical constants, and electrical resistivity of sputter-deposited gallium oxide thin films; *J. Appl. Phys.*, 115, **2014**, 043508-043508-9.
- [49] C. C. Surdu-Bob, S. O. Saied, J. L. Sullivan; An x-ray photoelectron spectroscopy study of the oxides of GaAs; *Appl. Surf. Sci.*, 183, **2001**, 126-136.
- [50] M. Passlack, E. F. Schubert, W. S. Hobson, M. Hong, N. Moriya, S. N. G. Chu, K. Konstadinidis, J. P. Mannaerts, M. L. Schnoes, G. J. Zydzik; Ga₂O₃ films for electronic and optoelectronic applications; *J. Appl. Phys.*, 77, **1995**, 686-693.
- [51] K. J. Chao, S. P. Sheu, L. H. Lin, M. J. Genet, M. H. Feng; Characterization of incorporated gallium in beta zeolite; *Zeolites*, 18, **1997**, 18-24.
- [52] G. Cossu, G. M. Ingo, G. M. Mattogno, G. Padeletti, G. M. Proietti; XPS investigation on vacuum thermal desorption of UV/ozone treated GaAs(100) surfaces; *Appl. Surf. Sci.*, 56-58, **1992**, 81-88.
- [53] C. Battistoni, J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Paparazzo, S. Viticoli; An XPS and Mössbauer study of the electronic properties of ZnCr_xGa_{2-x}O₄ spinel solid solutions; *Solid State Commun.*, 39, **1981**, 581-585.
- [54] T. Mathew, Y. Yamada, A. Ueda, H. Shioyama, T. Kobayashi; Metal oxide catalysts for DME steam reforming: Ga₂O₃ and Ga₂O₃-Al₂O₃ catalysts with and without copper; *Appl. Catal. A*, 286, **2005**, 11-22.

- [55] V. Kanazirev, G. L. Price, G. Tyuliev; XPS study on the effect of hydrogen treatment on the state of gallium in Ga₂O₃/HZSM-5 mechanically mixed catalysts; *Zeolites*, 12, **1992**, 846-850.
- [56] R. Carli, C. L. Bianchi; XPS analysis of gallium oxides; *Appl. Surf. Sci.*, 74, **1994**, 99-102.
- [57] G. Hollinger, R. Skheyta-Kabbani, M. Gendry; Oxides on GaAs and InAs surfaces: an x-ray-photoelectron-spectroscopy study of reference compounds and thin oxide layers; *Phys. Rev. B*, 49, **1994**, 11159-11167.
- [58] C. D. Wagner, R. H. Raymond; Use of the Oxygen KLL Auger lines in identification of surface chemical states by electron spectroscopy for chemical analysis; *Anal. Chem.*, 52, **1980**, 1445-1451.
- [59] M. Kilo, J. Weigel, A. Wokaun, R. A. Koeppl, A. Stoekli, A. Baiker; Effect of the addition of chromium and manganese oxides on structural and catalytic properties of copper/zirconia catalysts for the synthesis of methanol from carbon dioxide; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 126, **1997**, 169-184.
- [60] G. S. Wu, L. C. Wang, Y. M. Liu, Y. Cao, W. L. Dai, H. Y. He, K. N. Fan; Implication of the role of oxygen anions and oxygen vacancies for methanol decomposition over zirconia supported copper catalysts; *Appl. Surf. Sci.*, 253, **2006**, 974-982.
- [61] L. Jiang, H. Zhu, R. Razzaq, M. Zhu, C. Li, Z. Li; Effect of zirconium addition on the structure and properties of CuO/CeO₂ catalysts for high-temperature water-gas shift in an IGCC system; *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, **2012**, 15914-15924.
- [62] S. E. Collins, M. A. Baltanás, J. L. G. Fierro, A. L. Bonivardi; Gallium-hydrogen bond formation on gallium and gallium-palladium silica-supported catalysts; *J. Catal.*, 211, **2002**, 252-264.
- [63] B. M. Reddy, I. Ganesh, E. P. Reddy, A. Fernández, P. G. Smirniotis; Surface characterization of Ga₂O₃-TiO₂ and V₂O₅/Ga₂O₃-TiO₂ catalysts; *J. Phys. Chem. B.*, 105, **2001**, 6227-6235.
- [64] A. Haghofer, K. Föttinger, F. Girgsdies, D. Teschner, A. K. Gericke, R. Schlögl, G. Rupprechter; In situ study of the formation and stability of supported Pd₂Ga methanol steam reforming catalysts; *J. Catal.*, 286, **2012**, 13-21.

- [65] Y. Okamoto, K. Fukino, T. Imanaka, S. Teranish; Surface characterization of CuO-ZnO methanol-synthesis catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy. 1. Precursor and calcined catalysts; *J. Phys. Chem.*, 87, **1983**, 3740-3747.
- [66] L. S. Dake, D. E. King, A. W. Czanderna; Ion scattering and X-ray photoelectron spectroscopy of copper overlayers vacuum deposited onto mercaptohexadecanoic acid self-assembled monolayers; *Solid State Sci.*, 2, **2000**, 781-789.
- [67] G. Schön; Esca studies of Cu, Cu₂O and CuO; *Surf. Sci.*, 35, **1973**, 96-108.
- [68] B. R. Strohmeier, D. E. Leyden, R. S. Field, D. M. Hercules; Surface spectroscopic characterization of Cu/Al₂O₃ catalysts; *J. Catal.*, 94, **1985**, 514-530.
- [69] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. St. C. Smart; Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn; *Appl. Surf. Sci.*, 257, **2010**, 887-898.
- [70] D. A. Svintsitskiy, T. Y. Kardash, O. A. Stonkus, E. M. Slavinskaya, A. I. Stadnichenko, S. V. Koscheev, A. P. Chupakhin, A. I. Boronin; In Situ XRD, XPS, TEM, and TPR study of highly active in CO oxidation CuO nanopowders; *J. Phys. Chem. C*, 117, **2013**, 14588-14599.
- [71] Y. Okamoto, K. Fukino, T. Imanaka, S. Teranish; Surface characterization of CuO-ZnO methanol-synthesis catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy. 2. Reduced catalysts; *J. Phys. Chem.*; 87, **1983**, 3747-3754.
- [72] J. P. Espinós, J. Morales, A. Barranco, A. Caballero, J. P. Holgado, A. R. González-Elipe; Interface effects for Cu, CuO, and Cu₂O deposited on SiO₂ and ZrO₂. XPS determination of the valence state of copper in Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂ catalysts; *J. Phys. Chem. B*, 106, **2002**, 6921-6929.
- [73] J. Sloczynski, R. Grabowski, P. Olszewski, A. Kozłowska, J. Stoch, M. Lachowska, J. Skrzypek; Effect of metal oxide additives on the activity and stability of Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts in the synthesis of methanol from CO₂ and H₂; *Appl. Catal. A*, 310, **2006**, 127-137.
- [74] M. P. Seah, I. S. Gilmore, G. Beamson; XPS: binding energy calibration of electron spectrometers 5. Re-evaluation of the reference energies; *Surf. Interf. Anal.*, 26, **1998**, 642-649.

- [75] G. G. Jernigan, G. A. Somorjai; Carbon monoxide oxidation over three different oxidation states of copper: metallic copper, copper (I) oxide, and copper (II) oxide -A surface science and kinetic study; *J. Catal.*, 147, **1994**, 567-577.
- [76] G. Ertl, R. Hierl, H. Knözinger, N. Thiele, H. P. Urbach; XPS study of copper aluminate catalysts; *Appl. Surf. Sci.*, 5, **1980**, 49-64.
- [77] M. S. P. Francisco, V. R. Mastelaro, P. A. P. Nascente, A. O. Florentino; Activity and characterization by XPS, HR-TEM, Raman spectroscopy, and BET surface area of CuO/CeO₂-TiO₂ catalysts; *J. Phys. Chem. B.*, 105, **2001**, 10515-10522.
- [78] J. Batista, A. Pintar, D. Mandrino, M. Jenko, V. Martin; XPS and TPR examinations of γ -alumina-supported Pd-Cu catalysts; *App. Catal. A*, 206, **2001**, 113-124.
- [79] H. Zhou, Z. Huang, C. Sun, F. Qin, Feng, D. Xiong, W. Shen, H. Xu; Catalytic decomposition of N₂O over Cu_xCe_{1-x}O_y mixed oxides; *Appl. Catal. B*, 125, **2012**, 492-498.
- [80] Y. Suh, S. Moon, H. Rhee; Active sites in Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts for methanol synthesis from CO/H₂; *Catal. Today*, 63, **2000**, 447-452.
- [81] R. Ladera, F. J. Pérez-Alonso, J. M. González-Carballo, M. Ojeda, S. Rojas, J. L. García Fierro; Catalytic valorization of CO₂ via methanol synthesis with Ga-promoted Cu-ZnO-ZrO₂ catalysts; *Appl. Catal. B*, 142-143, **2013**, 241-248.
- [82] P. H. Matter, U. S. Ozkan; Effect of pretreatment conditions on Cu/Zn/Zr-based catalysts for the steam reforming of methanol to H₂; *J. Catal.*, 234, **2005**, 463-475.
- [83] D. A. Svintsitskiy, A. I. Stadnichenko, D. V. Demidov, S. V. Koscheev, A. I. Boronin; Investigation of oxygen states and reactivities on a nanostructured cupric oxide surface; *Appl. Surf. Sci.*, 257, **2011**, 8542-8549.
- [84] F. Parmigiani, L. Sangaletti; The Cu2p X-ray photoelectron core-lines in copper oxide based high temperature superconductors; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 66, **1994**, 223-239.
- [85] G. Moretti, G. Fierro, M. Lo Jacono, P. Porta; Characterization of CuO-ZnO catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy: precursors, calcined and reduced samples; *Surf. Interf. Anal.*, 14, **1989**, 325-336.

- [86] T. Tsoncheva, I. Genova, M. Dimitrov, E. Sarcadi-Priboczki, A. M. Venezia, D. Kovacheva, N. Scotti, V. dal Santo; Nanostructured copper-zirconia composites as catalysts for methanol decomposition; *Appl. Catal. B*, 165, **2015**, 599-610.
- [87] A. Rosencwaig, G. K. Wertheim; X-ray photoemission satellites; surface or bulk effect?; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1, **1972**, 493-496.
- [88] L. Fiermans, R. Hoogewijs, J. Vennik; Electron spectroscopy of transition metal oxide surfaces; *Surf. Sci.*, 47, **1975**, 1-40.
- [89] S. Y. Lee, N. Mettlach, N. Nguyen, Y. M. Sun, J. M. White; Copper oxide reduction through vacuum annealing; *Appl. Surf. Sci.*, 206, **2003**, 102-109.
- [90] P. A. Jacobs, H. K. Beyer; Evidence for the nature of true Lewis sites in faujasite-type zeolites; *J. Phys. Chem.*, 83, **1979**, 1174-1177.
- [91] J. Valyon, W. K. Hall; Effects of reduction and reoxidation on the infrared spectra from Cu-Y and Cu-ZSM-5 zeolites; *J. Phys. Chem.*, 97, **1993**, 7054-7060.
- [92] W. K. Hall, J. Valyon; Mechanism of NO decomposition over Cu-ZSM-5; *Catal. Lett.*, 15, **1992**, 311-315.
- [93] S. Bennici, A. Auroux, C. Guimon, A. Gervasini; Supported binary oxide catalysts containing CuO coupled with Ga₂O₃ and SnO₂; *Chem. Mater.*, 18, **2006**, 3641-3650.
- [94] J. Giménez-Mañogil, A. Bueno-López, A. García-García; Preparation, characterization and testing of CuO/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts for NO oxidation to NO₂ and mild temperature diesel soot combustion; *Appl. Catal. B*, 152-153, **2014**, 99-107.
- [95] I. M. Cabrera, M. López Granados, P. Terreros, J. L. G. Fierro; CO₂ hydrogenation over Pd-modified methanol synthesis catalysts; *Catal. Today*, 45, **1998**, 251-256.
- [96] E. Antonides, E. C. Janse, G. A. Zawatzky; LMM Auger spectra of Cu, Zn, Ga, and Ge. I. Transition probabilities, term splittings, and effective Coulomb interaction; *Phys. Rev. B.*, 15, **1977**, 1669-1679.
- [97] B. V. Crist; PDF Handbooks of monochromatic XPS spectra, Volume 2- Commercially pure binary oxides (Ag-B, Zn-Zr only) and a few common carbonates and hydroxides; *XPS International LLC.*, **2005**, 1-172.

- [98] V. Indovina, M Occhiuzzi, D. Pietrogiacomì, S. Tutti; The surface composition of CuO_x/ZrO₂ catalysts as determined by FTIR, XPS, ESR spectroscopies and volumetric CO adsorption; *J. Phys. Chem. B*, 103, **1999**, 9967-9977.
- [99] K. Gurunathan, J. O. Baeg, S. M. Lee, E. Subramanian, S. J. Moon, K. J. Kong; Visible light active pristine and Fe³⁺ doped CuGa₂O₄ spinel photocatalysts for solar hydrogen production; *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, **2008**, 2646-2652.
- [100] Cartilla de XRD 00-044-0183 (X'Pert HighScore); W. Eysel, A. Wetzel, Mineral.-Petrogr. Institut., Universidad de Heid.
- [101] F. Severino, J. L. Brito, J. Laine, J. L. G. Fierro, A. López Agudo; Nature of copper active sites in the carbon monoxide oxidation on CuAl₂O₄ and CuCr₂O₄ spinel type catalysts; *J. Catal.*, 95, **1998**, 82-95.
- [102] <http://srdata.nist.gov/xps/selectEnergyType.aspx>; NIST X-ray photoelectron spectroscopy database.
- [103] www.lasurface.com/database/elementxps.php

Capítulo 5

Caracterización espectroscópica mediante XPS y FTIR de la función metálica soportada en óxidos de circonio y galio en presencia de CO o mezclas de CO y CO₂

5.1 Introducción

El objetivo central del presente capítulo ha sido procurar dilucidar fehacientemente cual es el tipo de especie(s) cobre presente(s) en los catalizadores preparados y evaluar la evolución de las mismas tanto en la superficie de los materiales oxidados como en muestras reducidas, considerando el subconjunto de catalizadores más representativos estudiados en la síntesis de metanol desde mezclas H_2/CO_2 (en cuanto a su actividad, selectividad y/o estabilidad), al exponerlos a una atmósfera reductora de monóxido de carbono. Se estudió además la especiación del cobre en algunos de estos catalizadores en presencia de diferentes relaciones CO/CO_2 en la fase gas. Estos estudios se realizaron con la intención de analizar el impacto de la interacción metal-promotor-soporte ($Cu-Ga_2O_3-ZrO_2$) sobre las características redox de los catalizadores y su posible influencia sobre la reactividad de los mismos en la síntesis de metanol.

Para lograr este objetivo las caracterizaciones se llevaron a cabo empleando las técnicas de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Particularmente, la evaluación por FTIR de la adsorción de CO a temperatura programada fue sumamente útil para discernir el tipo de especies cobre superficiales presentes y la influencia de la interacción metal-promotor-soporte en la estabilidad de las partículas de cobre al exponer los catalizadores a una atmósfera reductora de monóxido de carbono.

5.2 Experimental

5.2.1 Gases

Las mezclas de gases 5% O_2/Ar (INDURA, pureza 99.999 %) y 5% H_2/Ar (INDURA, 99.999 %) se utilizaron sin ningún tipo de purificación ulterior. Se emplearon también: H_2 (AGA, 99.999 %) y He (INDURA, 99.999 % y AGA, Research) purificados mediante trampas de Pd/Al_2O_3 y tamices moleculares (3 Å Fisher) para eliminar restos de oxígeno y trazas de agua, respectivamente, O_2 (AGA, pureza 99.999 %) purificado con

tamices moleculares (5 Å Fisher), CO₂ (Scott Speciality Gases, 99.99 %) y CO (Air Gas, 99.999 %) purificados mediante trampas de Mn₂O₃/Al₂O₃ y tamices moleculares (3 Å Fisher) para eliminar restos de oxígeno y trazas de agua, respectivamente, y 1% CO/He (Air Liquide, 99.999 %) purificado mediante trampas de Mn₂O₃/Al₂O₃ y granallas de NaOH diluidas con tamices moleculares (3 Å Fisher) para eliminar restos de oxígeno y trazas de dióxido de carbono y agua, respectivamente.

5.2.2 Caracterización

Protocolos de trabajo empleando XPS

Los espectros XPS se obtuvieron en un equipo Multitécnica Specs empleando un ánodo de aluminio y un analizador hemisférico PHOIBOS 150, operando en el modo transmisión/analizador fijo (FAT) (energía de paso de 30 eV). La presión residual en la cámara de análisis durante la adquisición de datos se mantuvo por debajo de los 2×10^{-8} mbar. Se registraron las regiones espectrales Cu 2p, Cu LMM, Ga 2p, Zr 3d, O 1s, O 2s y C 1s. Las energías de enlace ('binding energy', BE) se calibraron en relación al pico del C 1s a 285 eV. Los espectros fueron procesados con el software Casa XPS (Casa Software Ltd., UK), luego de sustraer el background tipo Shirley y realizar un ajuste con una función combinada Lorentziana (30 %)-Gaussiana (70 %). Las BE reportadas tienen una precisión de ± 0.2 eV. Las composiciones relativas superficiales de los catalizadores se calcularon empleando los cocientes de las áreas integradas corregidas por los parámetros de transmisión, profundidad de escape y los factores de Scofield, utilizando para esta corrección la base de datos del Software CasaXPS.

Como ya se indicara en la Introducción, los catalizadores más representativos en cuanto a los resultados de desempeño catalítico, a saber: 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂, IW Cu/ZrO₂, e IW Cu/Ga₂O₃ (que fueron estudiados parcialmente en el Capítulo 4) se investigaron por XPS centrándose principalmente en la función metálica, para evaluar la naturaleza de las especies superficiales presentes, su evolución cuantitativa y/o la sinterización de las partículas de cobre durante la exposición a CO de los materiales

oxidados y/o oxidados/reducidos, a fin de procurar comprender, primordialmente, el impacto de la interacción Cu-Ga₂O₃.

En todos los casos, los catalizadores fueron expuestos in situ -en la precámara del equipo de XPS- a un flujo de 5% O₂/Ar a 523 K durante 10 min (β = 5 K/min, 75 ml/min) para preoxidarlos, mientras que las reducciones se llevaron a cabo a 553 K (20 min) bajo un flujo de 5% H₂/Ar (β = 5 K/min, 75 ml/min). Se escogió esta temperatura de reducción ya que los catalizadores fueron activados en hidrógeno a 553 K antes de proceder a su evaluación catalítica. En todos los pretratamientos de oxidación o reducción se enfriaron las muestras bajo flujo de la mezcla gaseosa correspondiente hasta 473 K, para luego evacuar y enfriar las muestras hasta 313 K. A continuación de los pretratamientos antedichos se expusieron las muestras en la precámara del espectrómetro a un flujo de 1% CO/He a 298 K por un lapso de 15 o 30 min (50 ml/min), seguido de una evacuación previa a la adquisición de los espectros. Posteriormente, las muestras se expusieron nuevamente a un flujo de 1% CO/He a 673 K (5 min, β = 8 K/min, 50 ml/min) y se enfriaron bajo flujo de la mezcla gaseosa hasta 313 K, luego de lo cual se adquirió un nuevo espectro. La Figura 1 detalla, a modo de ejemplo, la secuencia operativa de exposición a CO hasta 673 K de los catalizadores oxidados y luego reducidos.

Se realizó una medida extra sobre el catalizador IW Cu/ZrO₂ (preoxidado) para evaluar el impacto de la temperatura de exposición a CO sobre el grado de reducción y/o sinterización del cobre. Para ello, se empleó una temperatura intermedia (425 K) enfriando la muestra bajo vacío a posteriori de alcanzada dicha temperatura.

Protocolos de trabajo empleando FTIR in situ

Los espectros FTIR se adquirieron en un espectrofotómetro de infrarrojo Nicolet Magna 550 Serie II provisto con un detector MCTA, promediando 50 barridos (resolución de 4 cm⁻¹). Pastillas autosoportadas de muestras (aprox. 50 mg, 1 cm de diámetro, presión de compresión = 20 kPa) de los catalizadores más representativos

por su desempeño catalítico en la síntesis de metanol (IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂, 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂, 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D), IW Cu/ZrO₂, e IW Cu/Ga₂O₃) se colocaron en una celda convencional de vidrio Pyrex con ventanas de NaCl. Esta celda se conectó a un “manifold” convencional apto para pretratamientos in situ y dosaje de diferentes adsorbatos.

Las características fisicoquímicas superficiales de los óxidos metálicos dependen de los pretratamientos a los que se los somete, razón por la cual todas las muestras fueron tratadas in situ para permitir una deshidratación y/o deshidroxilación de la superficie del material y apreciar la generación de sitios con coordinación insaturada (cus) [1].

En todos los casos, inicialmente se evacuó la celda a temperatura ambiente ($P_{\text{base}} = 1.33 \times 10^{-4}$ Pa) y se oxidaron las muestras a 673 K en una corriente de 10% O₂/He (5 min, $\beta = 8$ K/min, 80 ml/min). Seguidamente se enfrió la celda bajo flujo de He hasta 313 K ($\beta = 8$ K/min, 40 ml/min). Para el caso de los materiales estudiados al cabo de un pretratamiento combinado (oxidación seguida de reducción, en adelante denominados ‘oxidados/reducidos’), se evacuó la celda (10 min) después de pasar la corriente de He y se admitió entonces una corriente de H₂ puro, calentando hasta 553 K (30 min, $\beta = 5$ K/min, 50 ml/min), luego de lo cual se evacuó la celda a 553 K (15 min) y se disminuyó la temperatura hasta 313 K bajo flujo de He ($\beta = 8$ K/min, 40 ml/min). Para estudiar la evolución de los catalizadores oxidados se utilizaron muestras frescas de cada uno, omitiéndose el tratamiento de reducción.

Después de cada pretratamiento de oxidación u oxidación/reducción, según fuera el caso, se evacuó la celda (10 min) y se introdujo una corriente de 1% CO/He (35 ml/min) a 313 K (15 min), seguido de un calentamiento hasta 673 K (5 min, $\beta = 8$ K/min) y un enfriamiento hasta 313 K ($\beta = 8$ K/min) siempre bajo flujo de la mezcla gaseosa. Posteriormente se sometió la celda a vacío por un lapso de 7 min. La Figura 2 muestra, a modo de ejemplo, la secuencia operativa de exposición a CO (quimisorción reactiva) de los materiales oxidados/reducidos en la celda de IR.

Adicionalmente, los catalizadores IW Cu/ZrO₂ e IW Cu/Ga₂O₃ oxidados/reducidos se expusieron a mezclas de CO/CO₂/He en relaciones variables: CO/CO₂ = 1/1 (7 Torr c/u) y/o 1/7 (7 Torr CO y 49 Torr CO₂), considerando que esta última relación fue la empleada para evaluar catalíticamente los catalizadores en el Capítulo 3 (Mezcla M1), con la intención de analizar principalmente el comportamiento redox de la función metálica. Así, se admitió en la celda una corriente de las mezclas CO/CO₂/He a 313 K (20 min, 100 ml/min), seguido de un calentamiento hasta 673 K (5 min, β = 8 K/min) y un enfriamiento hasta 313 K (β = 8 K/min) bajo flujo de estas mezclas gaseosas. Finalmente se evacuó la celda por un lapso de 15 min. Del mismo modo, se expusieron ambos catalizadores binarios a mezclas sin diluir de CO/CO₂, a una presión total de 760 Torr, pero manteniendo las mismas relaciones 1/1 (380 Torr c/u) y 1/7 (95 Torr de CO y 665 Torr CO₂). Además, también se estudió el catalizador 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ empleando solamente la mezcla CO/CO₂ = 1/7 sin diluir.

A todos los espectros se les sustrajo el respectivo *background* del material luego del pretratamiento de oxidación –a cada temperatura-, bajo atmósfera inerte y el espectro de los óxidos de carbono en fase gas a la temperatura correspondiente para poder discernir la señal del CO adsorbido sobre el cobre. Los espectros IR también fueron ajustados con el software CasaXPS empleando una función combinada Lorentziana (30 %)-Gaussiana (70 %). Todos los espectros y absorbancias integradas fueron normalizados por el peso de cada pastilla.

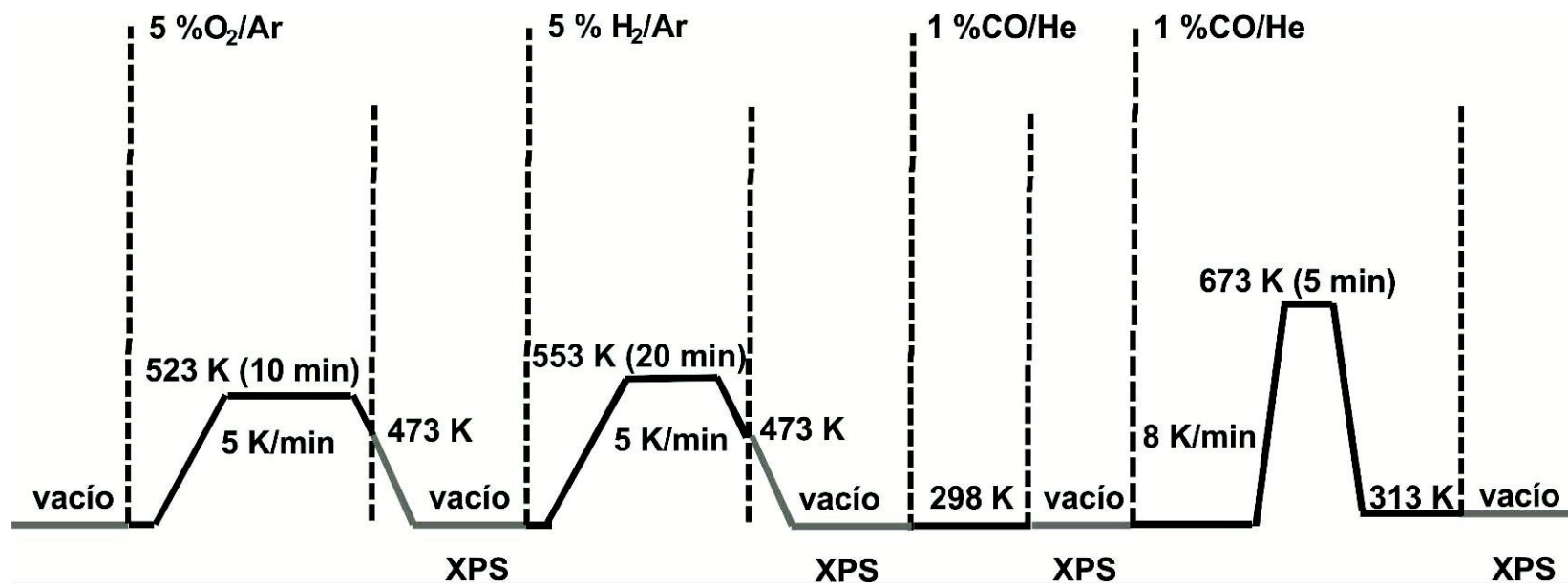


Figura 1: Esquema operativo de los pre-tratamientos de oxidación (5% O₂/Ar, 523 K) y reducción (5% H₂/Ar, 553 K) y exposición de las muestras de cada catalizador a una corriente de 1% CO/He (673 K) en la pre-cámara del equipo de XPS.

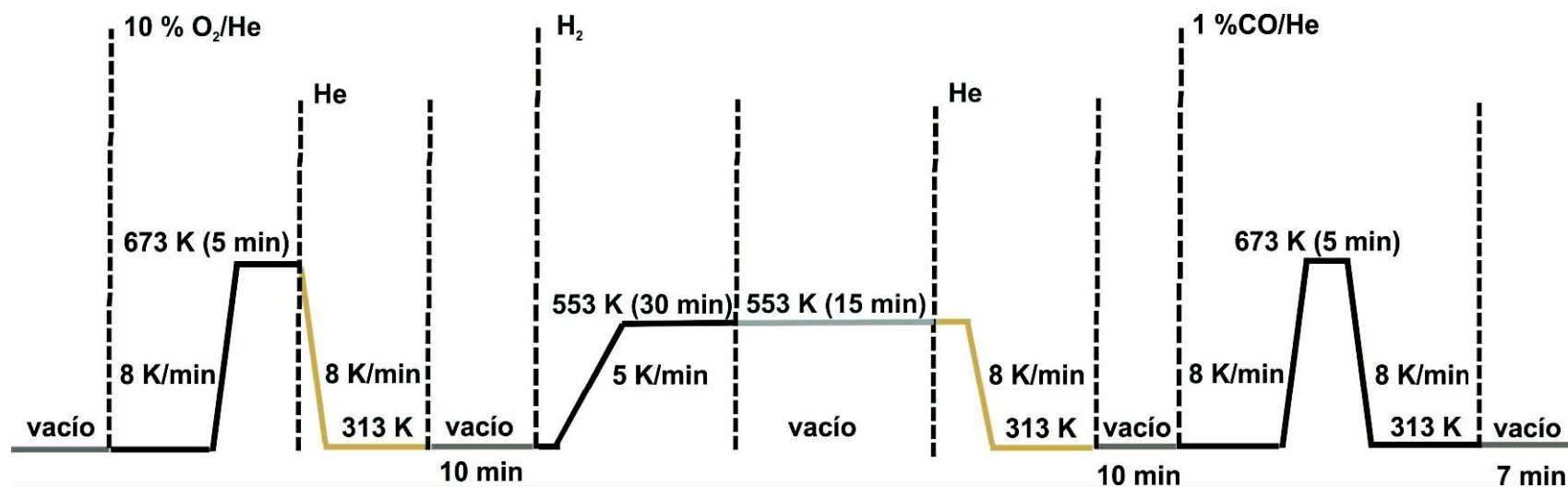


Figura 2: Esquema operativo de los pre-tratamientos de oxidación (10% O₂/He, 673 K) y reducción (H₂, 553 K) y exposición de las muestras de cada catalizador a una corriente de 1% CO/He (673 K) en la celda de infrarrojo.

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Estudio XPS del efecto de la exposición de los catalizadores a CO

Con la intención de comprender en mayor medida el impacto de la exposición a CO (reactivo de la síntesis de metanol) sobre el cobre soportado (por ejemplo, sinterización de las partículas) y por consiguiente sobre la función metálica de los catalizadores, se expusieron los materiales oxidados y oxidados/reducidos a una corriente de 1% CO/He a diferentes temperaturas. Una de las razones que motivó este estudio fue la información existente de que el CO es capaz de reconstruir y sinterizar las partículas de cobre [2,3].

La Figura 3 muestra los espectros de los niveles Zr 3d y Ga 2p de los catalizadores IW Cu/ZrO₂, 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ e IW Cu/Ga₂O₃, oxidados a 523 K (trazas negras), reducidos en H₂ a 553 K (trazas grises) y expuestos –en cada caso– a la corriente de 1% CO/He a 298, 425 y 673 K (trazas azules, anaranjadas y rojas, respectivamente). La Tabla 1 muestra los valores de BE de los máximos de los picos, anchos de banda a media altura (FWHM) y valores ajustados de las áreas de los picos Zr 3d_{5/2} y Ga 2p_{3/2}. Dentro del error experimental de esta técnica, no se encontraron corrimientos significativos de las energías de enlace de las bandas de estos cationes (Zr 3d_{5/2} ~ 182.1 eV y Ga 2p_{3/2} ~ 1118.2 eV) respecto de los valores medidos en el capítulo anterior para los soportes puros correspondientes, cualquiera fuese el pretratamiento realizado a los catalizadores (oxidación o reducción con H₂) previo a la medición. De manera similar, los espectros de ambos cationes adquiridos luego de la exposición de los catalizadores (oxidados u oxidados/reducidos) a la corriente de 1% CO/He, tampoco evidenciaron un corrimiento destacable de las BEs (ver Tabla 1). No se observó ningún cambio significativo en los FWHM de estos picos cualquiera fuese el pretratamiento empleado (oxidante o reductor).

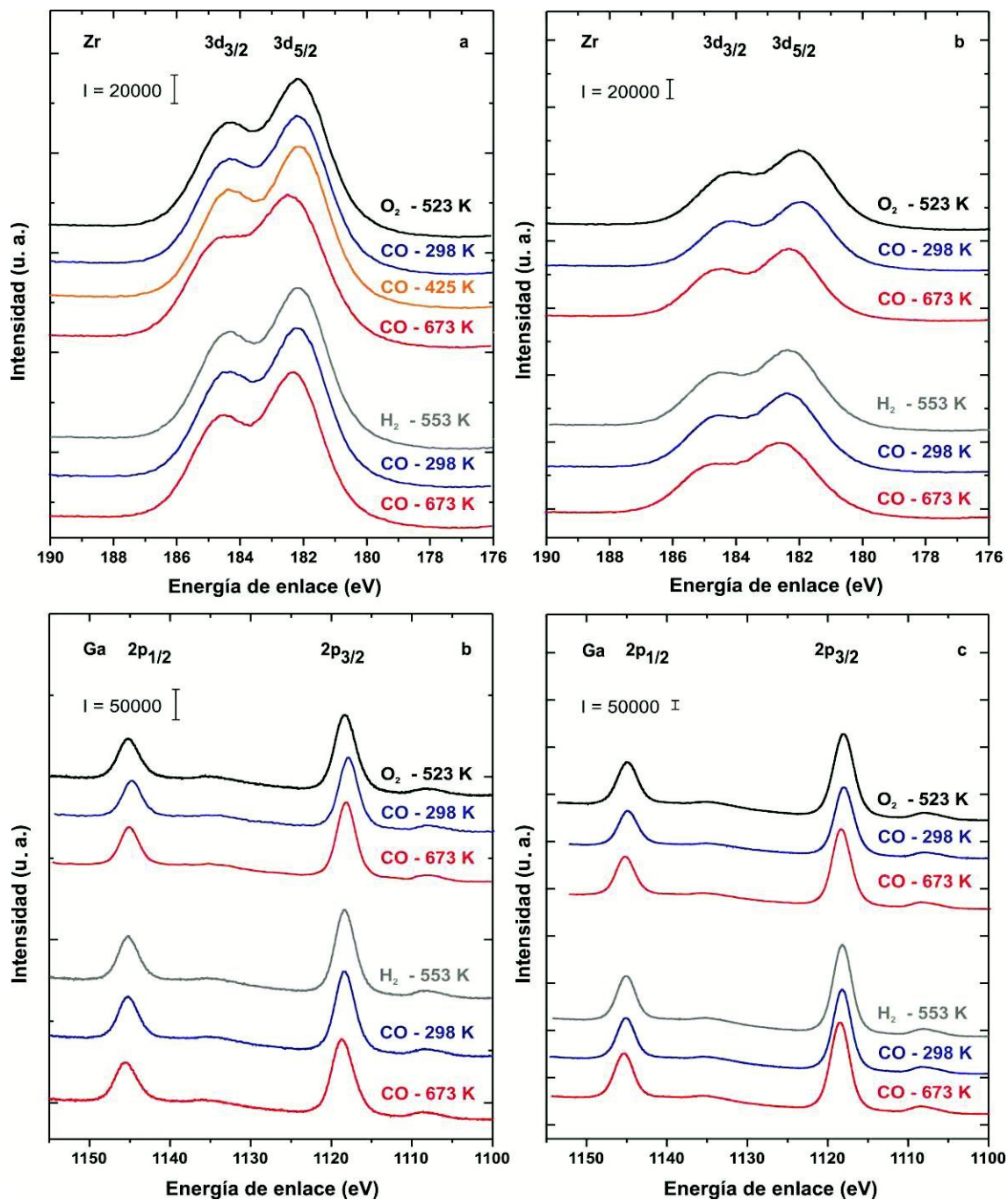


Figura 3: Espectros XPS Zr 3d y Ga 2p de los catalizadores: (a) IW Cu/ZrO₂, (b) 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ y (c) IW Cu/Ga₂O₃, luego de ser expuestos a 1% CO/He a 298, 425 y 673 K. Los espectros se adquirieron luego de enfriar hasta 313 K bajo flujo de la mezcla 1% CO/He, seguido de evacuación, con excepción de la medida a 425 K adonde se enfrió bajo vacío.

Pre-tratamientos de los catalizadores oxidados y oxidados/reducidos:

O₂: Oxidación a 523 K (10 min) bajo flujo de 5% O₂/Ar (trazas negras).

H₂: Reducción a 553 K (20 min) con 5% H₂/Ar (trazas grises).

Tabla 1: Energías de enlace (BE), ancho de pico a media altura (FWHM) y áreas ajustadas de los picos Ga 2p_{3/2} y Zr 3d_{5/2}.

Catalizador	Tratamiento	Ga 2p _{3/2}			Zr 3d _{5/2}		
		BE (eV)	FWHM (eV)	Área ^b	BE (eV)	FWHM (eV)	Área ^b
IW Cu/ZrO ₂	O ₂ - 523 K ¹	-	-	-	182.0	2.3	13400
	CO - 298 K ^{1,a}	-	-	-	182.0	2.3	13466
	CO - 425 K ¹	-	-	-	182.0	2.3	13844
	O ₂ - 523 K ^{1'}	-	-	-	182.0	2.3	12596
	CO - 298 K ^{1'}	-	-	-	182.0	2.5	13203
	CO - 673 K ^{1'}	-	-	-	182.4	2.6	13915
	O ₂ - 523 K ²	-	-	-	182.1	2.2	12170
	H ₂ - 553 K ²	-	-	-	182.1	2.2	12711
	CO - 298 K ²	-	-	-	182.1	2.2	12501
	CO - 673 K ²	-	-	-	182.3	2.3	12397
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	O ₂ - 523 K ¹	1117.9	3.0	6283	181.9	2.4	9932
	CO - 298 K ^{1,a}	1117.8	2.8	4537	181.9	2.3	8362
	CO - 673 K ¹	1118.1	2.8	4787	182.3	2.2	8553
	O ₂ - 523 K ²	1118.2	3.2	5552	182.2	2.7	10644
	H ₂ - 553 K ²	1118.3	3.0	5737	182.3	2.5	10413
	CO - 298 K ²	1118.3	3.0	5431	182.3	2.4	10045
	CO - 673 K ²	1118.6	3.3	5540	182.6	2.7	10860
	IW Cu/Ga ₂ O ₃	O ₂ - 523 K ¹	1118.0	3.0	14880	-	-
CO - 298 K ¹		1117.9	2.9	15262	-	-	-
CO - 673 K ¹		1118.3	2.8	16885	-	-	-
O ₂ - 523 K ²		1118.0	3.0	19642	-	-	-
H ₂ - 553 K ²		1118.2	2.8	19220	-	-	-
CO - 298 K ²		1118.2	2.7	17054	-	-	-
CO - 673 K ²		1118.4	2.8	19425	-	-	-

O₂: Oxidación a 523 K (10 min) bajo flujo de 5%O₂/Ar. H₂: Reducción a 553 K (20 min) bajo flujo de 5%H₂/Ar, CO: Exposición a 1% CO/He a 298 K (15 min, ^a 30 min), 425 K y 673 K (5 min). Los espectros se adquirieron luego de enfriar hasta 313 K bajo flujo de la mezcla 1% CO/He, con excepción de la medida a 425 K, adonde se enfrió bajo vacío. ^b Áreas corregidas por los factores de transmisión, factor de Scofield y camino libre medio de los electrones utilizando para esta corrección la base de datos del Software CasaXPS. ^{1,1'} y ² Representan distintas pastillas.

La Figura 4 muestra los espectros XPS Cu 2p de los catalizadores IW Cu/ZrO₂, 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ e IW Cu/Ga₂O₃, oxidados a 523 K (trazas negras), reducidos en H₂ a 553 K (trazas grises) y expuestos –en cada caso– a la corriente de 1% CO/He a 298, 425 y 673 K (trazas azules, anaranjadas y rojas, respectivamente). La Tabla 2 muestra los valores de BE de los máximos de los picos y los FWHM de los picos Cu 2p_{3/2} y satélite.

Los espectros XPS Cu 2p de los catalizadores oxidados IW Cu/ZrO₂ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ muestran BEs del pico Cu 2p_{3/2} y su satélite a ~ 933.3 y 942.5 eV, respectivamente, las cuales son características del CuO (ver Anexo 3). Las menores relaciones de intensidad entre el pico satélite y el principal Cu 2p_{3/2} (entre 0.3 y 0.4) de estos catalizadores respecto del valor de esta relación normalmente informado en la literatura para el óxido de cobre puro (~ 0.5) sugieren nuevamente, como se viera en el capítulo anterior, un mayor carácter covalente del enlace Cu-O [4]. La exposición de estos catalizadores oxidados a la corriente de 1% CO/He a 673 K produjo un corrimiento del pico Cu 2p_{3/2} a ~ 932.4 eV, junto con la desaparición del pico satélite (ver trazas rojas en las Figuras 4.a y 4.b). Estas observaciones sugieren que luego de la exposición a CO a 673 K el Cu²⁺ se redujo a Cu⁺ y/o Cu⁰ (dado que los valores de BE de referencia para el Cu₂O y Cu⁰ son prácticamente indistinguibles; ver Tabla 4 del Capítulo 4). Los mayores valores de FWHM del pico Cu 2p_{3/2} observados en los catalizadores oxidados respecto de los catalizadores expuestos a CO a 673 K están presumiblemente asociados al ensanchamiento por desdoblamiento del multiplete propio del CuO, ya que presenta normalmente un pico con un FWHM que es el doble del de Cu₂O o Cu⁰ [5-8].

Por su parte, la exposición de las muestras oxidadas a la corriente de CO diluido a temperatura ambiente (298 K) únicamente provocó una reducción parcial del CuO a Cu⁺ y/o Cu⁰, según lo demuestra el desdoblamiento del pico Cu 2p_{3/2} en dos picos a ~ 933.1 y 932.4 eV (Cu²⁺ y Cu⁺ y/o Cu⁰, respectivamente) y -sobre todo- la disminución

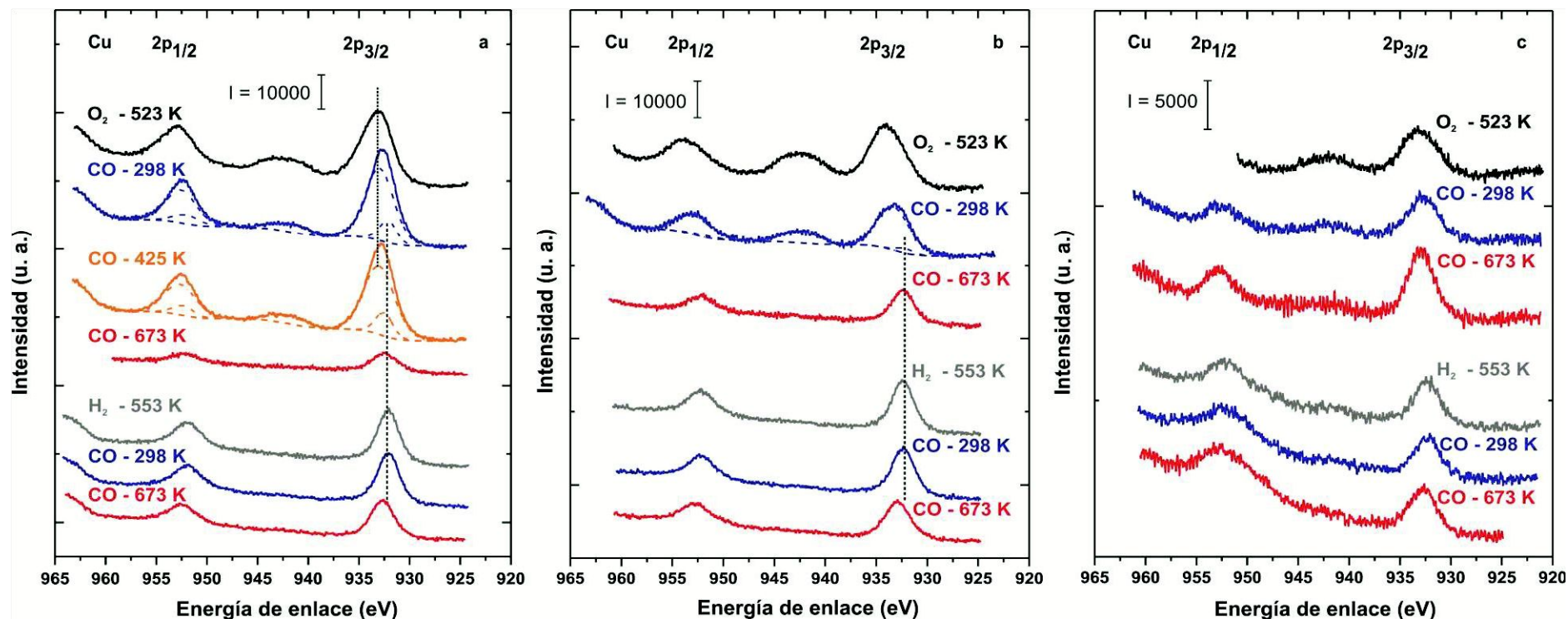


Figura 4: Espectros XPS Cu 2p de los catalizadores: (a) IW Cu/ZrO₂, (b) 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ y (c) IW Cu/Ga₂O₃, luego de ser expuestos a 1% CO/He a 298, 425 y 673 K. Los espectros se adquirieron luego de enfriar hasta 313 K bajo flujo de la mezcla 1% CO/He, con excepción de la medida a 425 K, adonde se enfrió bajo vacío.

Pre-tratamientos de los catalizadores oxidados y oxidados/reducidos:

O₂: Oxidación a 523 K (10 min) bajo flujo de 5% O₂/Ar (trazas negras).

H₂: Reducción a 553 K (20 min) con 5% H₂/Ar (trazas grises).

Tabla 2: Energías de enlace (BE), anchos de banda a media altura (FWHM) y áreas ajustadas de los picos Cu 2p_{3/2} y satélite.

Catalizador	Tratamiento	Cu 2p _{3/2}						Satélite		
		BE (eV)		FWHM (eV)		Área ^b		BE (eV)	FWHM (eV)	Área ^b
		Cu ²⁺	Cu ^{+/Cu⁰}	Cu ²⁺	Cu ^{+/Cu⁰}	Cu ²⁺	Cu ^{+/Cu⁰}			
IW Cu/ZrO ₂	O ₂ - 523 K ¹	932.9	-	3.4	-	1272	-	942.7	5.0	316
	CO - 298 K ^{1,a}	933.0	932.2	3.3	1.9	1159	211	942.0	4.4	176
	CO - 425 K ¹	933.0	932.5	3.6	2.5	1184	226	942.1	4.0	167
	O ₂ -523 K ¹	933.2	-	3.8	-	1016	-	942.2	4.4	329
	CO - 298 K ^{1'}	933.1	932.4	3.8	1.3	1110	20	942.2	4.2	276
	CO - 673 K ^{1'}	-	932.4	-	3.2	-	266	-	-	-
	O ₂ - 523 K ²	933.1	-	3.5	-	1141	-	942.4	4.4	265
	H ₂ -553 K ²	-	932.1	-	2.7	-	637	-	-	-
	CO - 298 K ²	-	932.1	-	2.7	-	615	-	-	-
	CO - 673 K ²	-	932.6	-	2.8	-	482	-	-	-
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	O ₂ -523 K ¹	933.7	-	3.8	-	943	-	942.6	4.2	386
	CO - 298 K ^{1,a}	933.3	932.3	3.7	2.0	729	42	942.4	4.2	236
	CO - 673 K ¹	-	932.4	-	2.7	-	378	-	-	-
	O ₂ -523 K ²	933.4	-	3.8	-	955	-	942.8	4.3	250
	H ₂ - 553 K ²	-	932.4	-	2.6	-	556	-	-	-
	CO - 298 K ²	-	932.3	-	2.8	-	555	-	-	-
	CO - 673 K ²	-	932.8	-	3.2	-	499	-	-	-
IW Cu/Ga ₂ O ₃	O ₂ - 523 K ¹	932.9	-	4.0	-	281	-	942.6	4.7	102
	CO - 298 K ¹	932.6	-	3.8	-	258	-	941.9	3.7	47
	CO - 673 K ¹	932.9	-	2.9	-	338	-	941.6	5.0	57
	O ₂ -523 K ²	933.0	-	4.1	-	290	-	941.1	3.9	54
	H ₂ -553 K ²	-	932.2	-	3.2	-	221	-	-	-
	CO - 298 K ²	-	932.1	-	3.0	-	183	-	-	-
	CO - 673 K ²	-	932.7	-	2.9	-	214	-	-	-

O₂: Oxidación a 523 K (10 min) bajo flujo de 5%O₂/Ar. H₂: Reducción a 553 K (20 min) bajo flujo de 5%H₂/Ar, CO: Exposición a 1% CO/He a 298 K (15 min, ^a 30 min), 425 y 673 K (5 min). Los espectros se adquirieron luego de enfriar hasta 313 K bajo flujo de la mezcla 1% CO/He, con excepción de la medida a 425 K, adonde se enfrió bajo vacío. ^b Áreas corregidas por los factores de transmisión, factor de Scofield y camino libre medio de los electrones utilizando para esta corrección la base de datos del Software CasaXPS. ^{1,1'} y ² Representan distintas pastillas.

de la intensidad del pico satélite en 44 y 39 % para los catalizadores IW Cu/ZrO₂ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂, respectivamente (ver trazas azules en las Figuras 4.a y 4.b, y Tabla 2). Asimismo, es interesante destacar que cuando el catalizador IW Cu/ZrO₂ oxidado se expuso a CO a 298 K por un lapso de 30 min en lugar de 15 min se produjo un mayor decrecimiento de la intensidad del pico satélite, 44 % vs. 16 %, respectivamente (ver Tabla 2, supraíndice 1,a vs. 1'). La exposición de este catalizador a CO a 425 K produjo un decrecimiento del área del pico satélite algo menor (~ 5%) al valor observado a 298 K. Este decrecimiento es congruente con el *incremento* observado en el área del pico Cu 2p_{3/2} asignado a Cu⁺ y/o Cu⁰ (ver traza anaranjada Figura 4.a y Tabla 2). Análogamente, Lv et al. determinaron mediante el análisis de los espectros XPS Cu 2p y Auger Cu LMM que en catalizadores CuO-CoO/Al₂O₃ el CuO se reducía parcialmente a Cu⁺ y Cu⁰ al exponerlo a mezclas de CO/He a 548 K [9]. De igual modo, Svintsitskiy et al. hallaron también que el CuO nanoestructurado se reducía parcialmente a Cu₂O en presencia de ~ 8 Torr de CO a partir de 323 K y a Cu₂O/Cu⁰ a partir de 400 K, a partir de los espectros XPS Cu 2p y Auger Cu LMM, siendo mayoritaria la presencia de Cu⁰ vs. Cu⁺ a 413 K [10]. Respecto del decrecimiento observado en la relación de intensidades entre el pico satélite y el pico principal Cu 2p_{3/2} (a aproximadamente 0.2) al reducir con CO, Lv et al. adujeron que eso se debería a la presencia de Cu₂O conjuntamente con CuO [9].

En contraposición con esto, no se registró ningún corrimiento significativo de la BE de los picos de Cu 2p para el catalizador oxidado IW Cu/Ga₂O₃ expuesto a CO a 298 y 673 K versus el material oxidado antes de exponerlo a este reactivo (ver trazas azul y roja vs. traza negra de la Figura 4.c), al igual que como se observara anteriormente en el Capítulo 4 luego de la reducción con H₂. El espectro del catalizador expuesto a la atmósfera oxidante exhibió los valores característicos de BE del pico Cu 2p_{3/2} (932.9 eV) y del típico pico satélite de Cu²⁺ (942.6 eV). Se destaca que, aún después de haber estado expuesto el material a CO a 673 K subsistía el pico satélite a ~ 941.6 eV, con un 44 % de intensidad respecto del valor encontrado en el catalizador oxidado (ver

Figura 4.c, traza roja y Tabla 2), lo que sugiere una menor reducibilidad del cobre en este catalizador en relación a los demás aún en presencia de CO –un mejor reductor que el H₂- y en coherencia con los resultados de TPR-H₂ presentados en el capítulo anterior a partir de los cuales se postuló ya que la interacción Cu-Ga₂O₃ dificulta la reducción del cobre.

Los picos satélite desaparecieron por completo en las muestras de los catalizadores IW Cu/ZrO₂ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ pre-reducidas con H₂, junto con el corrimiento del pico Cu 2p_{3/2} a ~ 932.3 eV y el decrecimiento de sus valores de FWHM (ver trazas grises Figuras 4.a y 4.b). Estas observaciones sugieren (nuevamente, como en el capítulo anterior) que luego de la reducción con H₂ a 553 K el Cu²⁺ se redujo sustancialmente a Cu⁺ y/o Cu⁰ sobre dichos soportes.

Después de la exposición a CO a 298 K los espectros de todos estos materiales no mostraron modificaciones significativas. Sin embargo, luego de la exposición a CO a 673 K las posiciones de los picos Cu 2p_{3/2} experimentaron un corrimiento de ~ 0.5-0.6 eV hacia mayores BEs respecto de los espectros anteriores (ver trazas rojas vs. trazas grises y azules, en la Figura 4). Este corrimiento podría asociarse, según lo postulado por algunos autores para Cu(100) depositado sobre Re(0001) o Rh(100), a un decrecimiento de la densidad electrónica del Cu⁰ por la adsorción del CO, probablemente por una transferencia de carga entre el cobre y el soporte (inducida tal vez por una interacción repulsiva entre la carga σ del Cu y los electrones en los orbitales 5 σ del CO) y/o desde los adatoms de Cu a los orbitales desocupados 2 π de la molécula de CO (π retrodonación o 'backbonding') [11,12]. No obstante, a partir de la información de estos espectros no resulta claro el hecho de que no se observe también un corrimiento hacia mayores BEs para el caso de las muestras reducidas con H₂ y expuestas a CO a 298 K. Es probable que este corrimiento tenga que ver con la diferente proporción de cobre que se encuentre como Cu⁺ vs. Cu⁰ luego de exponer los materiales a CO a diferentes temperaturas, proporción que la técnica de XPS no

permite diferenciar. Como se verá más adelante, mediante FTIR es posible dilucidar esta singularidad.

La Tabla 3 muestra las relaciones atómicas superficiales de Cu en los catalizadores luego de los pre-tratamientos de oxidación y/o reducción y después de la exposición a CO diluido a diferentes temperaturas.

Como también se viera en el Capítulo 4, las menores relaciones atómicas superficiales de cobre en el catalizador IW Cu/Ga₂O₃ (Cu/Ga) respecto del IW Cu/ZrO₂ (Cu/Zr) podrían ser consecuencia de la fuerte interacción Cu-Ga₂O₃ (espinela CuGa₂O₄) y/o de discrepancias en las dispersiones de cobre asociadas con las diferentes S_{BET} de los soportes (Ga₂O₃: 90 m²/g y ZrO₂: 25 m²/g). Así, para poder ponderar apropiadamente la influencia de las diferentes superficies específicas sobre las relaciones atómicas superficiales deberían compararse específicamente materiales con S_{BET} similares, como es el caso de los catalizadores IW Cu/ZrO₂ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂.

Como fuese, el incremento de las fracciones superficiales de cobre al exponer el catalizador oxidado IW Cu/ZrO₂ a la corriente de CO a 298 y 425 K (~ 12 y 7%, respectivamente), así como el del ternario (10 %), es sugerente de una segregación de las partículas de cobre y/o posiblemente una fisura de dichas partículas por una reducción brusca del CuO con el CO. Sin embargo, las fracciones superficiales de cobre de las muestras expuestas a CO a 673 K exhibieron un comportamiento diferente, puesto que dichas fracciones superficiales decrecieron para los catalizadores IW Cu/ZrO₂ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (~ 80 y 50 %, respectivamente) mientras que, en contraste, la fracción superficial de cobre en el catalizador IW Cu/Ga₂O₃ se incrementó aprox. 12 %. Estos resultados sugieren una sinterización de las partículas de cobre en los primeros (que conduce a una mínima área superficial relativa detectable mediante XPS en IW Cu/ZrO₂ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂) y una segregación del cobre de la estructura de la espinela para el IW Cu/Ga₂O₃. Por ende, esto insinúa, en coherencia con lo postulado en el Capítulo 4, que la galia o más

Tabla 3: Fracción atómica superficial de cobre en los catalizadores luego de someterlos a las diferentes condiciones experimentales.

Tratamiento	Relación atómica ^a						
	IW Cu/ZrO ₂		6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂			IW Cu/Ga ₂ O ₃	
	$\frac{\text{Cu}}{\text{Cu} + \text{Zr}}$ (%)	$\frac{\text{Cu}}{\text{Zr}}$ (%)	$\frac{\text{Cu}}{\text{Cu} + \text{Ga} + \text{Zr}}$ (%)	$\frac{\text{Cu}}{\text{Zr}}$ (%)	$\frac{\text{Cu}}{\text{Ga}}$ (%)	$\frac{\text{Cu}}{\text{Cu} + \text{Ga}}$ (%)	$\frac{\text{Cu}}{\text{Ga}}$ (%)
O ₂	7.7	8	5.2	10	15	1.5	2
CO - 298 K	8.6	9	5.7	9	17	1.7	2
CO - 425 K	9.2	10	-	-	-	-	-
CO - 673 K	1.9	2	2.8	4	8	1.9	2
O ₂	7.7	8	5.2	10	15	1.5	2
H ₂	4.4	5	3.3	5	10	1.4	1
CO - 298 K	4.7	5	3.5	6	10	1.1	1
CO - 673 K	3.7	4	3.0	5	9	1.1	1

^a Calculadas a partir de las señales XPS Cu 2p_{3/2}, Ga 2p_{3/2} y Zr 3d_{5/2}.

O₂: Oxidación a 523 K (10 min) bajo flujo de 5% O₂/Ar. H₂: Reducción a 553 K (20 min) bajo flujo de 5% H₂/Ar. CO: Exposición a 1% CO/He (298, 425 y 673 K), luego de cada uno de los pre-tratamientos indicados. Las medidas de XPS se realizaron después de enfriar hasta 313 K bajo flujo de una mezcla de 1% CO/He, con excepción de la medida a 425 K a donde se enfrió bajo vacío.

específicamente una fuerte interacción Cu-Ga₂O₃ previene la sinterización de las partículas de cobre durante el proceso reductor con CO a 673 K, a la par que dificulta la reducción del cobre con CO, como lo indica la permanencia del pico satélite característico de las especies Cu²⁺ en el espectro Cu 2p del catalizador IW Cu/Ga₂O₃ (ver Figura 4.c, traza roja). En otros términos, y bajo el empleo de H₂ como agente reductor, los resultados de TPR-H₂ indican que se necesitarían temperaturas superiores a los 553 K para reducir completamente el Cu²⁺ en íntimo contacto con galia (ver Figura 4, Capítulo 4).

Considerando ahora las muestras pre-reducidas con H₂ a 553 K, el decrecimiento en las fracciones superficiales de Cu es sugerente (nuevamente, como en el capítulo anterior) de una sinterización diferente de las partículas de Cu sobre los distintos soportes. El decrecimiento de dicha fracción superficial fue mucho más pronunciado en los catalizadores IW Cu/ZrO₂ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ [con una disminución del 43 y 37 %, respectivamente, de la relación atómica Cu/(Cu+Zr)], en oposición al leve decrecimiento encontrado en el catalizador binario, IW Cu/Ga₂O₃, adonde las fracciones superficiales de Cu se mantuvieron prácticamente invariables. Esto indicaría una vez más, como ya se postulara anteriormente, que una fuerte interacción Cu-Ga₂O₃ (espinela CuGa₂O₄) es capaz de impedir la sinterización de las partículas de Cu durante el proceso reductor con H₂ a 553 K. La disminución ulterior de la fracción superficial de Cu del catalizador IW Cu/Ga₂O₃ pre-reducido con H₂ luego de exponerlo a CO a 298 K (~ 21 %) sugiere una sinterización de las partículas metálicas. Más aún, es interesante puntualizar que luego de la exposición a CO a 673 K el catalizador IW Cu/ZrO₂ sufrió una disminución de la fracción superficial de cobre superior a la observada para el 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (21 vs. 14 %, respectivamente), mientras que el IW Cu/Ga₂O₃ no evidenció ningún cambio apreciable de dicha fracción. Estos resultados ponen de relieve -de manera directa- el efecto favorecedor de la presencia de la galia en la composición del catalizador (y principalmente de la interacción Cu-Ga₂O₃) para morigerar o impedir la sinterización de las partículas de cobre, por cuanto

la mayor estabilidad de las partículas de Cu sobre los catalizadores con galia podría explicar, entonces, la mayor estabilidad de la actividad observada durante el desempeño catalítico en la síntesis de metanol presentada en el Capítulo 3 para estos catalizadores. Asimismo, los resultados sugieren que la pre-reducción de los catalizadores con H₂ a 553 K antes de su exposición a CO prevendría en cierta medida la sinterización de las partículas de cobre, siendo esto más importante en el caso donde la interacción Cu-Ga₂O₃ es inexistente.

Por otro lado, la ausencia de cambios significativos en los espectros XPS C 1s de todos los catalizadores para las diferentes condiciones estudiadas (ver Figura A4.1 - Anexo 4) y, más específicamente, en las relaciones atómicas de carbono total (considerando tanto la contribución de las señales a 289 eV - especies carbonatos- y 285 eV) vs. circonia y/o galia sugiere que la disminución de las fracciones superficiales de cobre luego de exponer las muestras a una atmósfera de CO a 673 K no se debería a la formación de una película considerable de coque sobre la superficie de las partículas de cobre vía la reacción de Boudouard.

En todo el programa experimental aquí detallado las regiones espectrales Ga 3d y O 2s de los catalizadores no sufrieron modificaciones destacables respecto de las de los soportes y, en particular, sin que se apreciara la evolución de ninguna señal correspondiente a especies galio reducidas (ver Anexo 4), lo que es esperable debido a que el alto grado de superposición espectral dificultaría la detección detallada de diferentes especies galio reducidas (si las hubiera).

La Figura 5 muestra los espectros Auger Cu LMM de los catalizadores IW Cu/ZrO₂, 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ e IW Cu/Ga₂O₃, oxidados a 523 K (trazas negras), reducidos en H₂ a 553 K (trazas grises) y expuestos –en cada caso– a una corriente de 1% CO/He a 298, 425 y 673 K (trazas azules, anaranjadas y rojas, respectivamente). Lamentablemente, así como se hiciera notar en el Capítulo 4, no se pudo realizar una discriminación confiable del estado de oxidación del cobre por medio de la región espectral Auger Cu LMM debido al gran solapamiento de las señales correspondientes

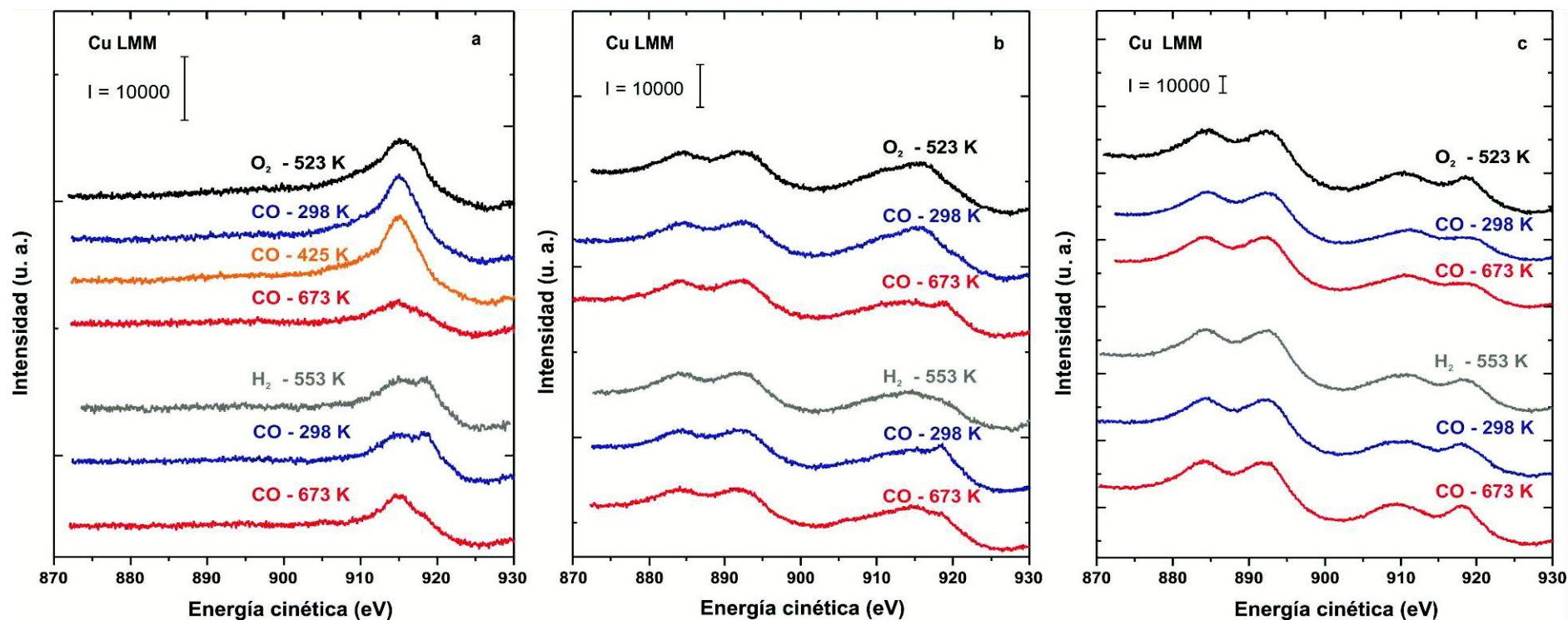


Figura 5: Espectros Auger Cu LMM de los catalizadores: (a) IW Cu/ZrO₂, (b) 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ y (c) IW Cu/Ga₂O₃, luego de la exposición a 1% CO/He a 298, 425 y 673 K. Los espectros se adquirieron después de enfriar hasta 313 K bajo flujo de la mezcla 1% CO/He, con excepción de la medida a 425 K adonde se enfrió bajo vacío.

Pre-tratamientos de los catalizadores oxidados y oxidados/reducidos:

O₂: Oxidación a 523 K (10 min) bajo flujo de 5% O₂/Ar (trazas negras).

H₂: Reducción a 553 K (20 min) con 5% H₂/Ar (trazas grises).

a las transiciones Cu $L_{3M_{45}M_{45}}$ con las de los soportes puros -circonia y galia (transición Ga $L_{2M_{45}M_{45}}$ para este último)- y la baja fracción atómica superficial de cobre. No obstante lo dicho, la sustracción de la contribución de la señal Auger de circonio observada para el ZrO_2 puro (ver Figura 10, Capítulo 4) a los espectros del catalizador IW Cu/ ZrO_2 adquiridos tanto luego de reducir con H_2 como de exponer la muestra a CO a 298 K (mostrados anteriormente en la Figura 5.a, trazas gris y azul, respectivamente) sugeriría la presencia de cobre cero valente, por cuanto dicho espectro pudo ser resuelto mediante el ajuste de 3 señales a 915.5, 918.7 y 921.1 eV asociables a los estados finales 1S , 1G y 3F de los picos Auger Cu $L_{3M_{45}M_{45}}$ del Cu^0 , respectivamente, según se discutiera ya en el Capítulo 4 al evaluar esta región espectral para la espinela reducida (ver Fig. 6 -trazas a- y Fig. 14 en el Capítulo 4, y Fig. A3.3 en el Anexo 3). Sin embargo, no se puede desechar la presencia de Cu_2O en pequeñas cantidades, ya que si el cobre se encontrara en estado Cu^+ , es esperable la aparición de un pico principal a ~ 916 - 917 eV [5], el que claramente se solaparía con las señales asociadas a los estados finales 1S y 1G del Cu^0 (ver Figura 6) [13].

De manera similar, la sustracción de la contribución tanto de la circonia como de la galia pura al espectro correspondiente al catalizador ternario 6- Ga_2O_3/IE Cu/ ZrO_2 adquirido después de la exposición a CO a 298 K de la muestra pre-reducida con H_2 (espectro indicado en la Figura 5.b, traza azul) sugeriría la presencia de Cu^0 , ya que dicho espectro pudo ser resuelto mediante el ajuste de 3 señales a 915.3, 918.6 y 921.0 eV atribuidas, respectivamente a las transiciones 1S , 1G y 3F de Cu^0 (ver Figura 6, traza b). Sin embargo, y nuevamente, no se puede descartar la presencia de pequeñas cantidades de Cu_2O por la fuerte interferencia entre las señales de los distintos estados finales de los picos Auger Cu $L_{3M_{45}M_{45}}$ del Cu^0 y Cu^+ .

En consecuencia, debido a que no se pudieron obtener espectros confiables característicos de todas las especies cobre presentes en la superficie de los catalizadores (ya sea CuO , Cu_2O o Cu^0) aplicando esta metodología de sustracción a los espectros XPS obtenidos -especialmente para el caso del catalizador IW

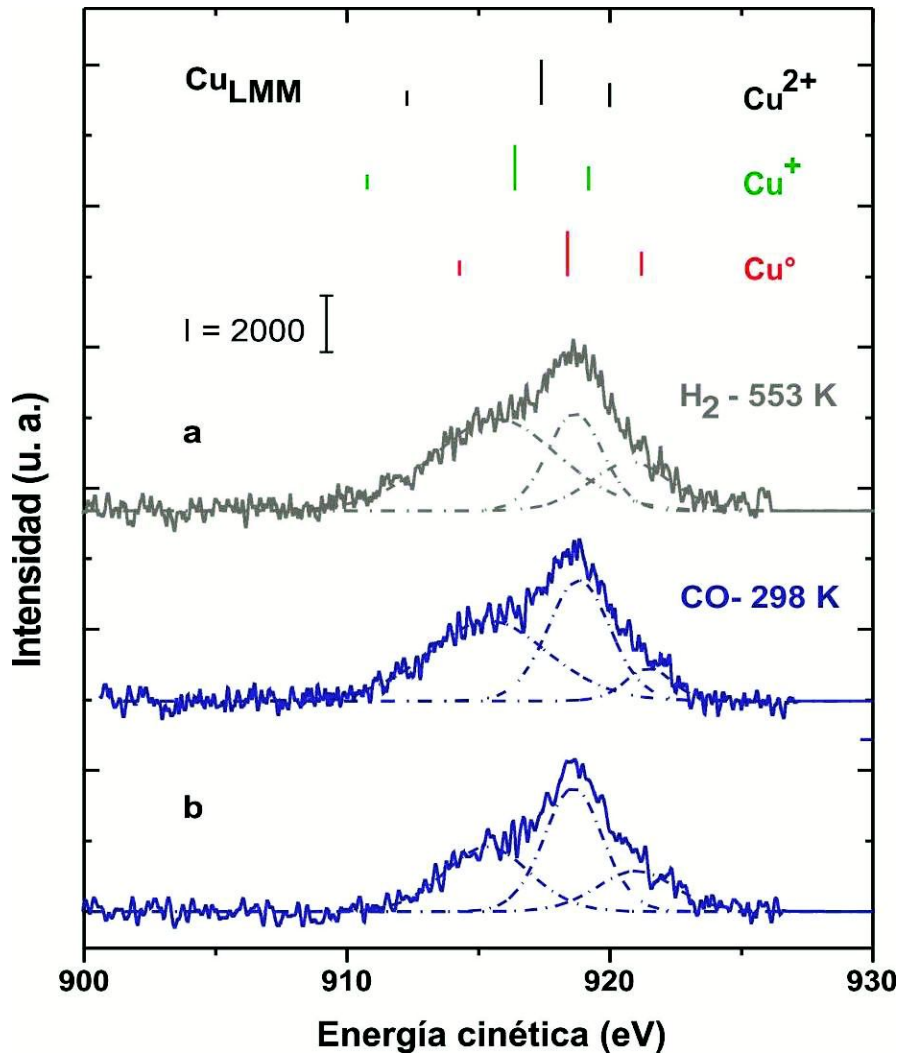


Figura 6: Espectros sustracción Auger Cu LMM de los catalizadores: (a) IW Cu/ZrO₂ y (b) 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂. Los espectros indicados en color azul se adquirieron luego de la exposición a 1% CO/He a 298 K.

Pre-tratamiento de los catalizadores: O₂: Oxidación a 523 K (10 min) bajo flujo de 5% O₂/Ar. H₂: Reducción a 553 K (20 min) bajo flujo de flujo de 5% H₂/Ar (traza gris).

A los espectros se les sustrajo el background de Shirley y la contribución de los soportes respectivos, es decir ZrO₂ o ZrO₂ y Ga₂O₃, para (a) o (b), respectivamente.

Las trazas negras, verdes y rojas en la parte superior de la figura representan los valores de KE e intensidades relativas teóricas de las señales Auger Cu L₃M₄₅M₄₅ correspondientes a las transiciones principales ¹S, ¹G y ³F del Cu²⁺, Cu⁺ y Cu⁰, respectivamente, reportadas en la literatura [5,13] – ver Anexo 3 para más referencias.

Cu/Ga₂O₃-, se realizaron experiencias adicionales mediante espectroscopia infrarroja, a fin de procurar evaluar o detectar fehacientemente la presencia de dichas especies, así como las propiedades redox de la función metálica y estudiar el impacto de la interacción Cu-Ga₂O₃ sobre las características fisicoquímicas de los catalizadores.

5.3.2 Estudio IR del efecto de la exposición de los catalizadores a CO y mezclas de CO y CO₂

5.3.2.1 Estudio de las características de la función metálica

Como se enunciara anteriormente, con la intención de esclarecer tanto el tipo de especies Cu presentes en la superficie de los catalizadores, así como evaluar el impacto de la interacción Cu-Ga₂O₃ y Cu-ZrO₂ en la reducibilidad del cobre y/o la sinterización de las partículas metálicas, se empleó CO como molécula sonda, utilizando FTIR.

A lo largo de los años numerosos estudios espectroscópicos se han dedicado a evaluar la adsorción del CO en catalizadores convencionales de Cu [14-51], siendo esto consecuencia de tres razones principales. En primer lugar, que la mayoría de las reacciones catalíticas evaluadas con catalizadores de Cu involucran al CO directamente, como reactivo o producto, o bien como intermediario. Además, el CO es la molécula sonda más comúnmente usada para evaluar los cationes superficiales, al brindar información inmediata sobre el estado de oxidación y coordinación de los iones bajo diferentes atmósferas con alta sensibilidad. Finalmente, la intensidad integrada de las bandas IR del CO quimisorbido contribuye a determinar la concentración superficial (relativa) de los iones, dando una idea de la 'dispersión' de las partículas metálicas (cobre en nuestro caso).

Existe abundante información en la literatura respecto a la asignación de las frecuencias de estiramiento de las señales IR para la adsorción del CO sobre el cobre en sus diferentes estados de oxidación. Así, se ha reportado la evolución de varias señales en la región de 1980-2250 cm⁻¹ asociadas a la interacción del CO enlazado

linealmente o puentado con sitios superficiales de CuO, Cu₂O y Cu (en diferentes estructuras, e. g. planos, terrazas, escalones) y con distintos números de coordinación, como se ejemplifica en la Figura 7 para las señales de estiramiento observadas en materiales máscicos y soportados [14-57]. Aunque aún existe un gran desacuerdo respecto a la asignación de las bandas IR al estado de oxidación preciso del cobre, la mayoría de los autores concuerda con que, en caso de existir especies del tipo Cu²⁺-CO, las mismas presentan bandas de absorción a frecuencias superiores ($\nu > 2140$ cm⁻¹) que las correspondientes a las de las especies Cu⁺-CO [$\nu(\text{Cu}^+-\text{CO}) = 2110\text{-}2140$ cm⁻¹], mientras que las especies Cu⁰-CO absorben energía de menor frecuencia que las especies Cu⁺-CO [típicamente $\nu(\text{Cu}^0-\text{CO}) \leq 2110$ cm⁻¹]. De la misma manera, existe acuerdo en que las especies carbonilo puentadas absorben a menor frecuencia que las especies carbonilo lineales.

Además de la posición de las bandas de infrarrojo, otra información que contribuye a verificar su asignación y, por consiguiente, a definir el estado de oxidación de un dado sitio de cobre superficial, es la labilidad de la quimisorción de CO sobre los sitios cobre. Por ejemplo, la adsorción del CO sobre los sitios Cu²⁺ y Cu⁰ a temperaturas iguales a 300 K o superiores es débil, en contraste con la adsorción sobre sitios Cu⁺, que es casi irreversible [18,22,24,31,36,42,45]. La alta estabilidad de los grupos carbonilos Cu⁺-CO se debe a la formación simultánea de enlaces σ y π entre el CO y el ión Cu⁺ y a la sinergia de ambos enlaces. En contraposición, las especies Cu²⁺-CO son lábiles debido al fuerte carácter σ del enlace entre el catión divalente y el CO, mientras que la baja estabilidad de los grupos carbonilo Cu⁰-CO estaría dada por la debilidad de ambos componentes σ y π del enlace Cu-C [21].

Claramente, entonces, la naturaleza y afinidad de la adsorción del CO sobre la superficie de las especies cobre depende del tipo de sitio cobre superficial expuesto. Así, el criterio general resultante es el siguiente: a temperatura ambiente el CO se adsorbe principalmente sobre el Cu₂O y/o Cu⁰, siendo generalmente indiferente al

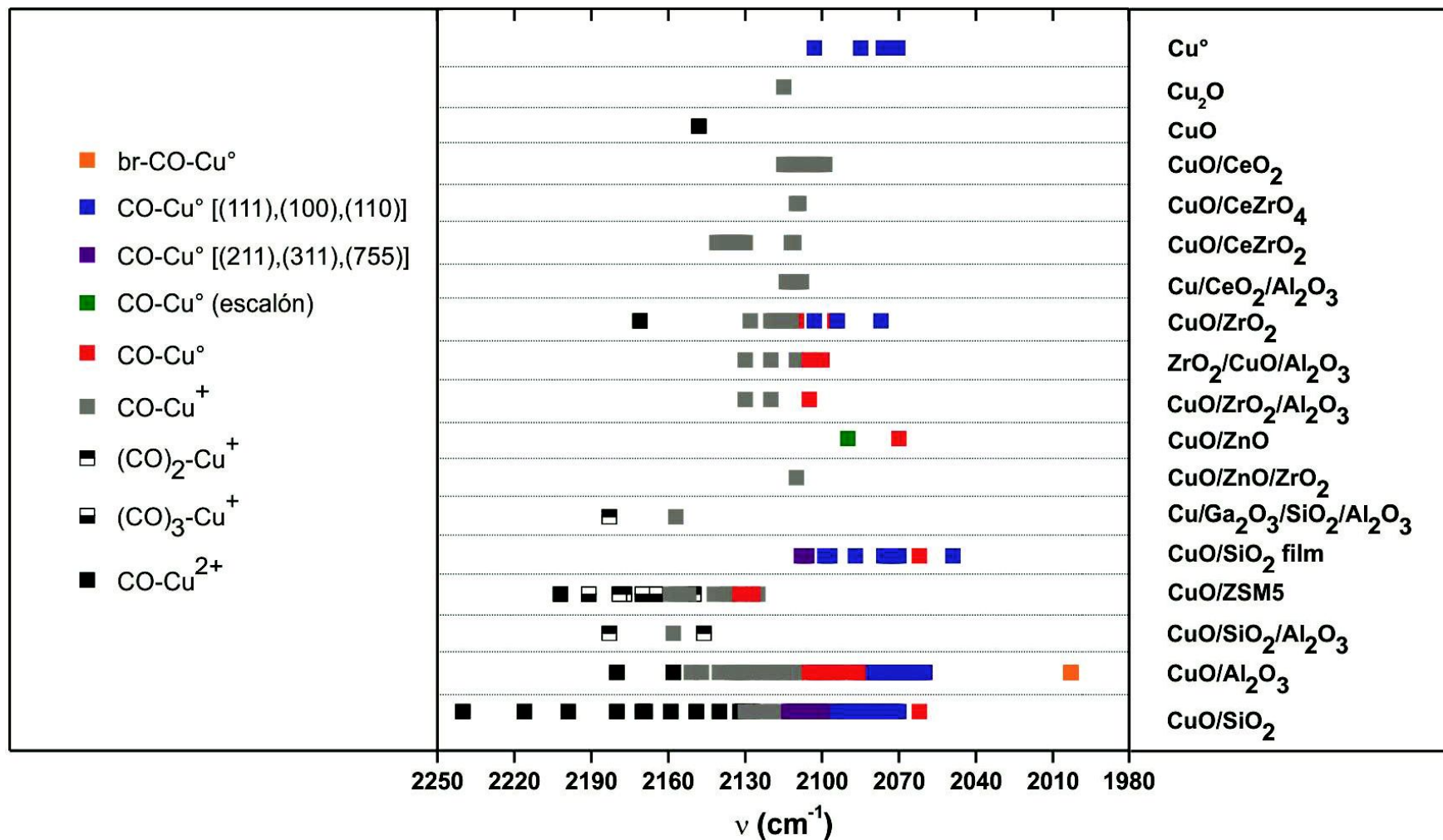


Figura 7: Frecuencias de estiramiento de diferentes bandas IR para la adsorción de CO sobre sitios cobre en monocristales, materiales masivos ('bulk') o soportados, informados en la literatura [14-57].

CuO salvo por debajo de 248 K [18]. Resulta pues razonable esperar que un estudio de la quimisorción reactiva de CO por FTIR sea capaz de dar indicios sobre la naturaleza y las propiedades de las especies cobre presentes en la superficie de los catalizadores aquí preparados, así como del posible impacto de dichas especies sobre la reacción de síntesis de metanol estudiada en esta tesis.

5.3.2.1.1 Evaluación de la reducibilidad y estabilidad de las partículas metálicas al exponer los catalizadores pretratados a una atmósfera con CO

Catalizadores oxidados

La Figura 8 muestra la evolución de los espectros infrarrojo de los catalizadores binarios preoxidados (IW Cu/ZrO₂ e IW Cu/Ga₂O₃) en la región de los 2400-2000 cm⁻¹ al ser expuestos a un flujo de 1% CO/He desde 313 K hasta 673 K ($\beta = 8$ K/min) y nuevamente al enfriar hasta 313 K. Se indica también en la figura el espectro del IW Cu/Ga₂O₃ después de evacuar la celda durante 7 min.

La interacción del CO con los sitios cobre superficiales produjo la evolución de bandas infrarrojas anchas en la región de los 2175-2025 cm⁻¹. En particular, el IW Cu/ZrO₂ exhibió la evolución de las bandas de adsorción del CO sobre los sitios cobre durante la etapa de calentamiento, las cuales inicialmente crecieron en intensidad con el incremento de la temperatura desde 298 hasta 424 K pero luego decrecieron, hasta su desaparición, con el sucesivo aumento de la temperatura hasta 673 K, según lo muestra la evolución térmica de la absorbancia total integrada de las señales $\nu(\text{CO})$ (Figura 9). Así, el incremento inicial de la intensidad de $\nu(\text{CO})$ puede atribuirse a una reducción progresiva del CuO. Luego, la caída brusca al calentar y la no-recuperación de la señal durante la etapa posterior de enfriamiento hasta 313 K sugieren que se produjo una sinterización considerable de las partículas de cobre aunque, desde luego, el decrecimiento de la señal IR a altas temperaturas se deba en parte a la desorción del CO. Sin embargo, la no detección de las señales $\nu(\text{CO})$ al enfriar hasta

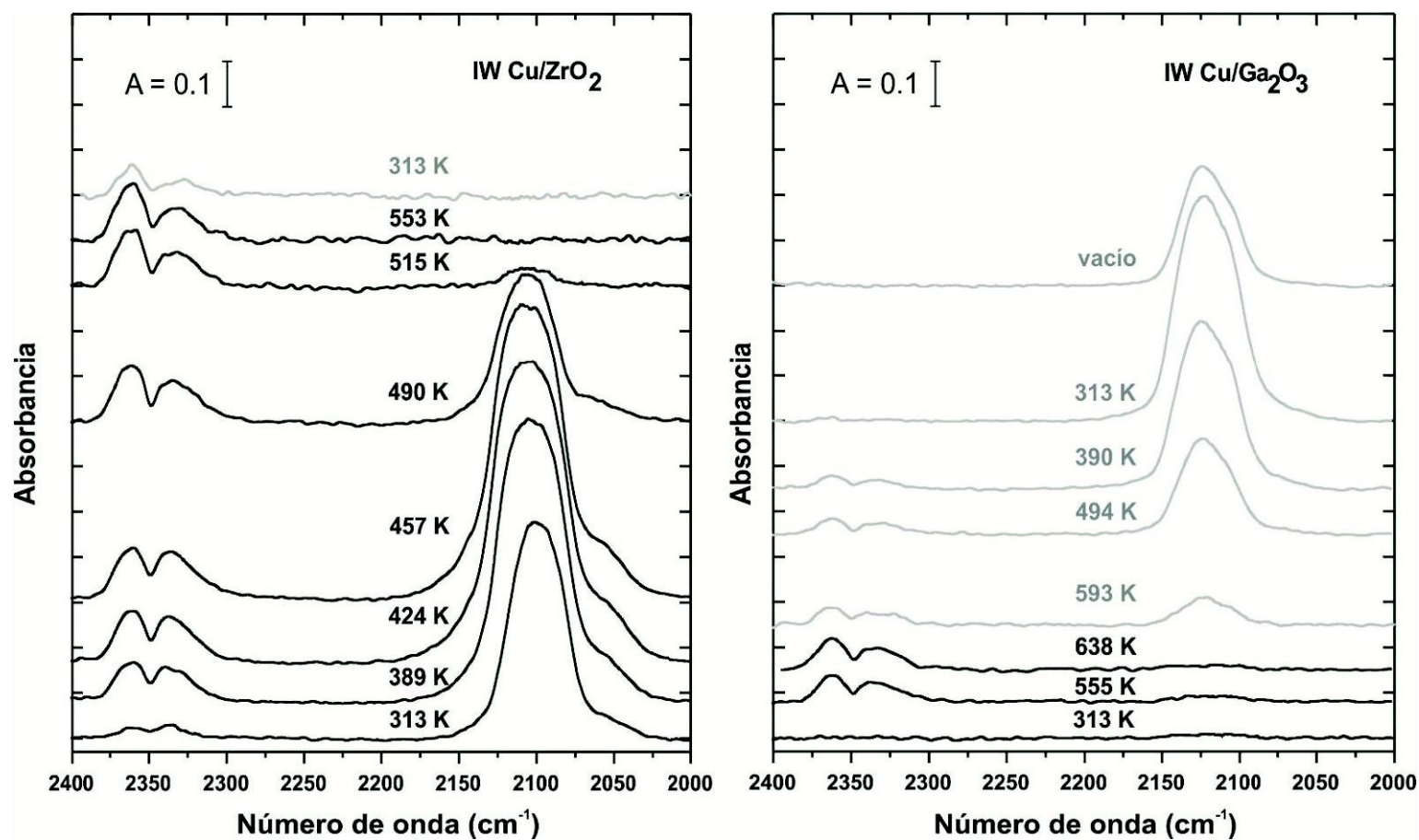


Figura 8: Espectros IR de CO adsorbido en sitios cobre sobre los catalizadores binarios indicados al exponerlos a un flujo de 1% CO/He hasta 673 K (5 min) ($\beta = 8$ K/min), seguido de enfriamiento bajo flujo hasta 313 K (trazas grises).

Pre-tratamiento de los catalizadores: 10% O₂/He a 673 K (5 min).

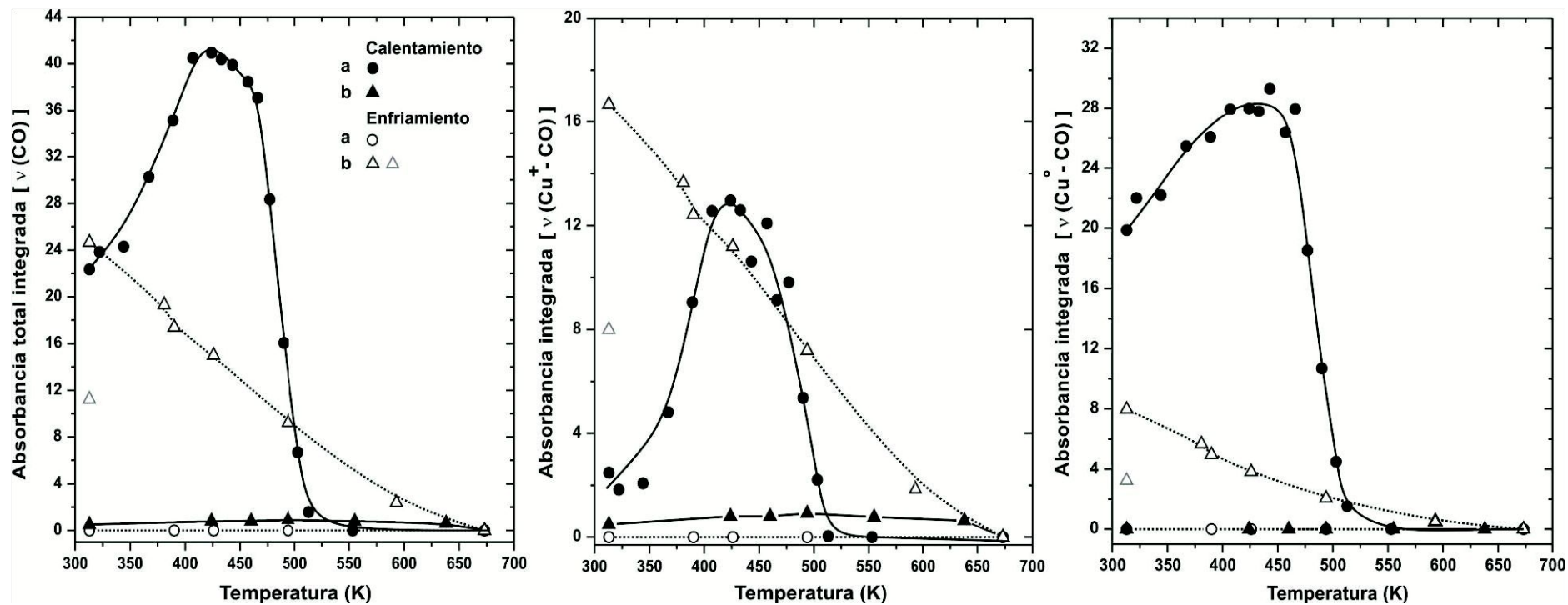


Figura 9: Evolución térmica de la absorbancia integrada de las bandas $\nu(\text{CO})$ en sitios cobre (Cu^+ y Cu^0) sobre los catalizadores binarios (a) IW Cu/ZrO_2 y (b) IW $\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3$, durante las rampas de calentamiento (símbolos llenos) y enfriamiento (símbolos vacíos).

Los símbolos en color gris corresponden a los espectros adquiridos bajo vacío (luego de 7 min).

Pre-tratamiento de los catalizadores: 10% O_2/He a 673 K (5 min).

temperatura ambiente bajo flujo de CO indica que el fenómeno predominante fue la sinterización de las partículas metálicas.

En contraposición, en el catalizador IW Cu/Ga₂O₃ no se evidenció un desarrollo apreciable de las bandas de adsorción del CO sobre los sitios cobre durante la etapa de calentamiento, sino que las mismas evolucionaron durante el enfriamiento bajo flujo de la mezcla gaseosa (ver Figuras 8 y 9). Esto indica que se necesitan temperaturas elevadas, quizás cercanas a los 673 K, para que el CO logre reducir al CuO soportado sobre la galia. Sin embargo, obviamente, las señales IR son apreciadas solamente luego de enfriar ya que a altas temperaturas el CO se desorbe. Estos resultados son coherentes con las mayores temperaturas de reducción con hidrógeno del catalizador IW Cu/Ga₂O₃ halladas previamente al reducir a temperatura programada (Capítulo 4).

La Figura 10 muestra a modo de ejemplo los espectros IR a 313 K de ambos catalizadores binarios y su resolución computacional con el software Casa XPS. En particular, para el IW Cu/ZrO₂ se muestran dos espectros IR a 313 K, uno adquirido con una resolución espectral de 4 cm⁻¹ y el otro adquirido durante un experimento adicional, llevado a cabo con una resolución de 0.5 cm⁻¹. De manera similar, la Figura 11 muestra los números de onda en función de la temperatura de las bandas de estiramiento cobre-CO centradas en los números de onda de las frecuencias IR indicadas, para los catalizadores IW Cu/ZrO₂ e IW Cu/Ga₂O₃. Las señales a bajos números de onda son asignadas a los modos de estiramiento C-O del CO quimisorbido linealmente en los sitios cobre metálico (Cu⁰) con distintos números de coordinación, es decir pequeñas cristalitas de Cu o planos cristalinos Cu [(211), (311) y (755)] a ~2105 cm⁻¹ y los planos densamente empacados [(111), (100), (110)] a ~2060 cm⁻¹. Asimismo, la banda a ~2125 cm⁻¹ se asigna a CO quimisorbido linealmente sobre los sitios Cu⁺ (ver Figura 7). La presencia de estas bandas y –principalmente– del hombro a ~2056 cm⁻¹ fue confirmada al realizar el experimento adicional con una resolución espectral de 0.5 cm⁻¹ con la muestra IW Cu/ZrO₂ (ver Figura 10.b),

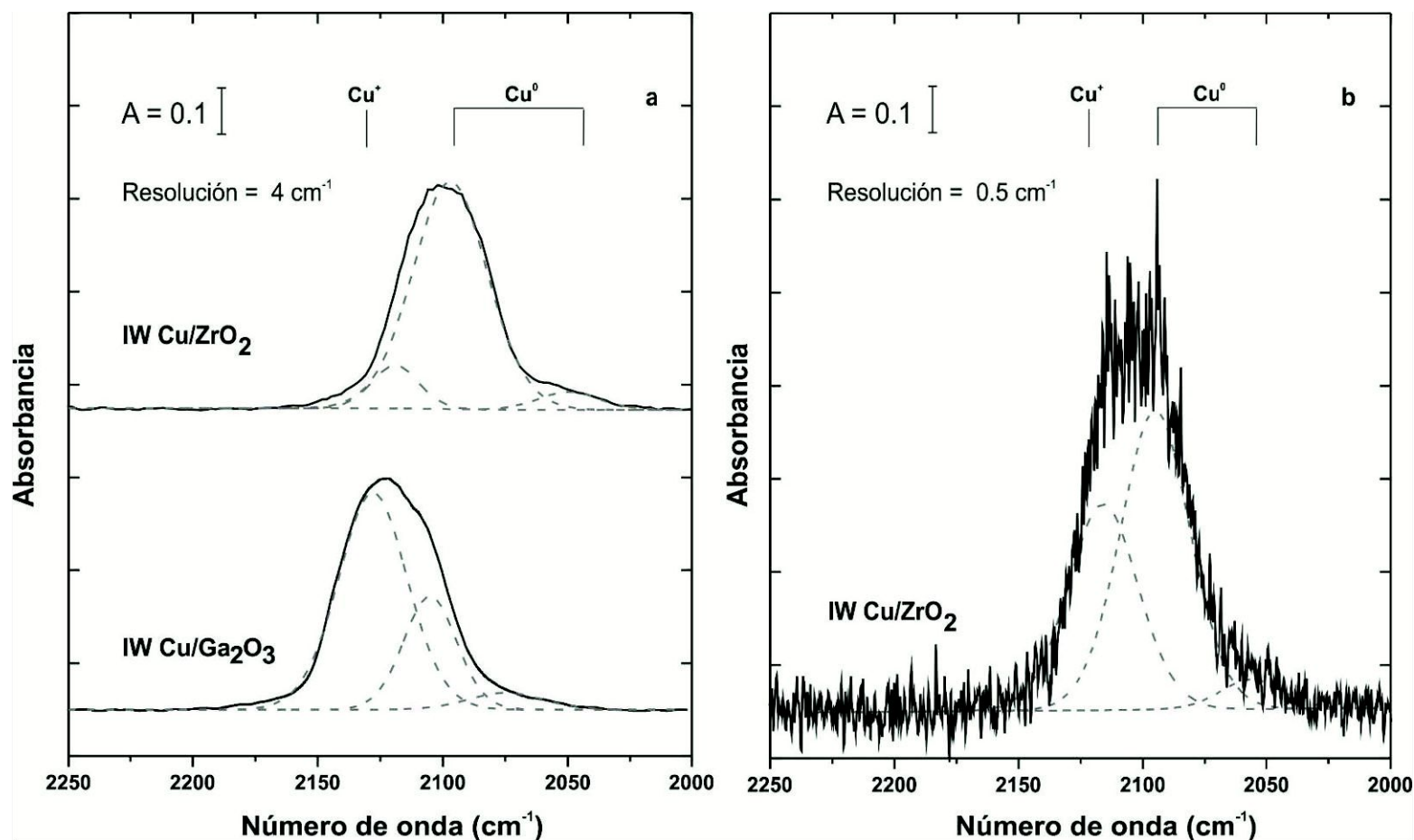


Figura 10: Espectros Infrarrojo del CO adsorbido en sitios cobre sobre los catalizadores binarios indicados bajo flujo de una mezcla gaseosa 1% CO/He, medidos a 313 K. Los espectros fueron adquiridos antes de calentar hasta 673 K para el IW Cu/ZrO₂ y luego de enfriar a 313 K para el IW Cu/Ga₂O₃. (a) resolución: 4 cm⁻¹, (b) resolución: 0.5 cm⁻¹. Pre-tratamiento de los catalizadores: 10% O₂/He a 673 K (5 min).

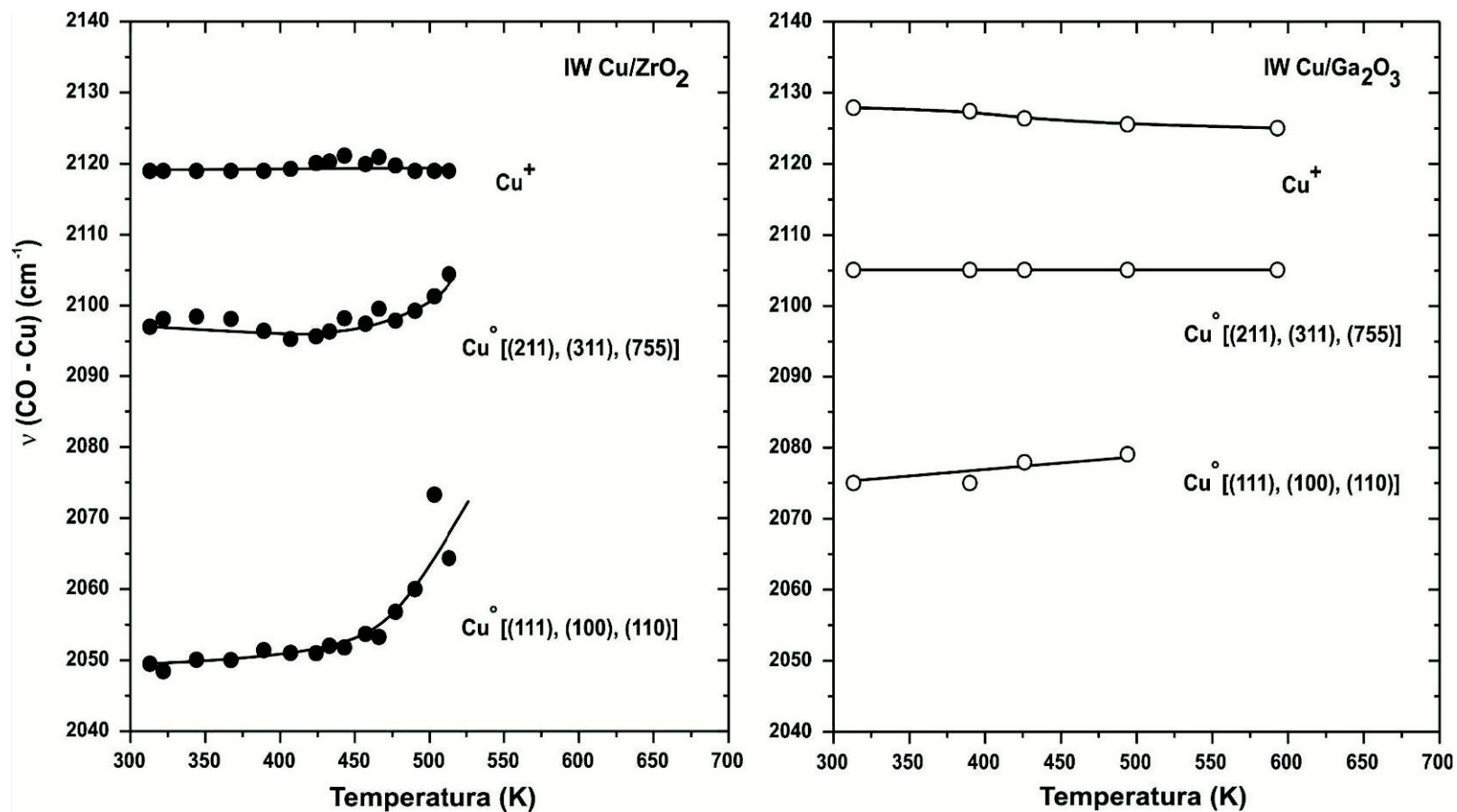


Figura 11: Posiciones de las bandas IR asignadas a las señales $\nu(\text{CO-Cu})$ versus temperatura. Los espectros fueron adquiridos durante las rampas de calentamiento (IW Cu/ZrO₂) y enfriamiento (IW Cu/Ga₂O₃) bajo flujo de la mezcla gaseosa 1% CO/He, respectivamente.

Pre-tratamiento de los catalizadores: 10% O₂/He a 673 K (5 min).

lo que permitió excluir la posibilidad de un error al sustraer la fase gas en los espectros adquiridos con resolución 4 cm^{-1} .

Es interesante notar que ambos catalizadores presentaron similares números de onda para cada una de las bandas IR mencionadas (ver Figura 11). Por su parte, el paulatino corrimiento de las bandas correspondientes a la adsorción del CO sobre los sitios Cu^0 en el catalizador IW Cu/ZrO_2 hacia mayores números de onda principalmente para la banda a bajos números de onda ($\Delta\nu \sim 20$ y 7 cm^{-1} para los planos [(111), (100) y (110)] y [(211), (311) y (755)], respectivamente) con el incremento de la temperatura, podría asociarse a un cambio en el cubrimiento de CO y/o con mayor probabilidad a una disminución de las interacciones dipolo-dipolo entre los CO adsorbidos sobre el cobre al decrecer el cubrimiento de las moléculas adsorbidas, de acuerdo a lo previamente observado por algunos autores para Cu y Pt [52,58-60].

En la Figura 9 también se muestra la evolución térmica de la absorbancia integrada de las señales correspondientes a la vibración del CO en los sitios Cu^+ y Cu^0 [$\nu(\text{Cu}^+-\text{CO})$ y $\nu(\text{Cu}^0-\text{CO})$, respect.] sobre ambos catalizadores binarios. Claramente estas evoluciones revelan el predominio de los sitios Cu^+ en el catalizador IW $\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ (ver la fracción superficial Cu^+ en la Tabla 4 y las bandas resueltas en la Figura 10). Respecto de este aspecto específico, ha sido ya reportado que la adición de iones M^{3+} , por ejemplo mediante la incorporación de Ga_2O_3 o Al_2O_3 a las formulaciones de catalizadores, promueve la formación de iones Cu^+ , previniéndose así la aglomeración de las partículas de cobre al exponer los materiales a diversos tratamientos térmicos o condiciones de reacción como consecuencia de la mayor estabilidad térmica del Cu_2O frente al Cu^0 [42,61-66]. Por consiguiente, la presencia en mayor proporción de los sitios Cu^+ derivados de la alta interacción $\text{Cu}-\text{Ga}_2\text{O}_3$ (espinela CuGa_2O_4) permite explicar la mayor resistencia de las partículas de cobre en el catalizador IW $\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ a sufrir sinterización con el incremento de la temperatura bajo la atmósfera de

Tabla 4: Fracciones superficiales estimadas de Cu⁺ en los catalizadores preoxidados al quimisorber CO ^{*}.

Catalizador	Absorbancia total integrada [$\nu(\text{CO})$] ^a			Cu ⁺ /(Cu ⁺ + Cu ⁰) (%) ^a		
	Inicial	@ T _{max} ^b	Final	Inicial	@ T _{max} ^b	Final
IW Cu/ZrO ₂	22.4	40.9	0	11	32	0
IW Cu/Ga ₂ O ₃	0.5		24.7	100		68
			11.2 ^c			71 ^c
IW Cu/6-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	4.9	10.6	0	26	47	0
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	10.4	18.3	0	29	43	0
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂ (D)	5.0	9.7	6.3	25	41	35
			1.9 ^c			37 ^c

^{*} Pre-tratamiento de los catalizadores: 10% O₂/He a 673 K (5 min).

^a Valores obtenidos de los espectros IR adquiridos a 313 K (inicial) antes de calentar hasta 673 K y luego de enfriar hasta 313 K (final) bajo flujo de la mezcla gaseosa 1% CO/He.

^b Valores correspondientes al máximo de las trazas de absorbancia total integrada durante la rampa de calentamiento.

^c Valores obtenidos de los espectros IR adquiridos luego de evacuar a 313 K (7 min).

1% CO/He fluyente.

El hecho de que el catalizador IW Cu/ZrO₂ presente una mayor fracción superficial de Cu⁺ en el punto máximo de la curva de intensidad respecto del valor inicial observado a 313 K (32 % vs. 11 %) advierte que está ocurriendo la reducción de una nueva fracción de CuO, principalmente a Cu₂O.

Finalmente cabe mencionar que los espectros IR de la Figura 8 muestran la presencia de las bandas asociadas a CO₂ en la fase gas, lo que es congruente con la reducción del CuO a Cu₂O y/o Cu⁰ por parte del CO.

Claramente, la ausencia de bandas $\nu(\text{CO})$ asociadas a los sitios CuO (Cu²⁺) en los espectros durante la exposición de los catalizadores a 1% CO/He corrobora la poca afinidad del CO por los sitios Cu²⁺ a temperaturas cercanas a la ambiente.

La Figura 12 muestra la evolución de los espectros infrarrojo de los catalizadores ternarios IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂, 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D) preoxidados a 673 K, en la región de los 2400-2000 cm⁻¹, al ser expuestos al flujo de 1% CO/He desde 313 K hasta 673 K ($\beta = 8$ K/min) y enfriando luego hasta 313 K. Se incluyen también los espectros después de evacuar la celda por 7 min a esta última temperatura.

La evolución de los espectros de los catalizadores IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ presentó un comportamiento similar al del catalizador binario IW Cu/ZrO₂. Las bandas correspondientes a las señales $\nu(\text{CO})$ crecieron inicialmente en intensidad con el incremento de la temperatura hasta ~ 460 K y luego decrecieron hasta su desaparición con el continuo aumento ulterior de la temperatura, sin que se recuperase la señal al enfriar, como lo muestran de manera más compacta las trazas de las absorbancias totales integradas de las señales $\nu(\text{CO})$ en la Figura 13.

Estos resultados indican que (al igual que en el caso del IW Cu/ZrO₂ y a pesar de que el decrecimiento de las señales IR a altas temperaturas puede asociarse también

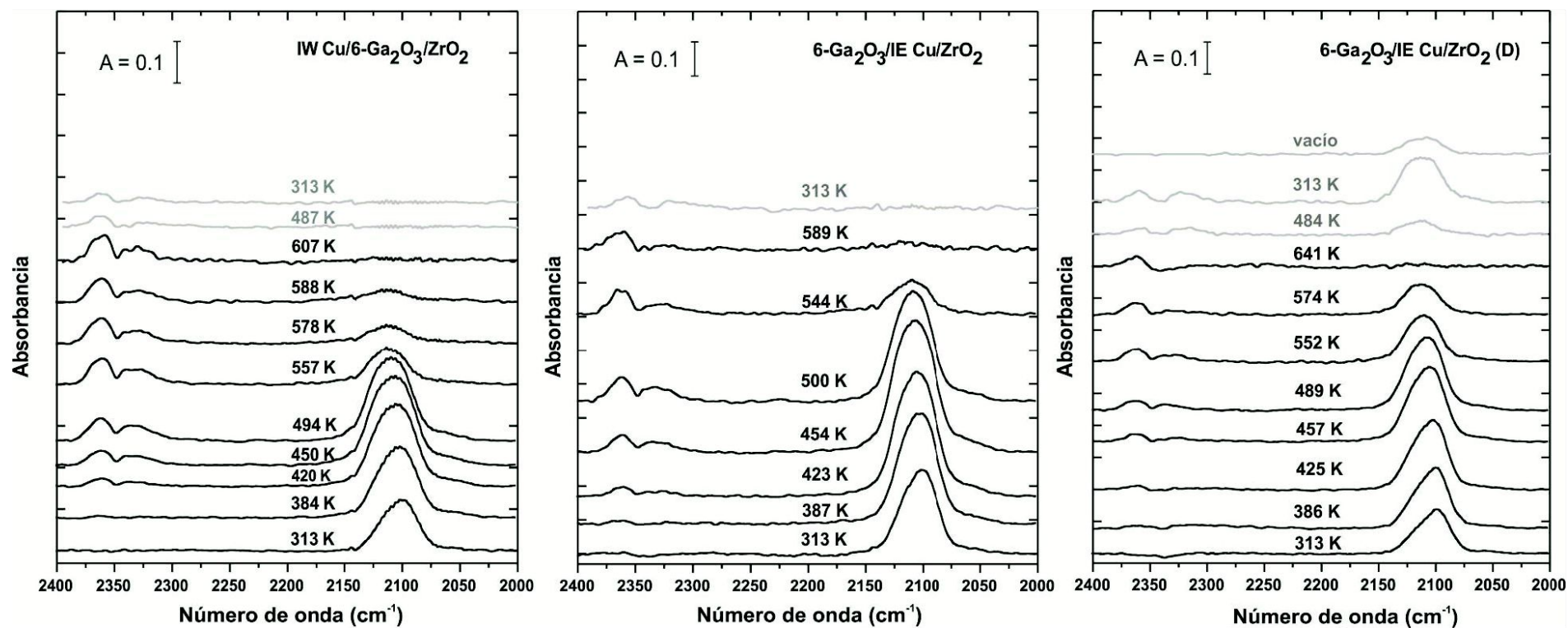


Figura 12: Espectros IR de CO adsorbido en sitios cobre sobre los catalizadores ternarios al exponerlos a un flujo de 1% CO/He hasta 673 K (5min) (trazas negras), seguido de enfriamiento bajo flujo hasta 313 K (trazas grises).

Pre-tratamiento de los catalizadores: 10% O₂/He a 673 K (5 min).

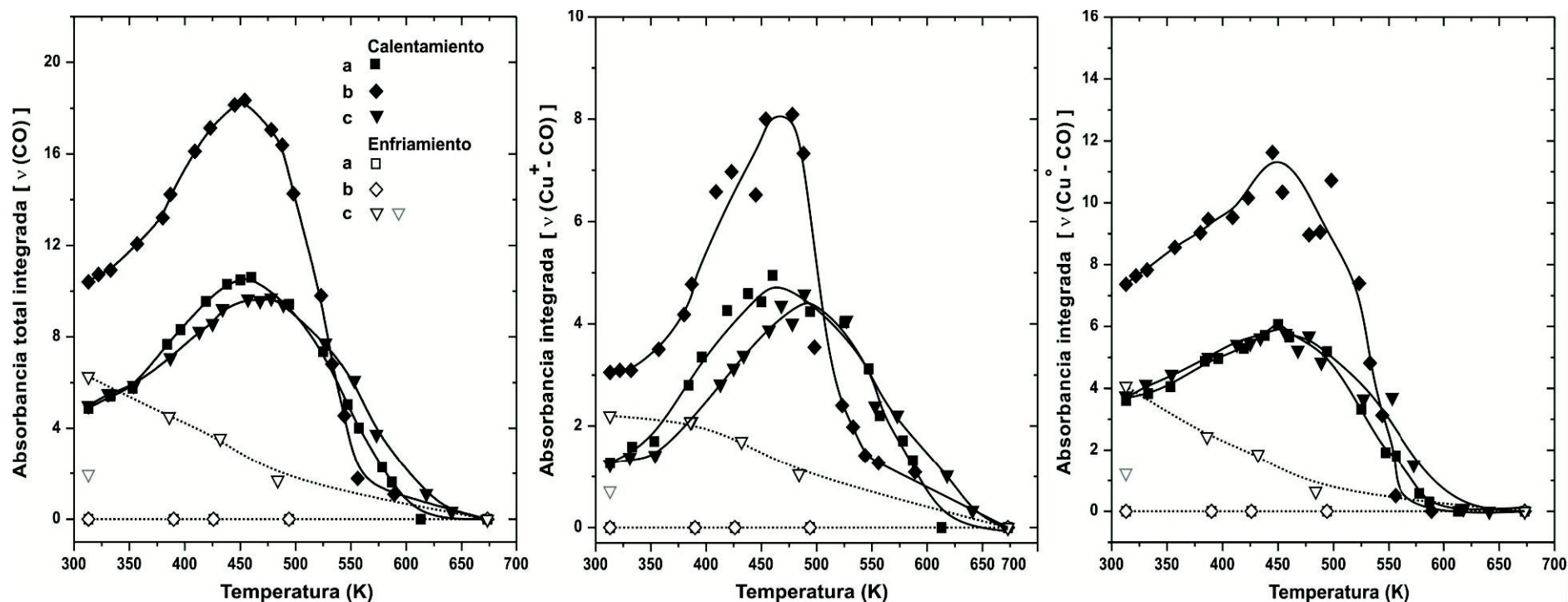


Figura 13: Evolución térmica de la absorbancia integrada de las bandas $\nu(\text{CO})$ en sitios cobre (Cu^+ y Cu^0) sobre los catalizadores ternarios: (a) IW Cu/6- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, (b) 6- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu}/\text{ZrO}_2$ y (c) 6- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu}/\text{ZrO}_2$ (D), durante las rampas de calentamiento (símbolos llenos) y enfriamiento (símbolos vacíos). Los símbolos grises corresponden a los espectros adquiridos bajo vacío (luego de 7 min).

Pre-tratamiento de los catalizadores: 10% O_2/He a 673 K (5 min).

a la desorción de CO) se produce una sinterización considerable del cobre con el incremento de la temperatura. Sin embargo, en contraste con el catalizador binario IW Cu/ZrO₂, los catalizadores ternarios presentaron una mayor estabilidad de las señales $\nu(\text{CO})$ frente al aumento de la temperatura, es decir las señales de $\nu(\text{CO})$ dejan de detectarse por encima de ~ 523 y 600 K, respectivamente. Esto indica, nuevamente, un efecto benéfico de la galia para estabilizar las partículas de cobre (i.e., para morigerar su sinterizado) hasta superiores temperaturas.

El catalizador 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D) presentó un decrecimiento de las señales $\nu(\text{CO})$ tan solo a partir de 478 K, es decir ~ 20 K a posteriori de los otros catalizadores ternarios (ver Figura 13). Además, a diferencia de estos últimos y en similitud al catalizador binario IW Cu/Ga₂O₃, las señales se recuperaron nuevamente al enfriar (e incluso superaron en intensidad al valor original registrado luego del pretratamiento) como lo muestra la evolución de la absorbancia total integrada de las señales $\nu(\text{CO})$ de la Figura 13. Así, la mayor estabilidad de las señales $\nu(\text{CO})$ hasta temperaturas cercanas a los 641 K –por un lado- y la recuperación de las señales al enfriar -por otro- destacan una vez más el alto impacto positivo de la interacción Cu-Ga₂O₃ (espinela CuGa₂O₄) en la inhibición de la sinterización del cobre soportado en la circonia.

En todos los catalizadores ternarios la posición de los máximos de las curvas de absorbancia total integrada a ~ 460 - 478 K (temperaturas superiores a la observada para el IW Cu/ZrO₂ – aprox. 430 K, Fig. 9-) indica, al igual que lo encontrado al reducir a temperatura programada con H₂ (Capítulo 4), que la reducción del CuO ocurre a mayores temperaturas al incorporar óxido de galio a la circonia y/o a medida que aumenta la interacción entre el cobre y la galia (espinela CuGa₂O₄).

Adicionalmente, los menores valores iniciales (a 313 K) de las absorbancias totales integradas de las bandas $\nu(\text{CO})$ en los catalizadores ternarios en relación al valor inicial encontrado en el catalizador binario IW Cu/ZrO₂ (para igual carga de cobre en cada caso), también indican la menor reducibilidad del metal cuando se incorpora galia

en la preparación (ver Tabla 4).

En suma, de lo anterior puede concluirse entonces que maximizar la interacción Cu-Ga₂O₃ (con probable formación de una nanoespinela, CuGa₂O₄) impide la sinterización de las partículas de cobre y dificulta la reducción del cobre, conforme a los resultados conjuntos de TPR-H₂ (Capítulo 4) y de reducción a temperatura programada con CO (aquí presentados), mientras que priorizar el contacto Cu-ZrO₂ mejora la reducibilidad del CuO pero no impide la movilidad de las partículas de cobre por la superficie de los catalizadores conducente a su aglomeración o sinterizado.

Análogamente a los catalizadores binarios, los catalizadores ternarios exhibieron la presencia de bandas de absorción IR correspondientes a la quimisorción lineal de CO sobre los planos [(211), (311) y (755)] y [(111), (100), (110)] del Cu⁰, además de la banda asociada al modo de estiramiento C-O del CO quimisorbido linealmente sobre los sitios Cu⁺ (ver Figuras 12 y 14). Ninguna de estas bandas presentó un corrimiento importante de su posición respecto de las observadas en los catalizadores binarios. Al igual que en el caso anterior, se observó un paulatino corrimiento hacia mayores números de onda de las bandas correspondientes a la adsorción del CO sobre los sitios Cu⁰ [principalmente sobre los planos (111), (100) y (110)] con el incremento de la temperatura, lo cual podría posiblemente deberse -según se sugiriera más arriba- a una modificación de las interacciones dipolo-dipolo entre las moléculas de CO adsorbidas sobre el cobre [52,58-60].

Ahora bien, la persistencia de las bandas asignadas a Cu⁺-CO hasta superiores temperaturas en los catalizadores binarios y ternarios reafirma lo antes postulado: que las especies Cu⁺ (propias del Cu₂O) previenen la aglomeración del cobre o poseen una mayor estabilidad térmica. Las mayores fracciones superficiales de Cu⁺ observadas en el punto máximo de la curva de intensidad de los catalizadores ternarios respecto de los valores iniciales observados a 313 K indican, al igual a como fuera observado para el catalizador IW Cu/ZrO₂, que una nueva fracción de CuO está siendo reducida principalmente a Cu₂O (ver Tabla 4).

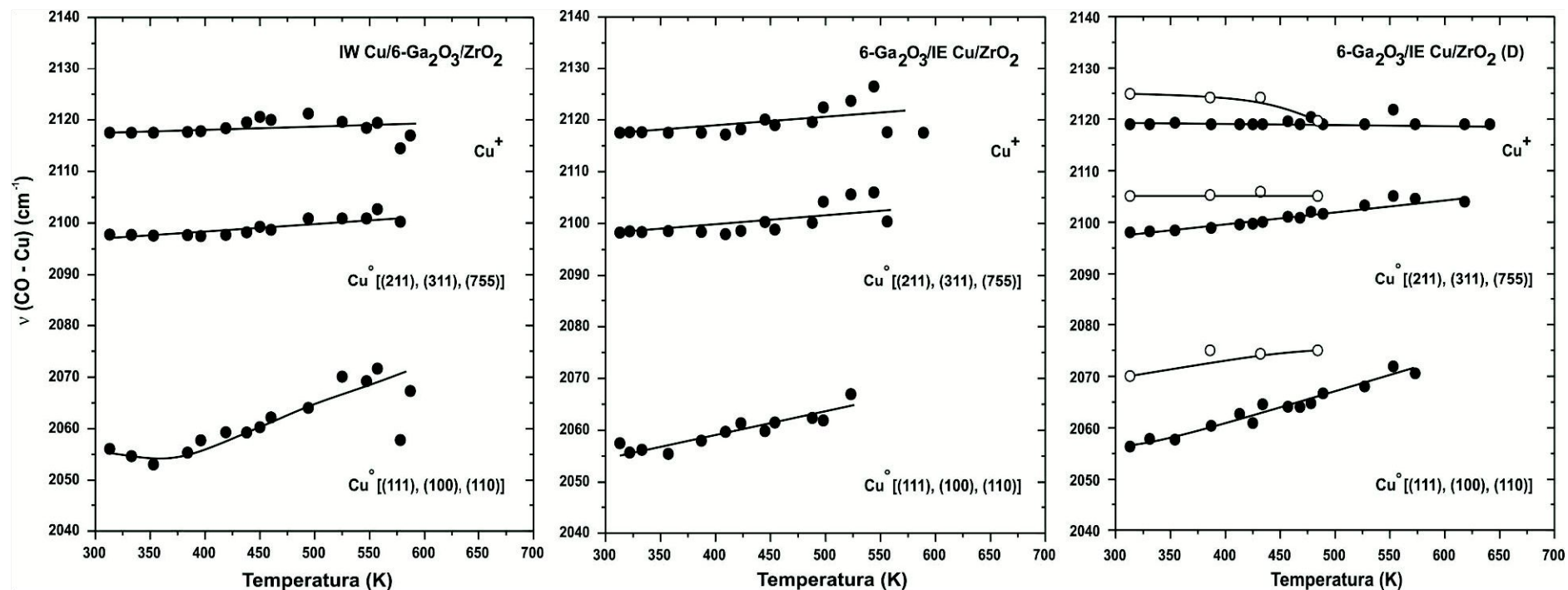


Figura 14: Posiciones de las bandas IR asignadas a las señales $\nu(\text{CO-Cu})$ versus temperatura en los catalizadores ternarios indicados. Los espectros fueron adquiridos durante las rampas de calentamiento (símbolos llenos) y enfriamiento (símbolos vacíos) bajo flujo de la mezcla gaseosa 1% CO/He.

Pre-tratamiento de los catalizadores: 10% O₂/He a 673 K (5 min).

Las evoluciones térmicas de las señales $\nu(\text{CO})$ correspondientes a la adsorción del CO en los sitios Cu^+ y/o Cu^0 sobre los catalizadores ternarios muestran el predominio de la cantidad de sitios Cu^0 en todo el rango de temperatura ensayado aunque, en términos porcentuales, la abundancia de sitios Cu^+ en estos catalizadores respecto al IW Cu/ZrO_2 es mayor (ver fracción superficial de Cu^+ en la Tabla 4 y Figura 13).

Las señales $\nu(\text{CO})$ del catalizador 6- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu}/\text{ZrO}_2$ (D) decrecieron $\sim 70\%$ luego de evacuar la celda. El mayor decrecimiento de la señal respecto del observado en el catalizador IW $\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ podría ser consecuencia de la presencia de una mayor cantidad porcentual de cobre metálico (Cu^0) en el catalizador ternario. Contrariamente a lo esperado de acuerdo a la diferente labilidad de la quimisorción de CO sobre los sitios Cu^+ y Cu^0 informada en la literatura [18,22,24,31,36,42,45], en ambos casos la relación $\text{Cu}^+ / (\text{Cu}^+ + \text{Cu}^0)$ se mantuvo inalterada luego de la evacuación (ver Tabla 4).

No obstante, como se verá en la sección siguiente, tal comportamiento diferencial sí fue observado en las muestras oxidadas/reducidas luego de la evacuación.

Catalizadores oxidados/reducidos

Se realizaron estudios similares, a los recién presentados, sobre los catalizadores previamente reducidos con hidrógeno a 553 K luego de la oxidación (de aquí en más denominados catalizadores oxidados/reducidos para abreviar) con la intención de dilucidar fehacientemente cual es el tipo de especie(s) cobre presente(s) en la superficie antes de la puesta en línea de los mismos en la reacción de síntesis de metanol, a la par de avanzar también en la ponderación del impacto de la interacción $\text{Cu}-\text{Ga}_2\text{O}_3$ en la retención de la 'dispersión' del cobre.

La interacción del CO con la superficie de los catalizadores binarios IW Cu/ZrO_2 e IW $\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ pre-reducidos produjo la evolución de bandas infrarrojas anchas correspondientes a la adsorción del CO sobre los sitios Cu^0 y Cu^+ desde temperatura ambiente en adelante (ver Figura 15). Esta vez, sin embargo, los espectros del

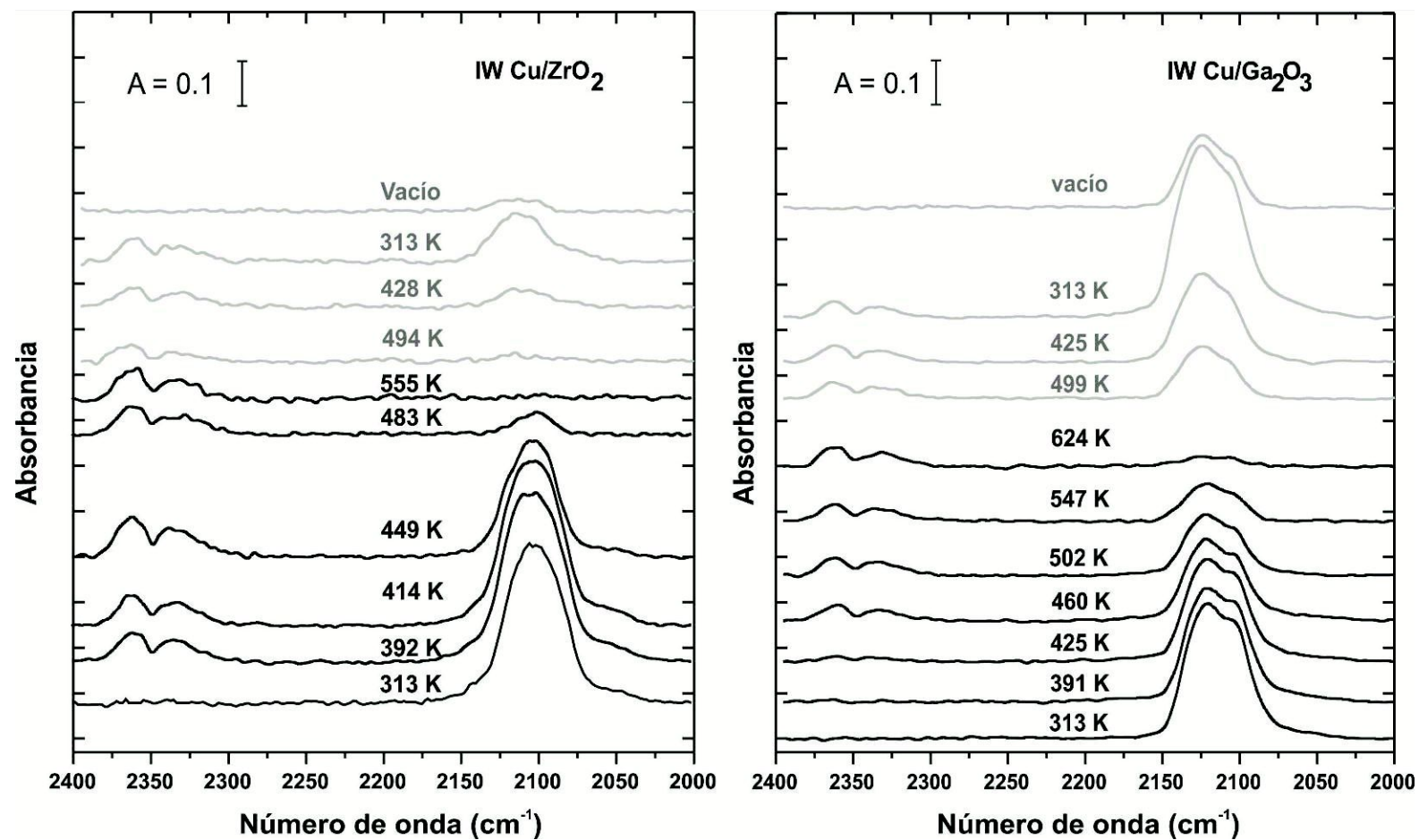


Figura 15: Espectros IR del CO adsorbido en sitios cobre sobre los catalizadores binarios indicados al exponerlos a un flujo de 1% CO/He hasta 673 K (5 min) (trazas negras), seguido de enfriamiento bajo flujo hasta 313 K (trazas grises).

Pre-tratamiento de los catalizadores: 10% O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

catalizador IW Cu/ZrO₂ (oxidado/reducido) adquiridos durante la etapa de enfriamiento bajo flujo de CO sí evidenciaron (en contraste a los del catalizador oxidado) la clara presencia de señales $\nu(\text{CO})$, según lo muestra la evolución térmica de la absorbancia total integrada de estas señales en la Figura 16 (ver círculos vacíos). Esta recuperación –si bien parcial– de las señales $\nu(\text{CO})$ al enfriar sugiere que la pre-reducción con hidrógeno permitió conseguir una mayor estabilidad térmica de las partículas de cobre ya generadas por el pretratamiento. Por su parte, el catalizador IW Cu/Ga₂O₃ exhibió el desarrollo de intensas señales $\nu(\text{CO})$ desde 313 K, las que fueron decreciendo en intensidad con el incremento de la temperatura (principalmente como consecuencia de la desorción del CO), pero recuperando por completo su intensidad al enfriar (ver Figura 16).

Las posiciones de las bandas de absorción IR asociadas a la quimisorción lineal del CO sobre los sitios Cu⁰ de distinta coordinación y los sitios Cu⁺ de la superficie de los catalizadores binarios oxidados/reducidos no sufrieron ningún corrimiento importante respecto de los valores observados para las muestras oxidadas (ver Figura 17 vs. Figura 11). Empero, se observó ahora, durante la rampa de calentamiento, un corrimiento algo menor hacia mayores números de onda de las bandas asignadas a la adsorción del CO sobre los sitios Cu⁰ asociados a planos (111), (100) y (110), quizás por una prevalencia diferente entre las fracciones de cada uno de ellos cuando el catalizador IW Cu/ZrO₂ fue pre-reducido en H₂.

Aunque los valores iniciales (a 313 K) de las absorbancias totales integradas de $\nu(\text{CO})$ de los catalizadores binarios oxidados/reducidos fueron similares entre sí (diferiendo solamente en un 15 % el valor de la muestra de cobre soportado sobre circonia), las fracciones superficiales de los sitios Cu⁺ en el catalizador IW Cu/Ga₂O₃ fueron claramente superiores a las de IW Cu/ZrO₂: 52 % vs. 10 % (ver Tabla 5 y Figura 16). La evolución térmica de las trazas de la absorbancia total integrada de la

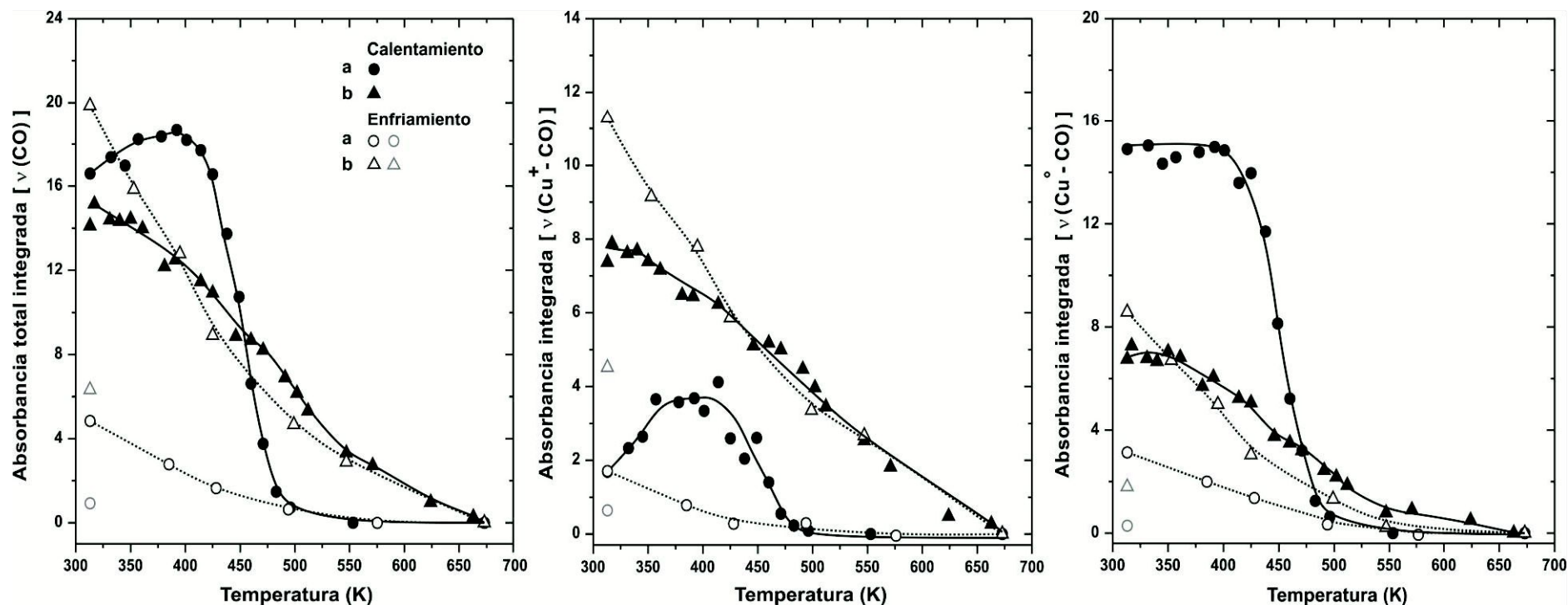


Figura 16: Evolución térmica de la absorbancia integrada de las bandas $\nu(\text{CO})$ en sitios cobre (Cu^+ y Cu^0) sobre los catalizadores binarios: (a) IW Cu/ZrO_2 y (b) IW $\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ durante las rampas de calentamiento (símbolos llenos) y enfriamiento (símbolos vacíos). Los símbolos en color gris corresponden a los espectros adquiridos bajo vacío (luego de 7 min).

Pre-tratamiento de los catalizadores: 10% O_2/He a 673 K (5 min) seguido de H_2 puro a 553 K (30 min).

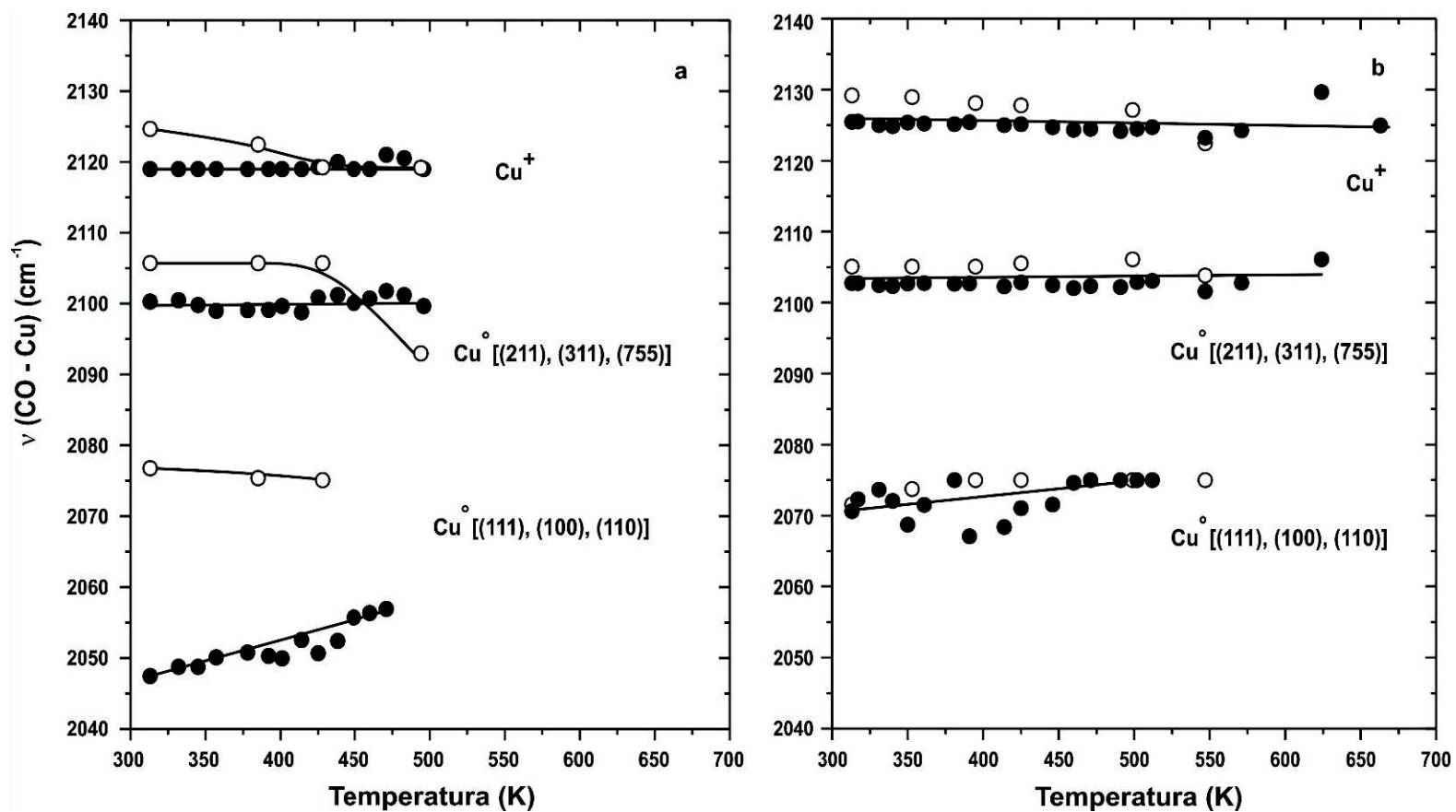


Figura 17: Posiciones de las bandas IR asignadas a las señales $\nu(\text{CO-Cu})$ versus la temperatura en los catalizadores binarios: (a) IW Cu/ZrO₂ y (b) IW Cu/Ga₂O₃, durante las rampas de calentamiento (símbolos llenos) y enfriamiento (símbolos vacíos).

Pre-tratamiento de los catalizadores: 10% O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

Tabla 5: Fracciones superficiales estimadas de Cu⁺ en los catalizadores oxidados/reducidos al quimisorber CO ^{*}.

Catalizador	Absorbancia total integrada [$\nu(\text{CO})$] ^a			Cu ⁺ /(Cu ⁺ + Cu ⁰) (%) ^a		
	Inicial	@ T _{max} ^b	Final	Inicial	@ T _{max} ^b	Final
IW Cu/ZrO ₂	16.6	18.7	4.8	10	20	35
			0.9 ^c			69 ^c
IW Cu/Ga ₂ O ₃	14.1	-	19.9	52	-	57
			6.3 ^c			72 ^c
IW Cu/6-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	5.5	6.2	0	30	35	0
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	15.3	-	4.9	20	-	11
			0.6 ^c			52 ^c
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂ (D)	16.5	17.5	3.3	39	34	32
			0.9 ^c			62 ^c

^{*} Pre-tratamiento de los catalizadores: 10% O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

^a Valores obtenidos de los espectros IR adquiridos a 313 K antes de calentar hasta 673 K (inicial) y luego de enfriar hasta 313 K (final) bajo flujo de la mezcla gaseosa 1% CO/He.

^b Valores correspondientes al máximo de las trazas de absorbancia total integrada durante la rampa de calentamiento.

^c Valores obtenidos de los espectros IR adquiridos luego de evacuar a 313 K (7 min).

adsorción de CO en los sitios Cu^+ y Cu^0 muestra también el predominio de los sitios Cu^+ en el catalizador IW Cu/Ga₂O₃ durante todo el ciclo de calentamiento/enfriamiento lo cual, como se sugiriera previamente, parece ser propio de los catalizadores que contienen galia en su formulación (espinela CuGa₂O₄) aún cuando hubieran sido pre-reducidos en H₂.

Adicionalmente, la disminución del valor inicial de la absorbancia total integrada del catalizador IW Cu/ZrO₂ oxidado/reducido vs. preoxidado (aproximadamente 26 %, ver Tablas 4 y 5) sugiere que la reducción del CuO con hidrógeno a 553 K produjo *per se* una sinterización parcial de las partículas de cobre, siendo esta observación coherente con los datos de XPS. La comparación de los valores de las Tablas 4 y 5 de las fracciones de Cu^+ (@ T_{max}) pone también en evidencia que al quimisorber CO a temperaturas progresivamente mayores la muestra pre-oxidada presenta una mayor proporción de Cu^+ que la oxidada/reducida. Asimismo, la presencia tanto de la especie Cu^0 como de Cu^+ en los espectros del catalizador oxidado/reducido, aún luego de calentar bajo CO hasta 673 K, demuestra que nunca se logra reducir completamente al cobre a Cu^0 (ver Figuras 15 y 16).

Conviene analizar con más detalle la evolución térmica de las señales $\nu(\text{CO})$ de los catalizadores binarios (oxidados/reducidos) luego del ciclo completo de calentamiento/enfriamiento bajo flujo de la mezcla CO/He, ya que la misma difiere notablemente entre ambos materiales. Específicamente, la absorbancia total integrada de las señales $\nu(\text{CO})$ a 313 K del catalizador IW Cu/ZrO₂ (pre-reducido) decreció alrededor de un 71 % (ver valores iniciales y finales en Tabla 5), lo que pone de manifiesto la elevada sinterización del cobre que produjera la exposición del catalizador a la atmósfera con CO a alta temperatura. La mayor estabilidad térmica de Cu₂O remanente, en relación a Cu^0 (ya que la reducción del metal no fue total) se evidencia claramente en las trazas deconvolucionadas de absorbancia de las señales $\nu(\text{CO-Cu}^+)$ vs. $\nu(\text{CO-Cu}^0)$ ya que los valores de absorbancias iniciales y finales de la

primera señal son prácticamente iguales, a diferencia de la señal de CO sobre los sitios Cu⁰ que es visiblemente inferior (ver Figura 16). Esto sugiere que el colapso de las especies metálicas genera el incremento de la fracción superficial de Cu⁺ que muestra la Tabla 5 (comparar valores inicial y final -10 y 35%, respectivamente-). Contrariamente, la fuerte interacción Cu-Ga₂O₃ en el catalizador IW Cu/Ga₂O₃ (y la consiguiente presencia de sitios Cu⁺ en mayor proporción) previno la sinterización del cobre y la pérdida de dispersión metálica, según lo muestra la ausencia de decaimiento de la absorbancia total integrada luego del ciclo de calentamiento/enfriamiento. De hecho, se observó un incremento en la absorbancia de ~ 29 %, lo que sugiere que la exposición del catalizador pre-tratado con hidrógeno a la atmósfera con CO a alta temperatura permitió una reducción más profunda de una nueva fracción de CuO (principalmente a Cu₂O –ver fracción superficial de Cu⁺, Tabla 5) donde, quizá, se haya producido una segregación del cobre desde la estructura de la espinela.

Teniendo en cuenta lo anterior, es posible asumir además que bajo atmósfera con CO a alta temperatura la reducción del catalizador IW Cu/Ga₂O₃ preoxidado haya también provocado una importante segregación del cobre, lo que permite explicar el mayor valor de absorbancia total integrada a 313 K después de completado el ciclo de calentamiento/enfriamiento bajo el flujo de 1% CO/He (comparar valores finales de absorbancia total integrada luego del enfriamiento Tablas 4 y 5 –24.7 vs. 19.9, respectivamente-).

Importa destacar, finalmente, que la comparación de las trazas de absorbancia total integrada de las señales $\nu(\text{CO})$ de ambos catalizadores binarios oxidados/reducidos, durante el calentamiento bajo flujo de CO, a temperaturas superiores a los 500 K muestra nítidamente la mayor retención de la ‘dispersión’ de cobre en el catalizador IW Cu/Ga₂O₃ frente al IW Cu/ZrO₂, ya que este último catalizador casi no exhibió señales $\nu(\text{CO})$ por encima de esa temperatura (fundamentalmente debido a la sinterización del

cobre, además de la desorción del CO). Por lo tanto, la mayor intensidad de las señales IR del catalizador IW Cu/Ga₂O₃ a las temperaturas empleadas en la síntesis de metanol (alrededor de 523 K) revela nuevamente el efecto favorable de la interacción Cu-Ga₂O₃ y la presencia de sitios Cu⁺ sobre la superficie del catalizador (ver Figura 16, panel central) para estabilizar las partículas de cobre e impedir su aglomeración, lo que podría explicar la mayor estabilidad catalítica del catalizador IW Cu/Ga₂O₃ [70].

Cabe mencionar además que las señales $\nu(\text{CO})$ de las muestras IW Cu/ZrO₂ e IW Cu/Ga₂O₃ decrecieron aproximadamente un 81 y 68 % respectivamente luego de evacuar la celda (ver trazas y símbolos grises Figuras 15 y 16 y Tabla 5), donde la disminución más pronunciada para el catalizador IW Cu/ZrO₂ podría originarse a partir de la existencia de una mayor fracción superficial de Cu⁰ en el mismo y, por ende, a un incremento de la desorción del CO. La mayor estabilidad frente a la evacuación del CO quimisorbido sobre los sitios Cu⁺ se evidencia claramente al comparar las fracciones superficiales de Cu⁺ antes y después de evacuar la celda (ver última columna de la Tabla 5).

La interacción del CO con la superficie de los catalizadores ternarios IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂, 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D) oxidados/reducidos, también produjo la evolución de las bandas IR asignadas a la adsorción del CO sobre los sitios Cu⁰ (cobre metálico) y Cu⁺ (Cu₂O) (ver Figura 18), las cuales siguieron las evoluciones térmicas mostradas en la Figura 19.

La mayor estabilidad de las señales $\nu(\text{CO})$ por encima de los 500 K de todos los catalizadores ternarios respecto al IW Cu/ZrO₂ indicaría nuevamente la importancia de la presencia de Ga₂O₃, y de los sitios Cu⁺, en los catalizadores para estabilizar las partículas de cobre e inhibir la sinterización de las mismas. Esto también puede contribuir a explicar la mayor estabilidad catalítica a 523 K de estos catalizadores (ver Figura 4 del Capítulo 3).

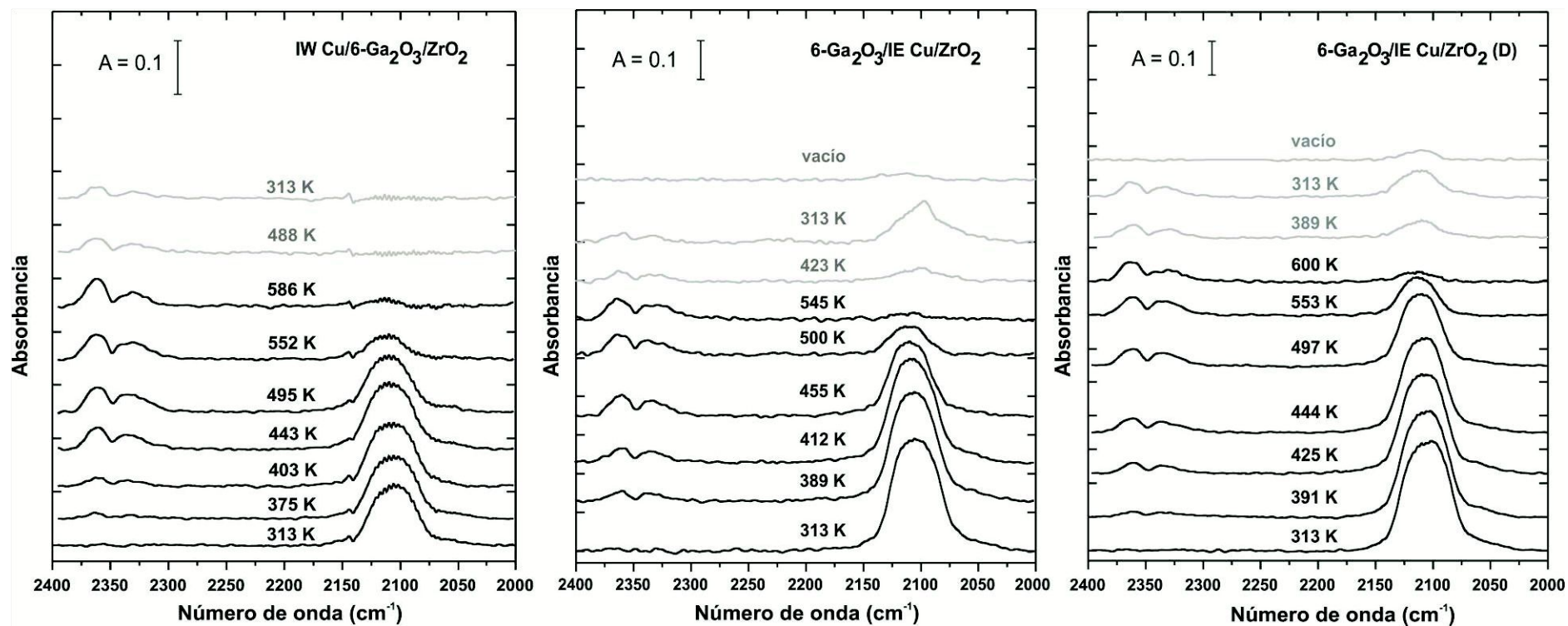


Figura 18: Espectros IR del CO adsorbido en sitios cobre sobre los catalizadores ternarios indicados, al exponerlos a un flujo de 1% CO/He hasta 673 K (5 min) (trazas negras), seguido de enfriamiento bajo flujo hasta 313 K (trazas grises).

Pre-tratamiento de los catalizadores: 10% O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

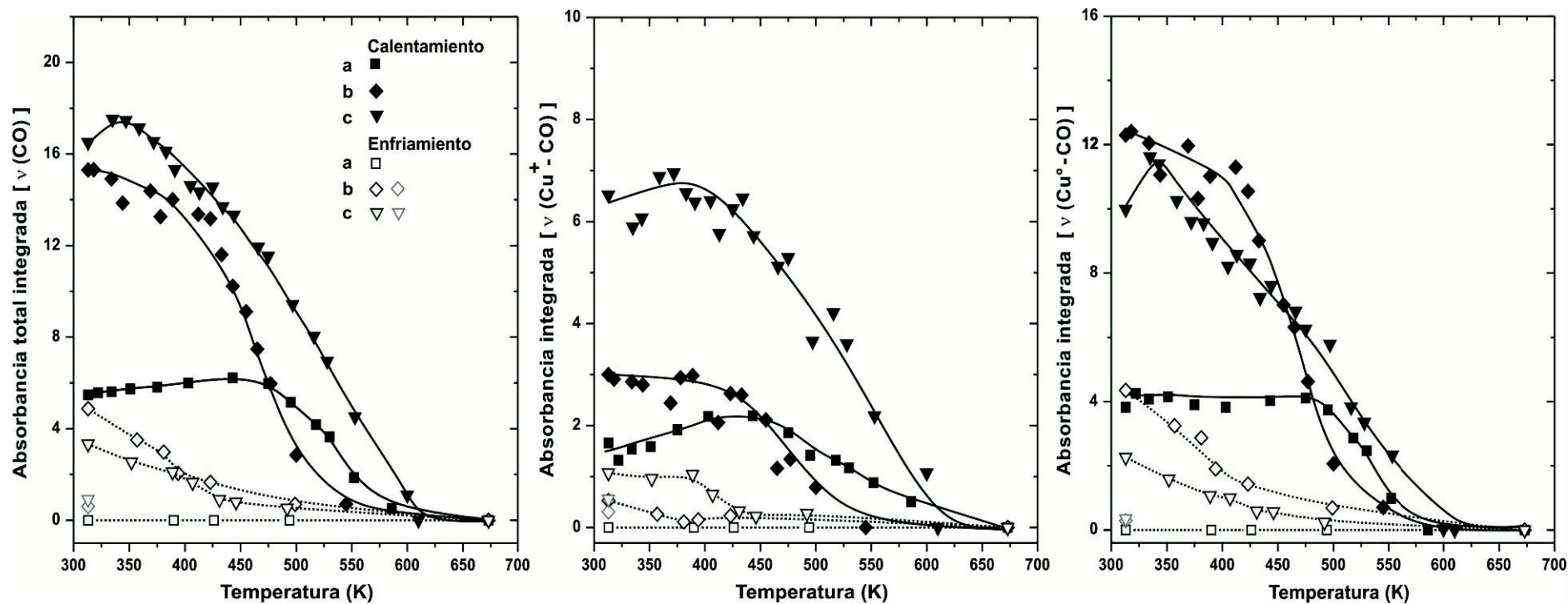


Figura 19: Evolución térmica de la absorbancia integrada de las bandas $\nu(\text{CO})$ en sitios cobre (Cu^+ y Cu^0) sobre los catalizadores ternarios: (a) IW $\text{Cu}/6\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, (b) $6\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu}/\text{ZrO}_2$ y (c) $6\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu}/\text{ZrO}_2$ (D) durante las rampas de calentamiento (símbolos llenos) y enfriamiento (símbolos vacíos). Los símbolos grises corresponden a los espectros adquiridos bajo vacío (al cabo de 7 min).

Pre-tratamiento de los catalizadores: 10% O_2/He a 673 K (5 min) seguido de H_2 puro a 553 K (30 min).

Cabe mencionar también que las señales $\nu(\text{CO})$ de los catalizadores 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D) y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ decrecieron sustancialmente, un 73 y 88 % respectivamente, luego de evacuar la celda a temperatura ambiente (ver símbolos grises en la Figura 19 y Tabla 5) siendo el menor decrecimiento de la señal del primer catalizador indicativo de la mayor fracción superficial de Cu⁺. La menor labilidad de la señal asignada a la quimisorción lineal del CO sobre los sitios Cu⁺ se evidencia claramente al comparar las fracciones superficiales de Cu⁺ antes y después de evacuar la celda obtenidas desde los espectros deconvolucionados (ver última columna en la Tabla 5).

El análisis en conjunto de los resultados experimentales obtenidos, considerando los catalizadores oxidados y oxidados/reducidos, permite concluir que la reducción de los catalizadores con hidrógeno antes de su exposición a CO evita la sinterización prematura de las partículas de cobre, en especial cuando la interacción Cu-Ga₂O₃ es baja. No obstante, cabe destacar que (a primera vista) a la temperatura de evaluación del desempeño catalítico en la síntesis de metanol (523 K) la ventaja así adquirida mediante la pre-reducción con H₂ parece no mantenerse, por cuanto en este rango de temperatura ‘colapsan’ las absorbancias totales integradas si no se prioriza procurar una adecuada interacción Cu-Ga₂O₃ en la formulación y preparación de los materiales. No obstante lo dicho, una segunda lectura de la información experimental exige ejercer cautela y evitar conclusiones apresuradas, por cuanto (*estricto sensu*, y si bien la quimisorción en muchas ocasiones es un proceso activado), solo es razonable comparar los valores iniciales y finales de la absorbancia total integrada de las señales $\nu(\text{CO})$ asociadas a la adsorción sobre Cu⁰ y Cu⁺ tomados ambos a 313 K, para evitar el impacto (convolucionado en los datos experimentales primarios) de cualquier desplazamiento del equilibrio de quimisorción con la temperatura, ya que la quimisorción de CO es invariablemente exotérmica.

Además, los resultados aquí presentados –que muestran de manera directa la presencia tanto de Cu⁰ como de Cu⁺ sobre la superficie de los catalizadores pre-

reducidos con H₂ a 553 K al exponerlos a la atmósfera de CO diluido a temperatura ambiente (313 K)- indican que luego de dicha pre-reducción no se logró reducir completamente el CuO a Cu⁰. Así, la detección de Cu⁺ (nanodominios Cu₂O?) en la superficie de los catalizadores impactaría –al menos en parte- sobre la determinación de las (bajas) dispersiones de cobre [D_{Cu} (%)] obtenidas mediante la reacción con N₂O presentadas en el Capítulo 2, ya que al estar todavía una parte del cobre como Cu₂O (fracción del cobre que no reaccionaría con el N₂O) se estaría estimando erróneamente el área superficial del “metal”.

Finalmente, y del conjunto de las observaciones anteriores, es posible excluir la concurrencia de la reacción de Boudouard ($2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$), al menos de manera extensiva, donde residuos de C pudieran estar bloqueando de manera significativa la adsorción de CO sobre sitios cobre. Sobre los catalizadores IW Cu/ZrO₂ reducido e IW Cu/Ga₂O₃ oxidado u oxidado/reducido, así como sobre los ternarios promovidos con galia, se observan claramente especies Cu⁺ y Cu⁰ luego del proceso de calentamiento-enfriamiento bajo CO, incluso en concentraciones equivalentes o superiores en IW Cu/Ga₂O₃ (oxidado/reducido u oxidado, respectivamente), por lo que resultaría contradictorio un “envenenamiento” de dichos sitios cobre. De esta forma, y en concordancia con lo sugerido a partir de las mediciones de la señal de C 1s por XPS se ha descartado la presencia de importantes cantidades de C superficial que pudieran alterar las interpretaciones efectuadas a partir de las bandas IR de CO quimisorbido (ver Anexo 4).

A partir de los resultados conjuntos de TPR-H₂ (Capítulo 4) y de reducción a temperatura programada con CO (presentados en este capítulo) puede aseverarse que maximizar la interacción Cu-Ga₂O₃ (con probable formación de una nanoespinela, CuGa₂O₄) dificulta la reducción del óxido de cobre o Cu²⁺. Asimismo, la presencia de las bandas IR asociadas a la adsorción del CO en sitios Cu⁺ sobre la superficie de los catalizadores -especialmente sobre los oxidados/reducidos-, aún luego de haber sido expuestos a una atmósfera reductora de 1% CO/He a 673 K, advierte de lo difícil que

es reducir el Cu_2O a Cu^0 una vez que se forma óxido cuproso, siendo esto más evidente para el caso de los catalizadores que contienen galia en su composición (primordialmente para el catalizador binario IW Cu/ Ga_2O_3 , adonde la fracción superficial de sitios Cu^+ es mucho mayor que en el catalizador IW Cu/ ZrO_2).

En relación con la reducibilidad del CuO soportado, tanto sobre circonia (como soporte o promotor: CuO/ $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2/\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, CuO/ $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$, CuO/ ZnO/ZrO_2 , CuO/ $\text{ZnO}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, CuO/ ZrO_2) como sobre alúmina (CuO/ $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2/\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) o galia (Cu- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$), varios autores han comunicado que la presencia de cualquiera de estos óxidos estabilizaría al cobre como Cu_2O [19,61,62,64,67-73]. Al respecto, Samson et al. relacionaron la estabilización del cobre como Cu^+ (Cu_2O) con la presencia de vacancias de oxígeno sobre la superficie de catalizadores binarios Cu/ ZrO_2 en las cercanías de los cristalitas metálicos [71]. Por ende, esto podría explicar el hecho de que se aprecie siempre cierta cantidad de cobre como Cu^+ (Cu_2O) en todos nuestros catalizadores pre-reducidos en H_2 . No obstante lo dicho, conviene reiterar que al comparar los resultados del presente trabajo sobre los catalizadores IW Cu/ Ga_2O_3 e IW Cu/ ZrO_2 se puede concluir que frente al ZrO_2 el soporte/promotor Ga_2O_3 estabiliza primordialmente al cobre como Cu^+ .

Importa destacar también, y finalmente, que al evaluar la reducción isotérmica de CuO y Cu_2O masivos bajo un flujo de 5% CO/He (20 ml/min, $P_{\text{CO}} = 38$ Torr) entre 453-523 K mediante las técnicas TPR y difracción de rayos-X con resolución temporal, el grupo de J. A. Rodríguez halló que a diferencia del CuO (el cual podía reducirse completamente a Cu^0 en un período razonable de tiempo) el Cu_2O no podía reducirse completamente a Cu^0 , permaneciendo una parte del mismo como tal aún con el incremento de la temperatura [74]. Por ende, esto advierte que bajo iguales condiciones experimentales el Cu_2O es más difícil de reducir que el CuO. Complementariamente, Pike et al. evaluaron la reducción de partículas nanocristalinas de CuO con una mezcla gaseosa de 5% CO/He, mediante la técnica de difracción de

rayos-X con resolución temporal, encontrando que si la reducción se realizaba bajo una rampa de 7 K/min (rampa similar a la aquí empleada, $\beta = 8$ K/min) la reducción de las partículas ocurría mediante un mecanismo de pasos sucesivos, es decir $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^0$ [75].

Al parecer, entonces, todos estos antecedentes acerca de la reducibilidad del CuO y/o la estabilización aportada por la circonia y –principalmente- por la galia al estado de oxidación monovalente (propio del Cu_2O), podría explicar que siempre se observe sobre la superficie de los catalizadores aquí presentados una fracción del cobre como catión Cu^+ , aún luego de haber sido expuestos a una atmósfera reductora de 1% CO/He a 673 K, ya que una vez que se forma Cu_2O (bien que en nano-dominios y/o decorando partículas de Cu^0) sería difícil de reducir por completo al estado metálico, sobre todo si el mismo se haya estabilizado por el soporte y/o promotor.

5.3.2.1.2 Comportamiento redox de la función metálica

En forma complementaria al estudio analizado más arriba se evaluó el comportamiento redox de la cupla Cu^+/Cu^0 , procurando ponderar los posibles cambios en las proporciones relativas de las especies de cobre presentes en la superficie de los catalizadores IW Cu/ZrO₂ e IW Cu/Ga₂O₃ prereducidos con hidrógeno al exponerlos a CO en presencia de dióxido de carbono. Para esto, se mantuvo constante la presión parcial de CO previamente utilizada en la mezcla 1% CO/He (7 Torr), de manera de evaluar únicamente el impacto de introducir CO₂ en la celda. En particular, se eligieron estos catalizadores por ser los más representativos –en tanto más disímiles- de los estudios IR recién presentados, para así contribuir a evaluar más acabadamente el alcance de la interacción Cu-Ga₂O₃ sobre las características fisicoquímicas de los catalizadores y (eventualmente) sobre su desempeño en la reacción estudiada en esta tesis.

La Figura 20 muestra la evolución de los espectros IR del catalizador IW Cu/ZrO₂ en la región de los 2250-2000 cm⁻¹ al exponerlo a mezclas gaseosas de CO/CO₂/He

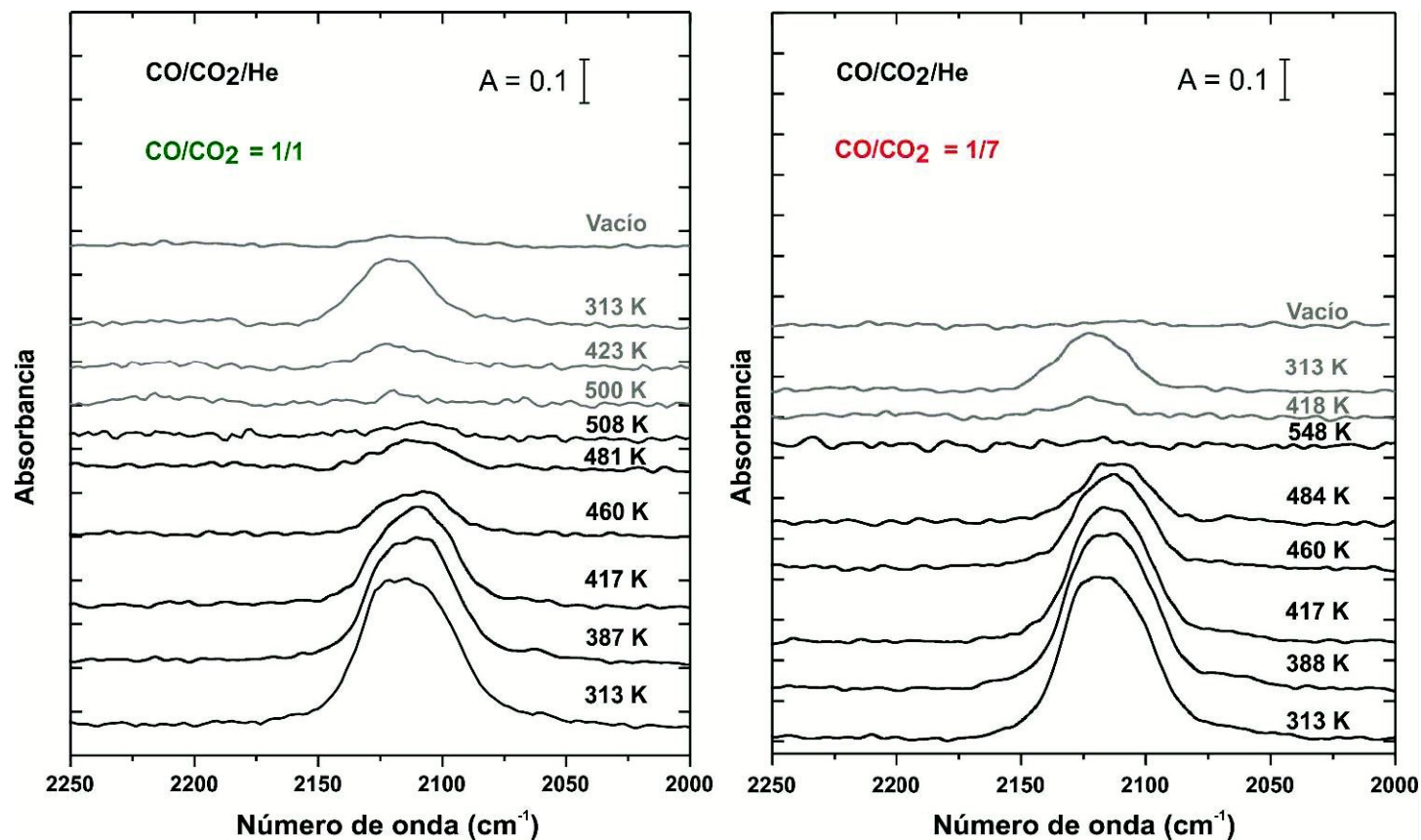


Figura 20: Espectros IR de CO adsorbido en sitios cobre (Cu^+ y Cu^0) sobre el catalizador IW Cu/ZrO₂ al exponerlo a mezclas CO/CO₂/He con relaciones CO/CO₂ de **1/1** (7 Torr c/u) y **1/7** (7 Torr CO y 49 Torr CO₂) desde 313 K hasta 673 K (5 min) (trazas negras), seguido de enfriamiento bajo flujo hasta 313 K (trazas grises).

Pre-tratamiento del catalizador: 10% O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

con relaciones CO/CO₂: 1/1 y 1/7 (relación empleada al evaluar la síntesis de metanol) desde 313 K hasta 673 K y enfriando luego nuevamente hasta 313 K. Se incluyen también los espectros adquiridos después de evacuar la celda por 15 min. Claramente, la interacción del CO con la superficie del catalizador aún en presencia de CO₂ en la mezcla gaseosa produjo la evolución de las bandas infrarrojas asignadas a la adsorción lineal del CO sobre los sitios Cu⁰ y Cu⁺. Sin embargo, en presencia de CO₂ se observó una mayor proporción de especies Cu⁺ frente a Cu⁰ (ver Figura 21). Esta estabilización de las especies superficiales de cobre como Cu⁺ originada por la presencia de CO₂ resulta realmente notoria al comparar la evolución térmica de las intensidades integradas correspondientes a la adsorción del CO en presencia y ausencia de CO₂ en la corriente (ver Figura 22). Tan así es que ya a 313 K se observa una fracción superficial de Cu⁺ 5 veces mayor sobre la superficie del catalizador IW Cu/ZrO₂ al estar presente el CO₂ en la corriente respecto del valor obtenido en ausencia del mismo (~ 50 % para las relaciones CO/CO₂: 1/1 y 1/7 vs. 10 % para la relación CO/CO₂: 1/0, ver Tablas 5 y 6).

El efecto del dióxido de carbono sobre el estado de oxidación del cobre fue particularmente notable en los espectros adquiridos durante la etapa de enfriamiento, ya que en ausencia de CO₂ se hallan presentes tanto Cu⁺ como Cu⁰ (35 y 65%, respectivamente) mientras que en presencia de dióxido de carbono se detectaron únicamente especies Cu⁺ al recuperarse la señal al enfriar (ver Figuras 21 y 22) y en cantidades al menos 3 veces superiores. Esto revela de manera explícita que la presencia simultánea de CO₂ y CO en la corriente gaseosa alteró el estado de oxidación de las partículas de cobre en el catalizador IW Cu/ZrO₂ produciendo un cambio en la composición de la cupla redox Cu⁺/Cu⁰ incrementándose considerablemente la fracción superficial de Cu⁺.

Con el calentamiento desde temperatura ambiente, la presencia de CO₂ produjo un aumento adicional de los sitios Cu⁺ existentes a 313 K, a expensa de los sitios Cu⁰, lo que indica una fácil interconversión entre los estados de oxidación del metal aún

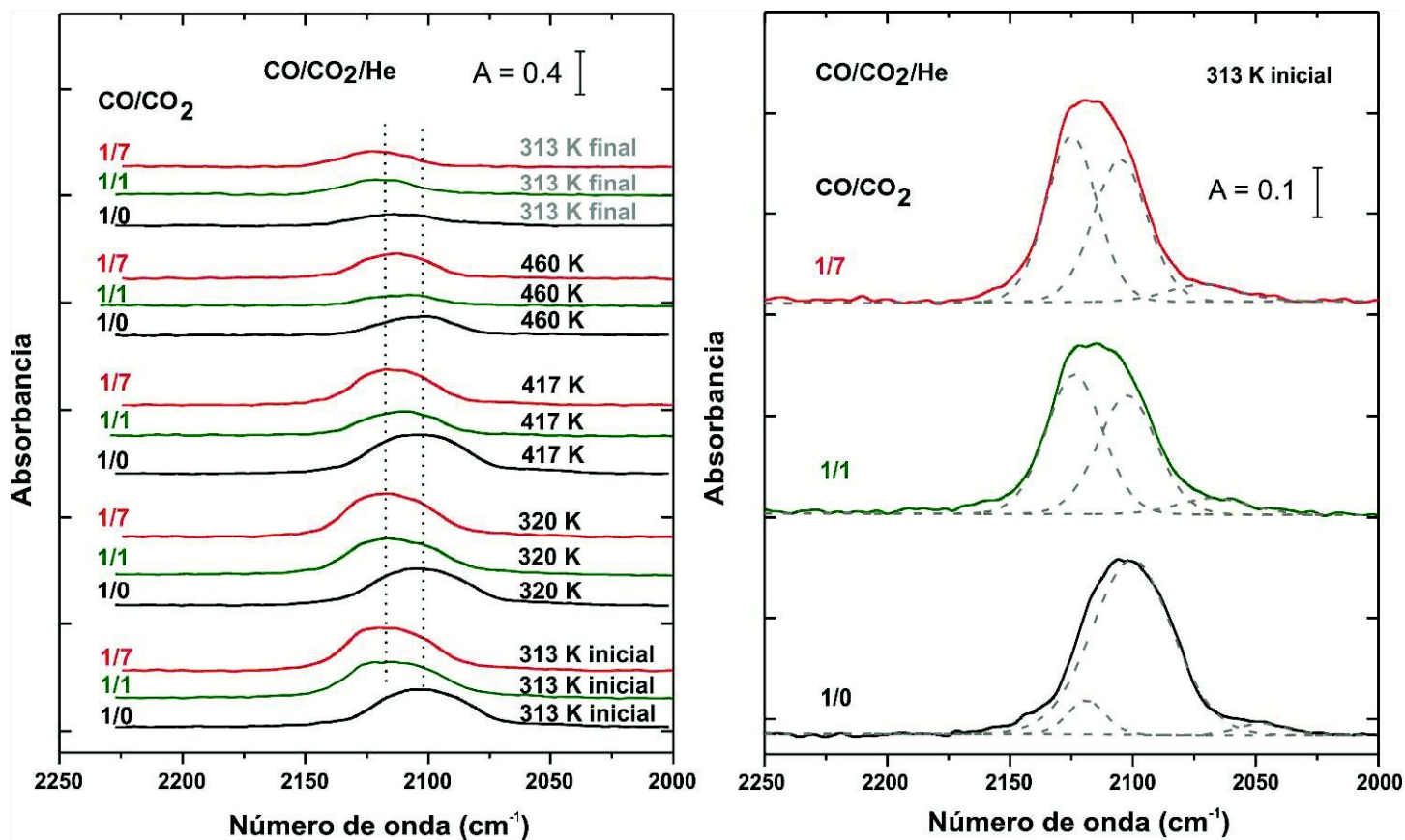


Figura 21: Espectros IR de CO adsorbido en sitios cobre (Cu^+ y Cu^0) sobre el catalizador IW Cu/ZrO_2 al exponerlo a mezclas $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{He}$ con relaciones CO/CO_2 de: (a) **1/0** (7 Torr CO), (b) **1/1** (7 Torr c/u) y (c) **1/7** (7 Torr CO y 49 Torr CO_2) desde 313 K hasta 673 K (5 min), seguido de enfriamiento bajo flujo hasta 313 K. Los espectros resueltos corresponden a los adquiridos a 313 K después del pre-tratamiento, antes de calentar.

Pre-tratamiento del catalizador: 10% O_2/He a 673 K (5 min) seguido de H_2 puro a 553 K (30 min).

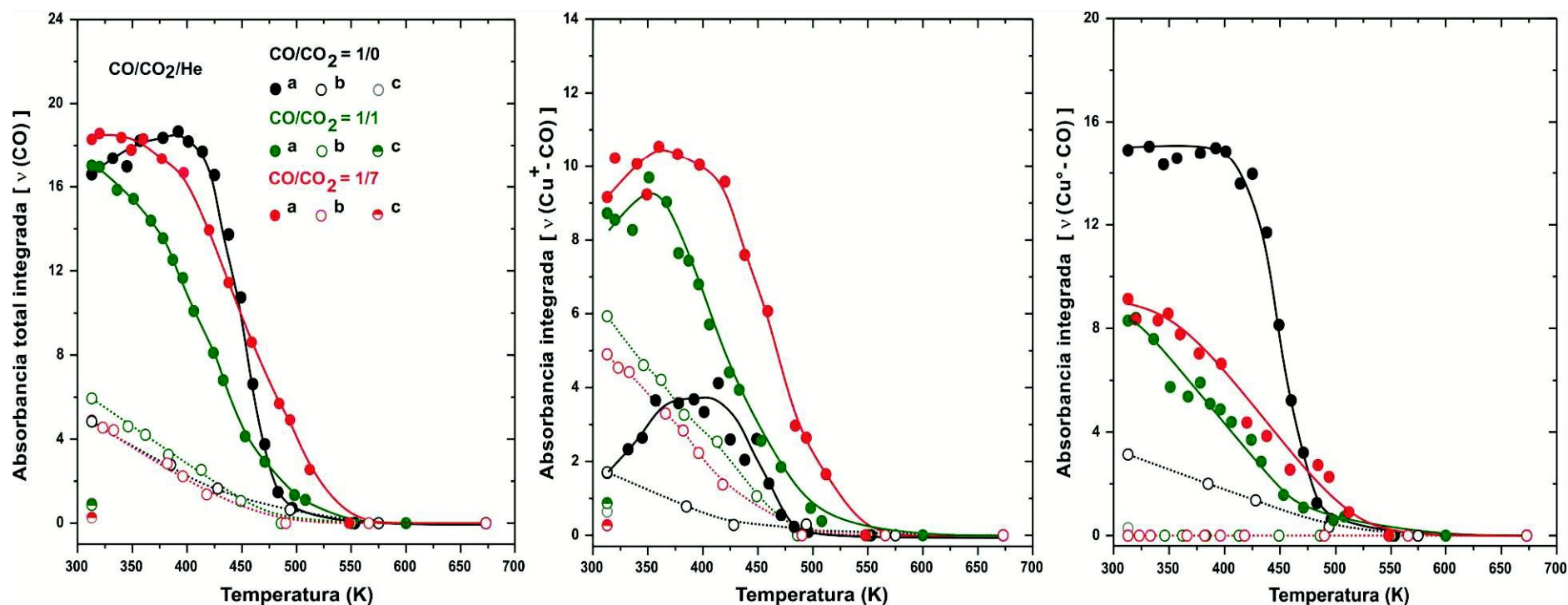


Figura 22: Evolución térmica de la absorbancia integrada de las bandas $\nu(\text{CO})$ en sitios cobre (Cu^+ y Cu^0) sobre el catalizador IW Cu/ZrO₂ al exponerlo a mezclas CO/CO₂/He con relaciones CO/CO₂ de: (a) **1/0** (7 Torr CO), (b) **1/1** (7 Torr c/u) y (c) **1/7** (7 Torr CO y 49 Torr CO₂) desde 313 K hasta 673 K (5 min) (círculos llenos), seguido de enfriamiento bajo flujo hasta 313 K (círculos vacíos).

Valores para los espectros adquiridos (a) durante la rampa de calentamiento, (b) durante la rampa de enfriamiento y (c) bajo vacío.

Pre-tratamiento del catalizador: 10% O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

Tabla 6: Fracciones superficiales estimadas de Cu⁺ sobre los catalizadores binarios pre-reducidos*

Catalizador	Relación molar CO/CO ₂	Absorbancia total integrada [ν(CO)] ^a		Cu ⁺ /(Cu ⁺ + Cu ⁰) (%) ^a	
		Inicial	Final	Inicial	Final
IW Cu/ZrO ₂	1/1	17.0	5.9	51	100
			0.9 ^b		100 ^b
	1/7	18.3	4.9	50	100
			0.3 ^b		100 ^b
IW Cu/Ga ₂ O ₃	1/7	15.6	13.0	51	56
			3.3 ^b		71 ^b

* Pre-tratamiento de los catalizadores: 10% O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

^a Valores obtenidos de los espectros IR adquiridos a 313 K antes de calentar hasta 673 K (inicial) y luego de enfriar hasta 313 K (final) bajo flujo de las mezclas gaseosas CO/CO₂/He con relaciones CO/CO₂ de 1/1 (7 Torr c/u) y 1/7 (7 Torr CO y 49 Torr CO₂).

^b Valores obtenidos de los espectros IR adquiridos luego de evacuar a 313 K.

por debajo de los 400 K. El decrecimiento de los sitios Cu^0 a 313 K luego del ciclo de calentamiento/enfriamiento, en comparación con los detectados en ausencia de CO_2 , sugiere una oxidación parcial del cobre a Cu^{2+} bajo la presencia de CO_2 (recordar que no se produce quimisorción de CO sobre Cu^{2+} a estas temperaturas). Esta última hipótesis podría verificarse mediante XPS, aspecto que queda propuesto para actividades futuras. Es destacable, no obstante que aún a $T > 500$ K se observaron señales $\nu(\text{CO})$ bajo la corriente gaseosa CO/CO_2 : 1/7, todas ellas asociadas a Cu^+ (ver Figura 22). Así, el hecho de que la absorbancia total integrada de la señal se preserve hasta una mayor temperatura –a diferencia de cuando no se halla presente el dióxido de carbono en la corriente- permite asociar la superior estabilidad de las especies de Cu^+ respecto de Cu^0 con la potencialidad de estos dominios de Cu_2O para prevenir la sinterización de los cristalitas metálicos en condiciones de proceso.

Por su parte, el catalizador IW $\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ también presentó la evolución de las bandas IR asociadas a la adsorción lineal del CO sobre los sitios Cu^0 y Cu^+ al exponerlo a la corriente gaseosa de $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{He}$ (se estudió la relación CO/CO_2 : 1/7 solamente). Sin embargo, en contraposición al IW Cu/ZrO_2 , no se evidenció una modificación sustantiva de los valores de las fracciones superficiales de Cu^+ y Cu^0 con la adición del CO_2 en la corriente gaseosa (ver Figuras 23 y 24 y Tablas 5 y 6). Por ende, estos resultados sugieren que la fuerte interacción $\text{Cu}-\text{Ga}_2\text{O}_3$ (espinela CuGa_2O_4) no solo dificulta la reducción de los dominios CuO a Cu^0 –según lo postulado previamente- sino que también impide la re-oxidación de las partículas o sitios metálicos a Cu_2O , al mantenerse prácticamente similares las fracciones superficiales de los sitios Cu^+ y Cu^0 a lo largo de los experimentos en presencia o ausencia de CO_2 .

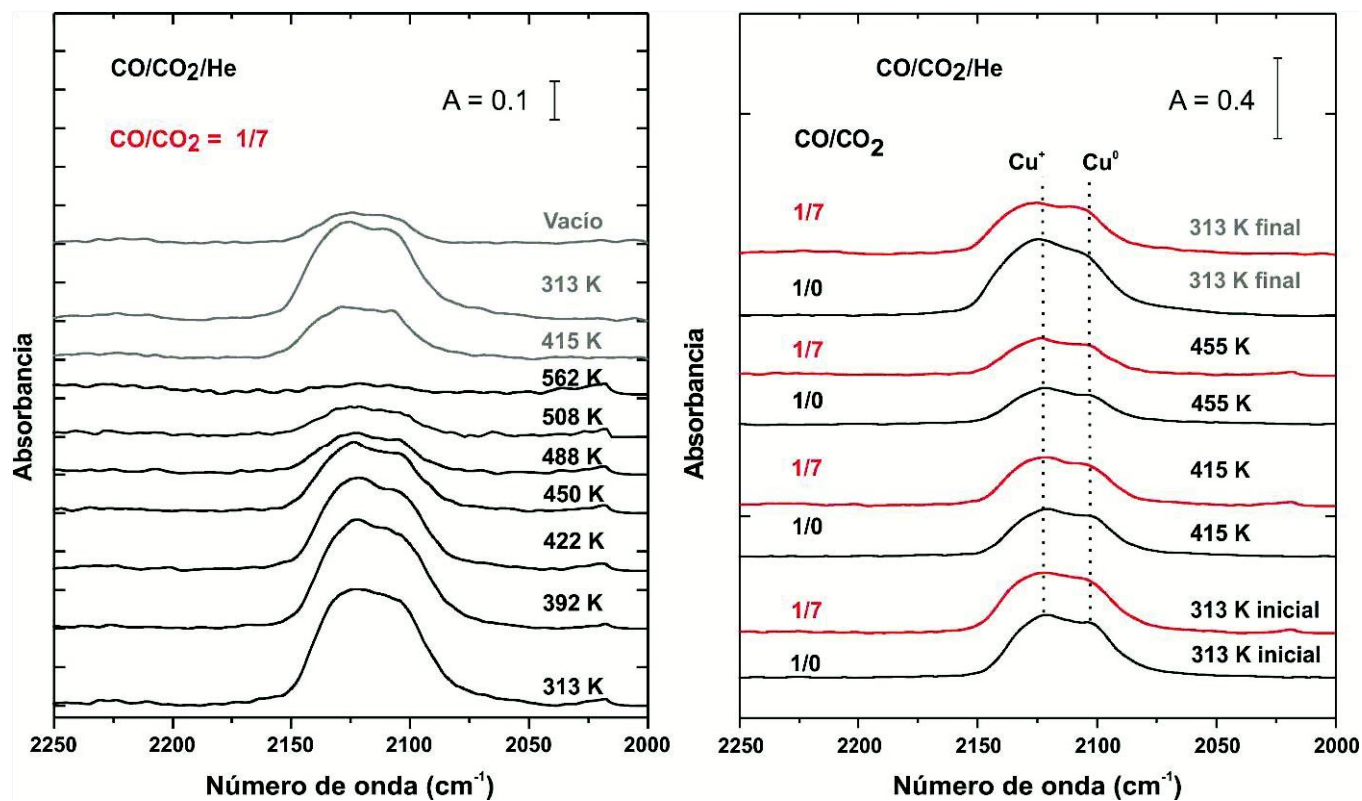


Figura 23: Espectros IR de CO adsorbido en sitios cobre (Cu^+ y Cu^0) sobre el catalizador IW Cu/Ga₂O₃ al exponerlo a una mezcla CO/CO₂/He con relación CO/CO₂ de **1/7** (7 Torr CO y 49 Torr CO₂) desde 313 K hasta 673 K (5 min) (trazas negras), seguido de enfriamiento bajo flujo hasta 313 K (trazas grises).

A efectos comparativos se muestran también en el panel derecho los resultados correspondientes a la exposición del catalizador a un flujo de 1% CO/He (relación CO/CO₂: **1/0**, 7 Torr CO).

Pre-tratamiento del catalizador: 10% O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

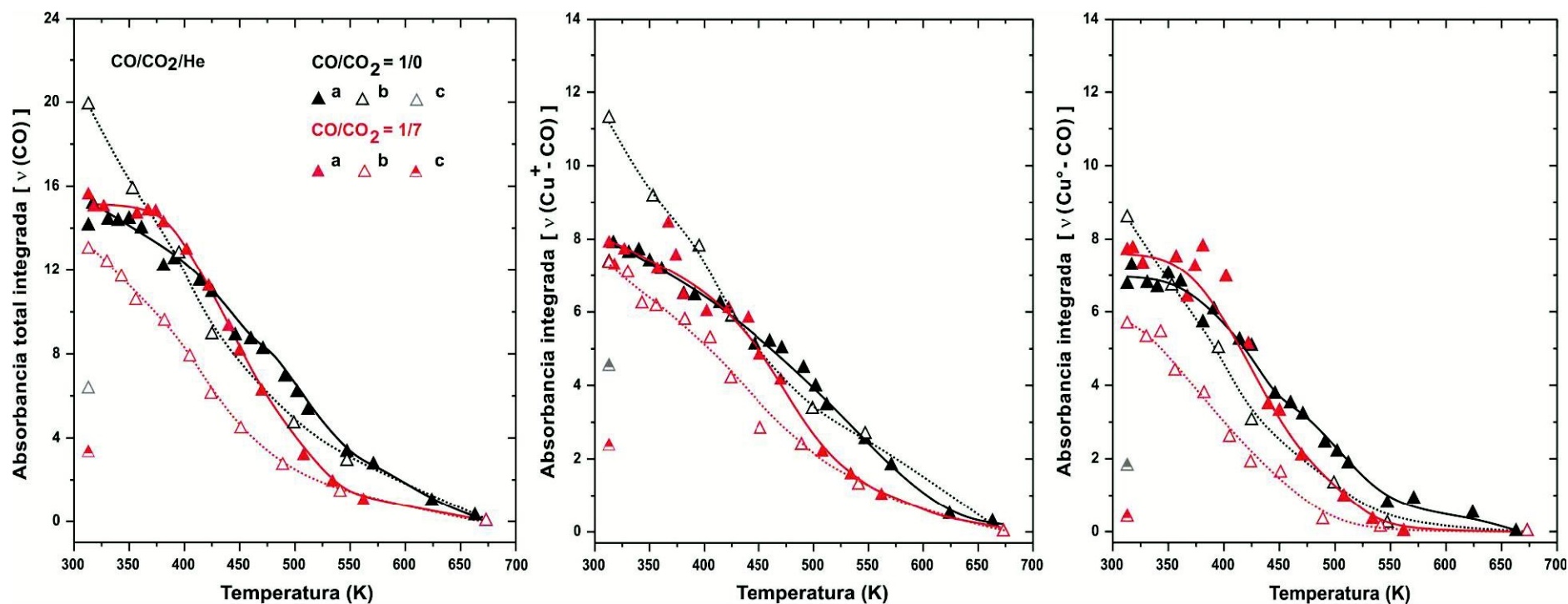


Figura 24: Evolución térmica de la absorbancia integrada de las bandas $\nu(\text{CO})$ en sitios cobre (Cu^+ y Cu^0) sobre el catalizador IW Cu/Ga₂O₃ al exponerlo a mezclas CO/CO₂/He con relaciones CO/CO₂ de: (a) **1/0** (7 Torr CO) y (b) **1/7** (7 Torr CO y 49 Torr CO₂) desde 313 K hasta 673 K (5 min) (triángulos llenos), seguido de enfriamiento bajo flujo hasta 313 K (triángulos vacíos). Valores para los espectros adquiridos (a) durante la rampa de calentamiento, (b) durante la rampa de enfriamiento y (c) bajo vacío.

Pre-tratamiento del catalizador: 10% O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

Según se indicara en la sección Experimental (inciso 5.2.2), se expusieron también los catalizadores binarios IW Cu/ZrO₂ e IW Cu/Ga₂O₃ y el ternario 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ al flujo de mezclas de CO/CO₂ sin diluir, con las relaciones molares CO/CO₂ antes empleadas, es decir 1/1 (380 Torr de cada gas) y 1/7 (95 y 665 Torr de CO y CO₂, respectivamente) y al mismo ciclo de calentamiento/enfriamiento. Luego del enfriamiento y evacuación a 313 K, únicamente se detectaron señales asociadas a CO quimisorbido sobre la superficie del catalizador IW Cu/Ga₂O₃, para ambas relaciones CO/CO₂ empleadas, correspondientes al estiramiento C-O del CO quimisorbido linealmente sobre los sitios Cu⁰: [(211), (311) y (755)] a ~ 2104 cm⁻¹ y [(111), (100), (110)] a ~ 2072 cm⁻¹, y Cu⁺ (2128 cm⁻¹) (ver Figura 25). Esto reforzaría lo anteriormente postulado al evaluar las propiedades redox de las partículas de cobre empleando mezclas de CO/CO₂ diluidas en He: que la fuerte interacción Cu-Ga₂O₃ (espinela CuGa₂O₄) no solo impediría la sinterización del cobre y dificultaría la reducción de las partículas CuO a Cu⁰ sino que también impediría la re-oxidación completa –al menos en parte- de las partículas Cu⁰ y/o Cu⁺ a Cu²⁺, lo cual parece haber ocurrido en los otros dos catalizadores al exponerlos a las mayores presiones de dióxido de carbono (es decir 380 y 665 Torr en lugar de 7 o 49 Torr como en los experimentos anteriores).

Es oportuno puntualizar que luego de la exposición al flujo de las mezclas de CO/CO₂ sin diluir el catalizador IW Cu/Ga₂O₃ presentó un incremento de la fracción de Cu⁺ respecto del valor observado con la mezcla CO/CO₂/He diluida (ver Tablas 6 y 7). Nuevamente, esto parece estar en concordancia con la mayor estabilidad catalítica en la síntesis del catalizador IW Cu/Ga₂O₃ versus el IW Cu/ZrO₂ ya que -conforme sea el tipo de soporte empleado- la cupla redox Cu⁺/Cu⁰ varía apreciablemente con la composición de la fase gas sobrepuesta.

Por su parte, la nueva banda observada a 2214 cm⁻¹ se asociaría a la interacción del CO con sitios coordinativamente insaturados Ga³⁺ fuertemente ácidos en los

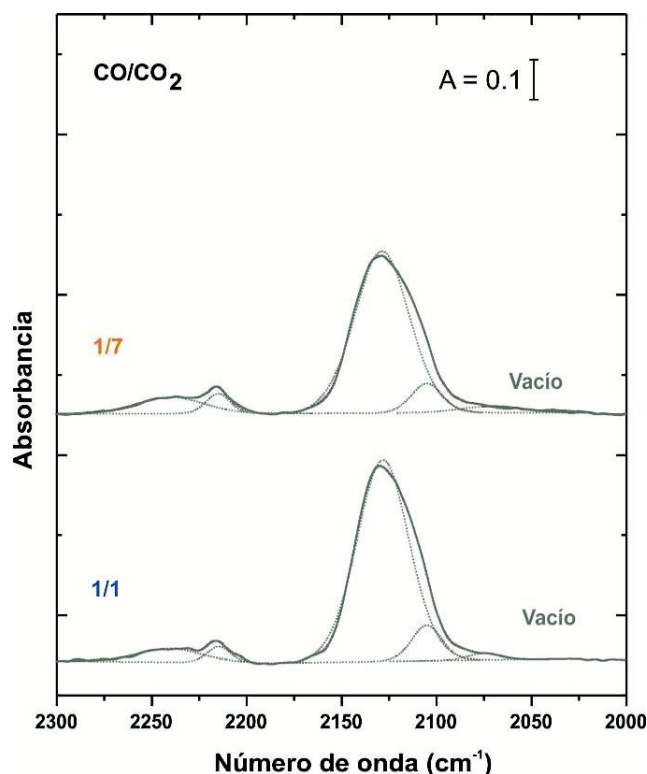


Figura 25: Espectros IR del CO adsorbido sobre sitios cobre en el catalizador IW Cu/Ga₂O₃, adquiridos a 313 K bajo vacío luego de exponerlo a mezclas de CO/CO₂ sin diluir, con relaciones CO/CO₂ de 1/1 (380 Torr c/u) y 1/7 (95 Torr de CO y 665 Torr CO₂), hasta 673 K (5 min), seguido de enfriamiento hasta 313 K bajo flujo de la mezcla y evacuación por 15 min a esta temperatura. Pre-tratamiento de catalizador: 10% O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

Tabla 7: Fracciones superficiales estimadas de Cu⁺ sobre el catalizador IW Cu/Ga₂O₃ oxidado/reducido*

Catalizador	Relación molar CO/CO ₂	Absorbancia total integrada [v(CO)] ^a	Cu ⁺ /(Cu ⁺ + Cu ⁰) (%) ^a
IW Cu/Ga ₂ O ₃	1/1	19.8	89
	1/7	17.0	87

* Pre-tratamiento del catalizador: 10 % O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

^a Valores obtenidos desde los espectros IR adquiridos a 313 K bajo vacío, luego de calentar hasta 673 K y enfriar nuevamente hasta 313 K bajo flujo de las mezclas gaseosas CO/CO₂ (sin diluir), con relaciones CO/CO₂ de 1/1 (380 Torr c/u) y 1/7 (95 Torr de CO y 665 Torr CO₂).

bordes y esquinas de cristalitas pequeñas de galia, ya que estas especies se espera presenten una banda centrada a 2225 cm^{-1} . Mientras que, la pequeña banda a 2240 cm^{-1} podría relacionarse al modo de estiramiento de aductos $\text{Ga}^{3+}\dots\text{CO}$ formados en iones Ga^{3+} tetraédricos bulk o -más probablemente- a modos de estiramiento C-O de los aductos $\text{OH}\dots\text{CO}$ [76-78].

Finalmente, aparece como esencial considerar al menos la influencia de la exposición a CO/CO_2 bajo diferentes condiciones experimentales tanto de relación molar entre estos reactivos como de la presión parcial de los mismos, si se procura establecer correlaciones entre composición superficial y desempeño catalítico.

Por ejemplo, Liu et al. [79] evaluaron la especiación *in situ* de cobre soportado sobre ZrO_2 mediante la técnica EXAFS y encontraron que alrededor del 76 % de las especies Cu^0 formadas al pre-reducir el catalizador con hidrógeno (573 K) eran oxidadas a Cu^+ (27 %) y Cu^{2+} (49 %) durante el proceso de hidrogenación de CO_2 a metanol ($\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4$; 673 K).

Recientemente, Fornero et al. correlacionaron las diferencias observadas en los desempeños catalíticos de los catalizadores IE Cu/ZrO_2 , IE $\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ y $3.8\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu}/\text{ZrO}_2$ en la síntesis de metanol (en particular en lo referente a la estabilidad de los mismos –ver resultados Capítulo 3-) con la capacidad de la función metálica de suministrar hidrógeno, empleando estudios isotópicos en estado transitorio en un microrreactor batch [80]. En dicho trabajo los autores mostraron que bajo condiciones de reacción típicas del proceso de síntesis el suministro de hidrógeno atómico en los catalizadores era suficiente para asegurar la síntesis de metanol desde CO_2 (y CO) [80]. Es decir que tanto la disociación de H_2 sobre la función metálica como las reacciones de spillover o la difusión superficial del H no serían etapas limitantes en la síntesis y -por ende- no serían las responsables de las diferencias catalíticas observadas. No obstante,

se debe considerar que dicha evaluación de la capacidad de suministrar hidrógeno de los catalizadores se llevó a cabo sobre catalizadores reducidos *in situ* con hidrógeno puro antes de su exposición a la mezcla reaccionante (i.e., 'frescos') y que -por tanto- la superficie de los catalizadores no había estado expuesta a CO₂. Conforme a los resultados experimentales de FTIR recién presentados, el dióxido de carbono es capaz de producir una re-oxidación del Cu⁰ a Cu⁺-y posiblemente a Cu²⁺ (no se puede confirmar esto último sin una medida, por ejemplo por XPS)- sobre el catalizador IW Cu/ZrO₂, en oposición a lo observado sobre IW Cu/Ga₂O₃ donde las fracciones superficiales de la cupla redox Cu⁺/Cu⁰ no sufren modificaciones sin importar si está o no presente el CO₂ (ver Tablas 5 y 6). Estos resultados claramente indican el alto impacto que puede tener la presencia de CO₂ en la mezcla reaccionante sobre la cupla redox Cu⁺/Cu⁰ dependiendo del tipo de soporte empleado, y por consiguiente podría explicar la menor estabilidad catalítica a lo largo del tiempo de reacción del catalizador Cu/ZrO₂ vs. Cu/Ga₂O₃, ya que al reoxidarse progresivamente el cobre, la capacidad del primer catalizador para suministrar hidrógeno podría entonces no ser ya suficiente como para asegurar el mantenimiento de la actividad inicial a metanol.

5.3.2.2 Evaluación de la adsorción de H₂ sobre Ga₂O₃

Según se mencionara en el inciso 5.2.2, también se evaluó la adsorción de hidrógeno molecular sobre los sitios galio en los catalizadores de cobre soportado.

En particular, la adsorción de hidrógeno molecular sobre los polimorfos de galia (α , β y γ) fue estudiada por espectroscopia infrarroja por Collins et al. [81,82]. En estos estudios se observó que durante la adsorción de H₂ a 760 Torr evolucionaban dos señales infrarrojas solapadas de diferentes intensidades, a 2003 y 1980 cm⁻¹, por encima de los 500 K. Dichas bandas fueron asignadas a las frecuencias de estiramiento del H enlazado a cationes Ga³⁺ coordinativamente insaturados (*cus*-Ga) con diferentes entornos

geométricos: coordinación tetraédrica (Ga^{IV}) y octaédrica (Ga^{VI}), respectivamente, dependiendo el porcentaje de los sitios de cada coordinación del tipo de polimorfo en el que se hallaba cristalizado el óxido de galio (ver Tabla 8) [81]. Se encontró además que independientemente del entorno geométrico de los iones Ga^{3+} existía una relación lineal entre las intensidades integradas de las bandas infrarrojas de las señales $\nu(\text{Ga-H})$ con las áreas BET de los polimorfos de Ga_2O_3 estudiados [81].

Tabla 8: Fracción de sitios superficiales galio en coordinación tetraédrica Ga^{IV} y octaédrica Ga^{VI} en diferentes polimorfos de óxido de galio [81].

Muestra	Ga^{IV}	Ga^{VI}
	Superficie ^a	Superficie ^a
α - Ga_2O_3	9	91
γ - Ga_2O_3	27	73
β - Ga_2O_3	46	54

^a Porcentajes de sitios Ga^{3+} superficiales calculados mediante la absorbancia total integrada de las señales a 2003 y 1980 cm^{-1} .

Collins et al. propusieron que el H_2 se puede quimisorber disociativamente sobre los *cus*-Ga de cualquier polimorfo de galia masiva ('bulk') mediante dos mecanismos [81]: i) disociación homolítica, a temperaturas superiores a los 450 K ($2 \text{ cus-Ga} + \text{H}_2 \leftrightarrow 2 \text{ Ga-H}$; $\Delta\text{H} = 155 \text{ kJ mol}^{-1}$), y ii) disociación heterolítica ($\text{Ga-O-Ga} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Ga-H} + \text{Ga-OH}$ y/o Ga-OH-GaH ; $\Delta\text{H} = - 77 \text{ kJ mol}^{-1}$), siendo este último mecanismo importante en la hidrogenación del CO_2 a metanol sobre el catalizador $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, al formarse especies $\text{Ga}^{\delta+}\text{-H}$ y Ga-OH ($\delta < 2$) sobre el óxido de galio reducido (Ga_2O_x) [83]. Los autores encontraron que, sin importar si los catalizadores incluían o no Pd soportado, la formación de las especies $\text{Ga}^{\delta+}\text{-H}$ sobre los materiales pre-reducidos en contacto con H_2 comenzaba a $\sim 473 \text{ K}$ y se incrementaba con la temperatura, hasta alcanzar una meseta alrededor de los 653 K.

La Figura 26 muestra la evolución de la banda IR de estiramiento Ga-H en función de la temperatura de adsorción de H₂ sobre los catalizadores de cobre soportado seleccionados y γ -Ga₂O₃ como material de referencia. Las bandas IR de las especies Ga-H evolucionaron por encima de los 500 K, en concordancia con lo hallado por Collins et al. [81,82], aumentando la intensidad de las mismas con el incremento de la temperatura y el tiempo de exposición a 553 K.

A modo de ejemplo en la Figura 27 se muestran algunos espectros deconvolucionados (760 Torr H₂, 553 K, 30 min). Claramente, tanto el soporte γ -Ga₂O₃ como el catalizador IW Cu/Ga₂O₃ presentaron dos señales infrarrojas solapadas a 1974 y 2012 cm⁻¹, asignadas a los cationes Ga³⁺ en arreglo octaédrico (sitios Ga^{VI}) y tetraédrico (sitios Ga^{IV}) respectivamente, presentando una mayor proporción del primero (83 %), conforme a lo reportado por Collins et al. [81] para γ -Ga₂O₃.

Los espectros de los catalizadores ternarios también evidenciaron la presencia de ambas señales infrarrojas a 1976 y 2000 cm⁻¹, aunque sobre estos la proporción de la señal correspondiente a los sitios tetraédricos (sitios Ga^{IV}) fue de un 30%, es decir ~ 2 veces superior a la observada en el soporte γ -Ga₂O₃ y el catalizador IW Cu/Ga₂O₃. Esto indica un incremento de los cationes Ga³⁺ en coordinación tetraédrica en el Ga₂O₃ soportado sobre la circonia respecto del IW Cu/Ga₂O₃, lo que sería consistente con la mayor dispersión de la galia sobre los primeros, sin importar el orden de adición de los diferentes componentes (Ga₂O₃ y Cu) o el tratamiento térmico realizado a los catalizadores luego del intercambio iónico del cobre (ver Figura 26).

Ahora bien, si se comparan los valores de las intensidades de las absorbancias totales integradas de las señales ν (Ga-H) del soporte puro Ga₂O₃ y el catalizador binario IW Cu/Ga₂O₃ a 553 K (30 min) (ver Tabla 9), se puede concluir que dichas intensidades dependen no solo del valor de S_{BET} de las muestras sino también de la función metálica

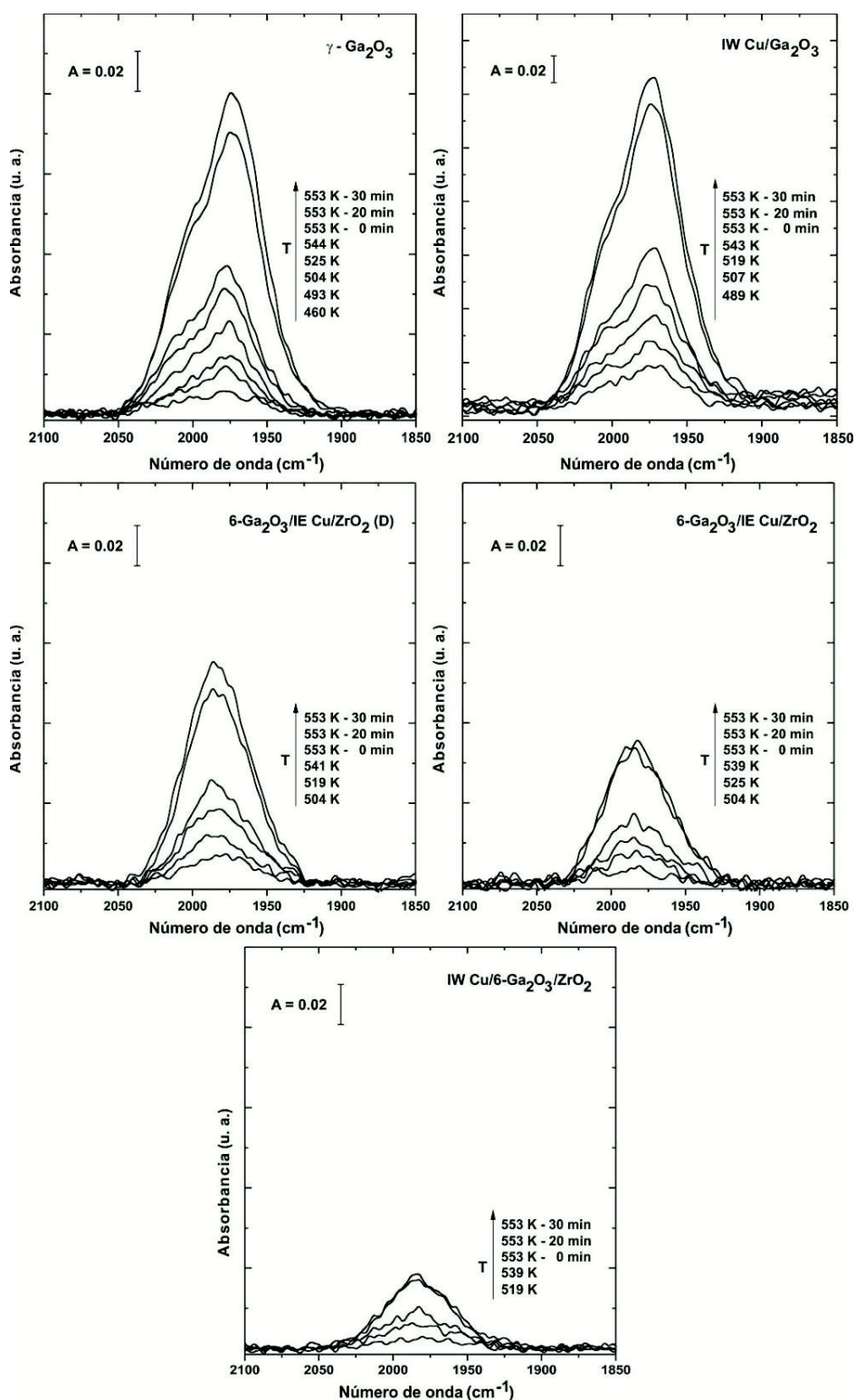


Figura 26: Evolución de la banda de estiramiento Ga^{δ+}-H durante la exposición a H₂ puro hasta 553 K en los catalizadores indicados.

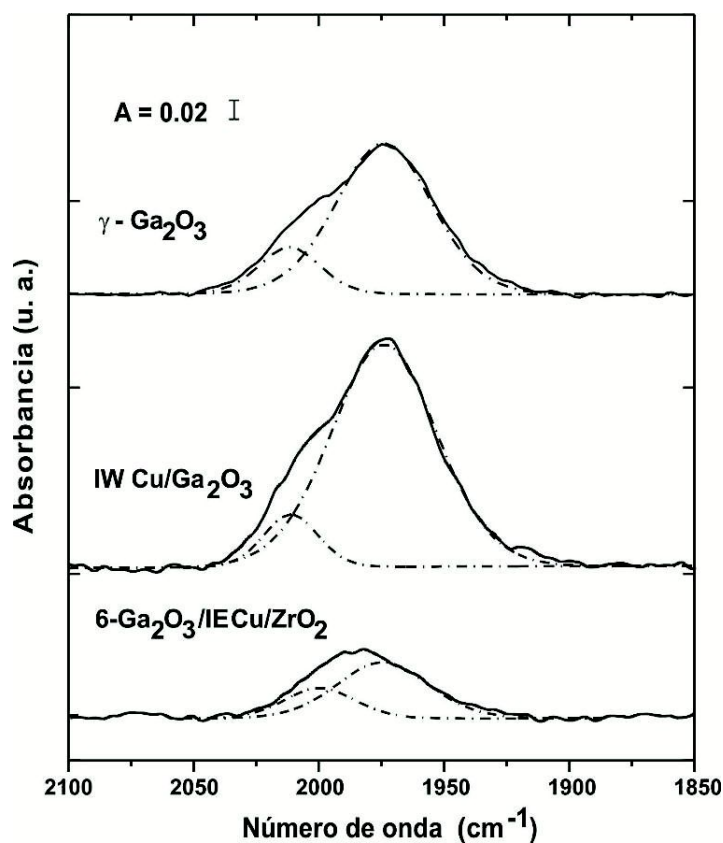


Figura 27: Espectro resuelto de la banda de estiramiento $\text{Ga}^{\delta+}\text{-H}$ a 553 K (30 min).

Tabla 9: Intensidades integradas de las señales $\nu(\text{Ga-H})$ correspondientes a la adsorción H_2 sobre los catalizadores y el soporte Ga_2O_3 ($T = 553 \text{ K}$, 30 min).

Muestra	Intensidad integrada $\nu\text{Ga-H}$ ($I_{\text{Ga-H}}$)	S_{BET} (m^2/g)	$I_{\text{Ga-H}}/S_{\text{BET}}$
Ga_2O_3	9.7	90	0.11
IW Cu/ Ga_2O_3	14.8	71	0.21
IW Cu/6- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	2.4	3	0.80
6- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu}/\text{ZrO}_2$	4.2	8	0.52
6- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu}/\text{ZrO}_2$ (D)	6.8	11	0.62

'cobre', puesto que para el soporte puro ($S_{\text{BET}} = 90 \text{ m}^2/\text{g}$) la intensidad integrada total es casi 2 veces menor que en el catalizador binario ($S_{\text{BET}} = 71 \text{ m}^2/\text{g}$). Este resultado sugiere la posibilidad de que esté ocurriendo un spillover de hidrógeno desde el cobre hacia la superficie del óxido de galio, tal vez como consecuencia de la fuerte interacción $\text{Cu-Ga}_2\text{O}_3$ previamente postulada, incrementándose así la formación de las especies Ga-H sobre la superficie del catalizador.

Por su parte, los mayores valores de absorbancia de la señal $\nu(\text{Ga-H})$ en los catalizadores ternarios respecto del catalizador binario (en particular al normalizarlos por S_{BET} , como se muestra en la última columna de la Tabla 9) quizá se deban –al menos en parte- a las menores temperaturas de reducción del CuO halladas en los perfiles de TPR- H_2 de los catalizadores ternarios, lo que permitiría que el hidrógeno se disocie sobre el Cu^0 y sufra posteriormente spillover hacia el Ga_2O_3 , incrementándose así la formación de las especies Ga-H.

Particularmente, el valor singularmente alto de la absorbancia total integrada de la señal $\nu(\text{Ga-H})$ en el catalizador ternario IW $\text{Cu}/6\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ($I_{\text{Ga-H}}/S_{\text{BET}} = 0.80$) respecto de los demás podría relacionarse con los resultados de XPS del capítulo anterior, es decir con los mayores valores encontrados de la fracción atómica superficial $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ga}+\text{Zr})$ debido a la baja S_{BET} del mismo, que conllevaría a que el cobre se encuentre más accesible sobre la superficie externa de las partículas de este catalizador para disociar el hidrógeno. El hidrógeno atómico, como se dijera, podría migrar entonces por spillover hacia la galia, la cual fuera depositada por impregnación incipiente sobre el ZrO_2 en la síntesis de este catalizador y que aparentemente se encuentra en mayor proporción en la superficie de este material, según lo indica la alta relación atómica Ga/Zr (ver Tabla 5, Capítulo 4).

Además, la presencia de una mayor interacción $\text{Cu-Ga}_2\text{O}_3$ o la preferencia de la galia para depositarse en las cercanías de dominios cobre en el catalizador $6\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu}/\text{ZrO}_2$

(D) (según se postulara en el Capítulo 4) podría explicar la alta absorbancia total integrada de la señal $\nu(\text{Ga-H})$ en este catalizador en relación a la registrada con el material similar preparado depositando la galia luego de haber calcinado el precursor de Cu/Zr: 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂, a pesar de presentar ambos similares S_{BET}. Esto destacaría, una vez, más la importancia de considerar la interacción cobre-galia.

No obstante lo dicho, las variaciones observadas en las intensidades integradas podrían deberse también a un cambio de las propiedades quimisorptivas de la galia soportada versus pura ('bulk'). Así, por ejemplo, la fracción de cationes galio superficiales capaces de formar las especies Ga^{δ+}-H en el óxido de galio puro estaría próxima al 8 % [85], valor que puede verse afectado cuando estos cationes comparten átomos de oxígeno con cationes Zr(IV) en los bordes de las partículas de galia soportadas sobre el ZrO₂.

Por último, se puede considerar que la presencia de una mayor cantidad de especies Ga-H sobre la superficie de los catalizadores ternarios IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ respecto del binario podría explicar quizá las mayores velocidades de reacción a metanol para los ternarios, ya que estos sitios podrían actuar como reservorios de hidrógeno atómico durante la hidrogenación de las especies carbonáceas a metanol [83].

5.3.2.3 Evaluación de la adsorción de CO y CO₂ sobre los soportes

El análisis de las demás regiones del espectro infrarrojo de los experimentos presentados permitió evaluar también el impacto de la quimisorción de CO y/o mezclas CO/CO₂ sobre los soportes puros -ZrO₂ y Ga₂O₃- y algunos de los catalizadores más representativos. Cabe advertir, empero, que este programa de trabajo representa tan solo una mirada preliminar sobre la química de estos óxidos y que una comprensión más acabada de las consecuencias estructurales y/o catalíticas de la quimisorción reactiva de estos componentes del sistema reaccionante demandaría ineludibles estudios

complementarios (e.g., XRD, EXAFS, XANES, etc.) que escapan al objetivo principal de esta tesis. En base a esto y debido a la dificultad de obtener conclusiones claras respecto del impacto de la formación de las diferentes especies detectadas [i.e., (bi)carbonatos y formiatos], es que estos resultados se presentan en el Anexo 4.

5.3.2.4 Análisis sobre la reactividad de Cu soportado sobre óxidos de galia y circonia

Extraer una conclusión en cuanto a la influencia de los sitios cobre (Cu^0 y/o Cu^+) en la síntesis de metanol a partir de la comparación entre nuestros resultados de caracterización y desempeño catalítico con los existentes en la literatura es dificultoso debido a la diversidad de catalizadores, protocolos de pre-tratamientos y condiciones de evaluación catalítica utilizados por los diversos grupos.

Respecto de la estabilidad de los catalizadores promovidos con galia, las secciones anteriores han permitido mostrar el rol beneficioso, en cuanto a la preservación de la dispersión metálica, que pueden tener la formación de especies Cu^+ , lo que es acentuado por la incorporación de Ga_2O_3 .

Otros autores han reportado que la promoción con galia y circonia de catalizadores basados en Cu/ZnO favorecía la estabilidad de sus catalizadores [61, 87-89]. Por ejemplo, Saito et al. compararon la estabilidad de catalizadores $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ versus el convencional de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con mezclas del tipo $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}$ ricas en dióxido de carbono ($P= 5 \text{ MPa}$, $T= 523 \text{ K}$, $\text{SV}= 18000 \text{ h}^{-1}$) [61,87,88]. Encontraron que luego de más de 3000 h de reacción, la caída de actividad hacia metanol del catalizador convencional (30 %) disminuyó considerablemente por la adición de Ga_2O_3 y/o también de ZrO_2 (~ 10 %), atribuyendo dicha mejora a una supresión de la sinterización de las partículas de cobre. De manera similar, Samei et al. [89] sugirieron que la promoción con Ga_2O_3 y ZrO_2 de un catalizador $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ beneficiaba la

estabilidad del catalizador para la reacción de síntesis de metanol a partir de mezclas del tipo $H_2/CO_2/CO$ ricas en dióxido de carbono ($P= 4.5$ MPa, $T= 513$ K, $SV= 15000$ h^{-1} , tiempo de reacción = 150 h), al favorecerse la dispersión del cobre. Por su parte, Toyir et al. adjudicaron la alta actividad y estabilidad a metanol de sus catalizadores de Cu-Zn-Ga/SiO₂ ($H_2/CO_2= 1/3$, $T= 523$ K, $P= 3.5$ MPa, 20 h, $F/W= 18000$ l/h Kg_{cat}) a una modificación en las propiedades de las partículas de cobre por la presencia de “parches” muy pequeños de Ga₂O₃ sobre su superficie, postulando la formación probable de Cu⁺ según sus resultados de XPS-Auger [73].

Los resultados de esta tesis muestran claramente que si se favorece la presencia de Cu⁺ se mejora la dispersión de cobre y que, para ello, la adición de galia – fundamentalmente-, así como el pretratamiento reductor en el caso de Cu/ZrO₂, son medios adecuados para alcanzar dicho objetivo.

Es sabido, además, que el empleo de los catalizadores basados en cobre para la síntesis de metanol ha sido objeto de estudio durante varias décadas y numerosos autores han sugerido correlaciones entre la actividad de los mismos y la concentración de sitios Cu⁰ o Cu⁺, correlaciones que aún hoy siguen siendo objeto de controversia o, para las que –al menos- no existe un consenso definitivo al respecto.

En esta instancia, y en un esfuerzo por revelar indicios acerca de dichas (presuntas) correlaciones, la Tabla 10 resume los valores de actividad inicial a metanol y de “estimadores” de concentración superficial de Cu de los catalizadores aquí seleccionados. Los valores de actividad inicial se obtuvieron por extrapolación a $t= 0$ h (Figura 4 del Capítulo 3), mientras que se presentan 3 tipos de “estimadores” de concentración superficial de cobre, a saber: (i) área de cobre superficial por masa de catalizador, obtenida a partir de las medidas de dispersión con N₂O (estimador denominado Cu_{N₂O}), (ii) área IR integrada de la señal de $\nu(CO)$ sobre sitios Cu⁰ superficiales por masa de

Tabla 10: Actividad inicial hacia metanol y estimadores de las concentraciones de cobre superficial de los catalizadores seleccionados.

Catalizador	$R^0_{\text{MeOH}}^a$ (mol/s. g _{cat}) $\times 10^8$	$\text{Cu}_{\text{N}_2\text{O}}^b$ (m ² /g _{cat})	$\text{Cu}^0_{\text{CO}}^c$ (A ^{IR} /g _{cat})	$\text{Cu}^+_{\text{CO}}^d$ (A ^{IR} /g _{cat})	$\text{Cu}^0/(\text{Cu}^0+\text{Cu}^+)^e$ (%)
IW Cu/ZrO ₂	191	0.48	14.91	1.7	90
IW Cu/Ga ₂ O ₃	90	0.36	6.75	7.4	48
IW Cu/6-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	127	0.43	3.82	1.7	70
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	120	0.37	12.30	3.0	80
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂ (D)	86	0.22	9.99	6.5	61

^a Actividad inicial a metanol (t = 0 h). Condiciones experimentales: P= 3 MPa, T= 523 K, GHSV~ 20000 h⁻¹, H₂/CO₂/CO = 75/22/3 v/v.

^b Estimador de la concentración superficial de cobre obtenido a partir de la carga de cobre en cada catalizador y la dispersión medida con N₂O, expresado como m² de Cu por gramo de catalizador.

^c Estimador de la concentración superficial de Cu⁰ obtenido a partir del área IR de la vibración de CO asignada a sitios Cu⁰, por gramo de catalizador.

^d Estimador de la concentración superficial de Cu⁺ obtenido a partir del área IR de la vibración de CO asignada a sitios Cu⁺, por gramo de catalizador.

^e Porcentaje de sitios Cu⁰ calculado a partir de los valores de Cu⁰_{CO} y Cu⁺_{CO}.

Nota: Los valores de área de IR fueron obtenidos a partir de los espectros IR adquiridos a 313 K antes de calentar hasta 673 K (inicial) bajo flujo de la mezcla gaseosa 1% CO/He.

catalizador (denominado Cu^0_{CO}), y (iii) área IR integrada de la señal de $\nu(\text{CO})$ sobre sitios Cu^+ superficiales por masa de catalizador (denominado Cu^+_{CO}).

La Figura 28 muestra los valores de la actividad inicial a metanol en función de dichos estimadores de la concentración superficial de cobre. Es claro que las medidas de adsorción de CO sobre sitios Cu^0 y Cu^+ no revelan una correlación entre la actividad y la concentración de ninguno de dichos sitios. Sin embargo, se insinúa una correlación lineal entre la actividad inicial a metanol y la concentración superficial de cobre medida por cromatografía frontal con N_2O . Esto último estaría sugiriendo que en la etapa limitante de la velocidad de reacción a metanol estarían involucrados sitios “cobre superficiales” diferentes a aquellos contabilizados a partir de la adsorción de CO. No es sencillo encontrar una explicación a esta observación. Es probable que el N_2O requiera de un ensamble mínimo de átomos de Cu^0 superficiales (la quimisorción de esta molécula es disociativa), mientras que la molécula de CO puede adsorberse incluso sobre átomos de Cu^0 aislados. La Tabla 10 y la Fig. 28 muestran, además, la relación entre la actividad inicial y el porcentaje de Cu^0 calculado a partir de los valores de áreas de IR normalizadas por masa de catalizador (es decir, de Cu^0_{CO} y Cu^+_{CO}), donde se observa, nuevamente, cierta correlación lineal, pero con ordenada al origen negativa. Esto último sugiere que sólo pueden ser activos catalizadores que cuenten con una cantidad suficiente de sitios Cu^0 , en otras palabras, donde dichos sitios ya no se encuentren aislados, lo que es congruente con lo antes planteado.

No obstante, es necesario aún un mayor número de experiencias sistematizadas para constatar esta hipótesis partiendo de catalizadores binarios (Cu/galio y Cu/circonia) con diferentes cargas y/o dispersiones de cobre, ya que varios autores también han postulado mecanismos bifuncionales con la participación tanto del metal como de los soportes [34,44,85,86].

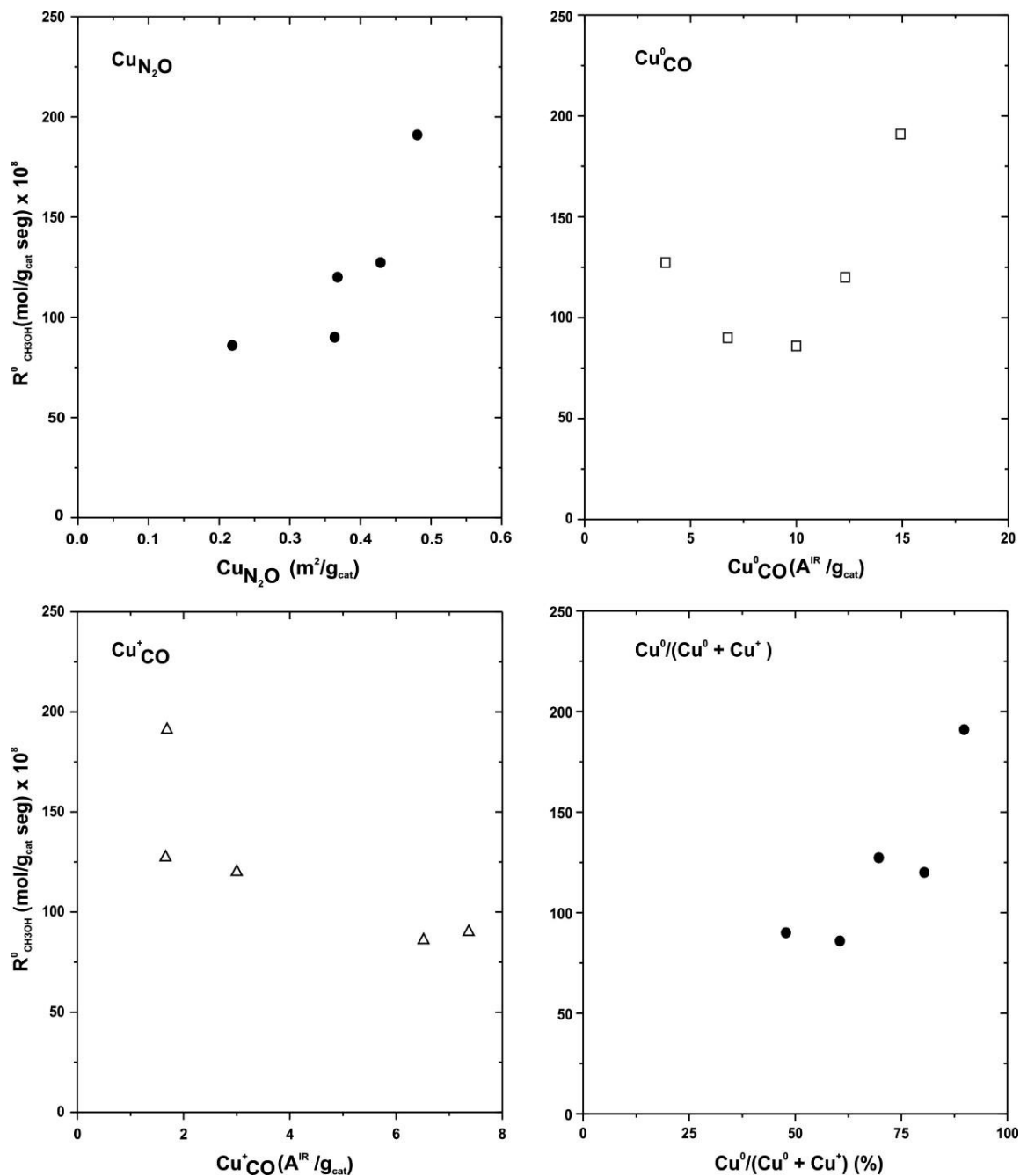


Figura 28: Actividad inicial a metanol en función de los estimadores de la concentración superficial de cobre y el porcentaje de Cu⁰ según lo expresado en la Tabla 10.

5.4 Conclusiones

Se estudió mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y espectroscopia infrarroja un subconjunto de catalizadores de Cu-Ga₂O₃-ZrO₂ oxidados y reducidos, representativo de los diferentes desempeños catalíticos frente a la reacción de síntesis de metanol desde mezclas H₂/CO₂/CO, luego de ser expuestos a CO (o mezclas de CO/CO₂) al efecto de detectar indicios sobre el proceso de reducción de la fase metálica (activa), su sinterización o estabilidad y la prevalencia de diferentes tipos de sitios redox (cupla Cu⁺/Cu⁰), capaces de brindar evidencia sustancial sobre los aspectos intrínsecos del comportamiento catalítico observado.

Los valores de energía de enlace (BE) de Ga 2p y Zr 3d obtenidos por XPS tanto en los catalizadores oxidados como reducidos bajo H₂ y luego de ser expuestos a CO hasta 673 K, indicaron que el circonio y el galio mantienen sus máximos estados de oxidación (Zr⁴⁺ y Ga³⁺, respectivamente). En cambio, siempre que el CuO fue depositado sobre un soporte que incluyó ZrO₂ en su formulación (i.e., IW Cu/ZrO₂ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂) la sola exposición del catalizador oxidado a CO, aún a 298 K, produjo la reducción (parcial) del CuO, lo que fue puesto de manifiesto a partir del corrimiento del pico de Cu 2p a menores valores de BE, una disminución del FWHM de dicho pico y un decrecimiento del área del pico satélite respectivo. Mayores temperaturas de exposición a CO (425 y 673 K) condujeron a una mayor completitud de dicha reducción. En cambio, el Cu²⁺ en IW Cu/Ga₂O₃ oxidado presentó indicios parciales de reducción bajo CO recién a 673 K, fundamentalmente a través de la caída del área del pico satélite mencionado.

Por su parte, la variación relativa de la concentración superficial de Cu [evaluada como Cu/(Cu+M), donde M: Zr o Zr+Ga] entre los catalizadores oxidados versus los post-tratados con CO a 673 K sugirieron la sinterización del Cu, la que fuera más pronunciada en IW Cu/ZrO₂ que sobre 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (80 y 50 % de decrecimiento, respectivamente). Similar tendencia frente a la exposición a CO a 673 K se registró para

los mismos catalizadores prereducidos en H_2 , pero con un menor decrecimiento de la relación $Cu/(Cu+Zr)$ o, en otras palabras, con mayor preservación de la dispersión de la fase metálica. Como particularidad, no se vislumbró ninguna disminución de la concentración superficial de cobre sobre $IW\ Cu/Ga_2O_3$, oxidado o reducido, luego del tratamiento con CO . Por el contrario, se detectó hasta un incremento del 27 % en la relación $Cu/(Cu+Ga)$ para el Cu/Ga_2O_3 oxidado, lo que podría implicar segregación de cobre para el caso de pre-formación de la espinela $CuGa_2O_4$.

La exposición a CO de los catalizadores reducidos no produjo modificaciones sustantivas sobre la posición del pico de $Cu\ 2p$ ni de las bandas del multiplete de $Cu\ LMM$, a partir de lo cual –y como fuera ya planteado en el capítulo precedente- no es posible inferir cual de los estados reducidos Cu^+ y Cu^0 , y/o su prevalencia relativa, están presentes.

El estudio IR de CO quimisorbido linealmente sobre los diferentes catalizadores por encima de 300 K resultó particularmente revelador de sitios Cu^+ y Cu^0 superficiales, ya que el Cu^{2+} solo adsorbe CO a temperatura sub-ambiente. Las bandas IR a aproximadamente 2105 y $2060\ cm^{-1}$ se asignaron a CO sobre los sitios Cu^0 con bajo y alto número de coordinación [es decir pequeños cristalitas de Cu o planos de Cu cristalino como (211), (311) y (755), y planos de Cu densamente empacados como (111), (100), (110), respectivamente], en tanto que la banda a $\sim 2125\ cm^{-1}$ se atribuyó a CO adsorbido sobre sitios Cu^+ .

Así, la evolución térmica de dichas señales sobre los catalizadores, tanto oxidados como reducidos previamente en H_2 , permitió extraer conclusiones acerca del proceso de reducción de CuO a Cu^0 , la sinterización de los cristalitas de Cu o la estabilidad de la dispersión de la función metálica y el comportamiento del par Cu^+/Cu^0 frente al empleo concurrente de CO_2 durante la quimisorción reactiva de CO .

El CO fue capaz de reducir parcialmente el CuO a Cu⁺ y Cu⁰ a 313 K sobre IW Cu/ZrO₂ oxidado, mientras que dicho poder reductor no se manifestó sobre IW Cu/Ga₂O₃ oxidado. Al mismo tiempo, las evoluciones de CO-Cu⁺ y CO-Cu⁰ durante el calentamiento-enfriamiento bajo CO sugirieron que la reducción de a pasos CuO → Cu₂O → Cu⁰ es un proceso que se ve dificultado para IW Cu/Ga₂O₃, donde sólo se detectó Cu⁺ y Cu⁰ durante el descenso de temperatura. Estos resultados fueron totalmente consistentes con y complementarios a los obtenidos por XPS.

Sobre el sistema binario IW Cu/ZrO₂ reducido las variaciones térmicas de las señales de CO-Cu⁺ y CO-Cu⁰ insinuaron la reducción incompleta de CuO por parte del H₂, al mismo tiempo que la no recuperación de los valores iniciales de dichas bandas luego del enfriamiento indicó la sinterización de las partículas de Cu como consecuencia de la exposición al flujo de CO/He, aunque en menor medida que para el ensayo sobre el mismo catalizador oxidado, del igual manera a lo observado en XPS a partir de la concentración superficial de Cu. En cambio, y en línea con la argumentación de la presencia de una interacción (espinela) Cu-galia, las concentraciones superficiales de Cu⁺ y Cu⁰ no se alteraron durante el ciclo térmico de exposición a CO del catalizador IW Cu/Ga₂O₃ prereducido en H₂.

Los catalizadores ternarios siguieron evoluciones de las bandas IR de CO intermedias entre las de Cu/circonia y Cu/galia. En particular, el catalizador 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ mostró un comportamiento más cercano a IW Cu/ZrO₂, mientras que 6-Ga₂O₃/IE Ga₂O₃/ZrO₂ (D) lo fue respecto de IW Cu/Ga₂O₃, lo que es consistente con lo invocado en el capítulo anterior.

Por último, durante la exposición a mezclas de CO/CO₂ en diferente proporción se mostró que el CO₂ favorecía la presencia de una mayor fracción superficial de Cu⁺ en el catalizador IW Cu/ZrO₂ prereducido, mientras que sobre IW Cu/Ga₂O₃ no tuvo efecto alguno en la abundancia relativa de Cu⁺ o Cu⁰. De lo anterior se concluye que la

formación de la espinela CuGa_2O_4 no solo preserva la sinterización de la fase metálica, sino que además dificulta la reoxidación de Cu^0 .

Parece claro entonces que la interacción $\text{Cu-Ga}_2\text{O}_3$ es la responsable de la mayor estabilidad de la dispersión de Cu en los catalizadores, lo cual probablemente se ligue a la presencia de Cu_2O o sitios Cu^+ , cuya abundancia relativa depende del carácter redox de la atmósfera a la que se expone el catalizador.

Finalmente, la comparación entre las actividades iniciales a metanol con “estimadores” de la concentración de sitios cobre permitió postular que la hidrogenación a metanol probablemente requiera un ensamble mínimo de átomos de Cu^0 superficiales, mientras que los sitios Cu^+ solo cumplirían el rol de estabilizar las partículas de cobre frente al sinterizado. No obstante, no se puede descartar que los soportes estén igualmente involucrados en los sitios activos a considerar, es decir que ocurra un mecanismo bifuncional.

Sumando a lo anterior, se debe recordar que se ha sugerido que el Cu facilita la formación de especies Ga-H, las que podrían actuar como reservorios de hidrógeno durante la reacción de hidrogenación de CO_2 a metanol. Así, ambos fenómenos advierten sobre la compleja estructuración del sitio activo bajo condiciones de reacción y la necesidad del empleo de técnicas de caracterización en condiciones *operando*.

5.5 Referencias

- [1] S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; Infrared spectroscopic study of the carbon dioxide adsorption on the surface of Ga₂O₃ polymorphs; *J. Phys. Chem. B*, 110, **2006**, 5498-5507.
- [2] F. Yang, Y. Choi, P. Liu, J. Hrbek, A. Rodríguez; Autocatalytic reduction of a Cu₂O/Cu (111) surface by CO: STM , XPS , and DFT studies; *J. Phys. Chem. C*, 114, **2010**, 17042-17050.
- [3] A. E. Baber, F. Xu, F. Dvorak, K. Mudiyansele, M. Soldemo, J. Weissenrieder, S. D. Senanayake, J. T. Sadowski, J. A. Rodríguez, V. Matolín, M. G. White, D. J. Stacchiola; In situ imaging of Cu₂O under reducing conditions: formation of metallic fronts by mass transfer; *J. Am. Chem. Soc.*, 135, **2013**, 16781-16784.
- [4] F. Parmigiani, L. Sangaletti; The Cu2p X-ray photoelectron core-lines in copper oxide based high temperature superconductors; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 66, **1994**, 223-239.
- [5] B. R. Strohmeier, D. E. Leyden, R. S. Field, D. M. Hercules; Surface spectroscopic characterization of Cu/Al₂O₃ catalysts; *J. Catal.*, 94, **1985**, 514-530.
- [6] G. Ertl, R. Hierl, H. Knözinger, N. Thiele, H. P. Urbach; XPS study of copper aluminate catalysts; *Appl. Surf. Sci.*, 5, **1980**, 49-64.
- [7] A. Rosencwaig, G. K. Wertheim; X-ray photoemission satellites; surface or bulk effect?; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1, **1972**, 493-496.
- [8] L. Fiermans, R. Hoogewijs, J. Vennik; Electron spectroscopy of transition metal oxide surfaces; *Surf. Sci.*, 47, **1975**, 1-40.
- [9] Y. Lv, L. Liu, H. Zhang, X. Yao, F. Gao, K. Yao, L. Dong, Y. Chen; Investigation of surface synergetic oxygen vacancy in CuO-CoO binary metal oxides supported on γ -Al₂O₃ for NO removal by CO; *J. Colloid Interface Sci.*, 390, **2013**, 158-169.
- [10] D. A. Svintsitskiy, T. Y. Kardash, O. A. Stonkus, E. M. Slavinskaya, A. I. Stadnichenko, S. V. Koscheev, A. P. Chupakhin, A. I. Boronin; In Situ XRD, XPS, TEM, and TPR study of highly active in CO oxidation CuO nanopowders; *J. Phys. Chem. C*, 117, **2013**, 14588-14599.

- [11] J. A. Rodríguez, R. A. Campbell, D. W. Goodman; Adsorption of CO, H₂, O₂, and CO, on clean and Cu-covered Re(0001): an XPS study; *Surf. Sci.*, 244, **1991**, 211-220.
- [12] X. Jiang, D. W. Goodman; An AES, LEED, and CO chemisorption study of copper overlayers on Rh(100); *Surf. Sci.*, 255, **1991**, 1-11.
- [13] E. Antonides, E. C. Janse, G. A. Zawatzky; LMM Auger spectra of Cu, Zn, Ga, and Ge. I. Transition probabilities, term splittings, and effective Coulomb interaction; *Phys. Rev. B.*, 15, **1977**, 1669-1679.
- [14] J. Pritchard, T. Catterick, R. K. Gupta; Infrared spectroscopy of chemisorbed carbon monoxide on copper; *Surf. Sci.*, 53, **1975**, 1-20.
- [15] K. Mudiyansele, W. An, F. Yang, P. Liu, D. J. Stacchiola; Selective Molecular Adsorption in Sub-Nanometer Cages of a Cu₂O Surface Oxide; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, **2013**, 10726-10731.
- [16] F. Vila, M. López Granados, M. Ojeda, J. L. G. Fierro, R. Mariscal; Glycerol hydrogenolysis to 1, 2-propanediol with Cu/γ-Al₂O₃: effect of the activation process; *Catal. Today*, 187, **2012**, 122-128.
- [17] F. Xu, K. Mudiyansele, A. E. Baber, M. Soldemo, J. Weissenrieder, M. G. White, D. J. Stacchiola; Redox mediated reconstruction of copper during carbon monoxide oxidation; *J. Phys. Chem. C*, 118, **2014**, 15902-15909.
- [18] A. Dandekar, M. A. Vannice; Determination of the dispersion and surface oxidation states of supported Cu catalysts; *J. Catal.*, 178, **1998**, 621-639.
- [19] A. N. Pestryakov, A. A. Davydov; Study of the state of transition metal cations on the surface of catalysts by IR spectroscopy using adsorbed probe-molecules (CO, NO): XII influence of modifying additives of zirconium and cesium oxides on the state of supported copper; *Kinet. Katal.*, 37, **1996**, 859-862.
- [20] M. A. Kohler, N. W. Cant, M. S. Wainwright, D. L. Trimm; Infrared spectroscopic studies of carbon monoxide adsorbed on a series of silica-supported copper catalysts in different oxidation states; *J. Catal.*, 117, **1989**, 188-201.

- [21] K. I. Hadjiivanov, M. M. Kantcheva, D. G. Klissurski; IR study of CO adsorption on Cu-ZSM-5 and Cu/SiO₂ catalysts: σ and π components of the Cu⁺-CO bond; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92, **1996**, 4595-4600.
- [22] K. Hadjiivanov, H. Knözinger, A. Milushev; FTIR study of low-temperature CO adsorption on Cu/silicalite-1; *Catal. Commun.*, 3, **2002**, 37-44.
- [23] M. B. Padley, C. H. Rochester, G. J. Hutchings, F. J. King; FTIR spectroscopic study of thiophene, SO₂, and CO adsorption on Cu/Al₂O₃ catalysts; *J. Catal.*, 148, **1994**, 438-452.
- [24] O. Dularent, X. Courtois, V. Perrichon, D. Bianchi; Heats of adsorption of CO on a Cu/Al₂O₃ catalyst using FTIR spectroscopy at high temperatures and under adsorption equilibrium conditions; *J. Phys. Chem. B*, 104, **2004**, 6001-6011.
- [25] A. A. Davydov; Infrared spectroscopy of adsorbed species on the surface of transition metal oxides; Wiley, Chichester-Nueva York, **1990**.
- [26] K. I. Choi, M. A. Vannice; CO oxidation over Pd and Cu catalysts. IV prerduced Al₂O₃-supported copper; *J. Catal.*, 131, **1991**, 22-35.
- [27] A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, A. B. Hungría, A. Iglesias-Juez, O. Gálvez, J. A. Anderson, J. C. Conesa, J. Soria, G. Munuera; Redox interplay at copper oxide-(Ce,Zr)O_x interfaces: influence of the presence of NO on the catalytic activity for CO oxidation over CuO/CeZrO₄; *J. Catal.*, 214, **2003**, 261-272.
- [28] A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, O. Gálvez, J. M. Coronado, J. A. Anderson, J. C. Conesa, J. Soria, G. Munuera; Comparative study on redox properties and catalytic behavior for CO oxidation of CuO/CeO₂ and CuO/ZrCeO₄ catalysts; *J. Catal.*, 195, **2000**, 207-216.
- [29] L. C. Wang, Q. Liu, M. Chen, Y. M. Liu, Y. Cao, H. H. Ye, K. N. Fan; Structural evolution and catalytic properties of nanostructured Cu/ZrO₂ catalysts prepared by oxalate gel-coprecipitation technique; *J. Phys. Chem. C*, 111, **2007**, 16549-16557.
- [30] S. Bennici, A. Auroux, C. Guimon, A. Gervasini; Supported binary oxide catalysts containing CuO coupled with Ga₂O₃ and SnO₂; *Chem. Mater.*, 18, **2006**, 3641-3650.

- [31] H. Praliaud, S. Mikhailenko, Z. Chajar, M. Primet; Surface and bulk properties of Cu \pm ZSM-5 and Cu/Al₂O₃ solids during redox treatments correlation with the selective reduction of nitric oxide by hydrocarbons; *Appl. Catal. B*, 16, **1998**, 359-374.
- [32] A. Hornés, P. Bera, A. Lopéz Cámara, D. Gamarra, G. Munuera, A. Martínez-Arias; CO-TPR-DRIFTS-MS in situ study of CuO/Ce_{1-x}Tb_xO_{2-y} (x = 0, 0.2 and 0.5) catalysts: support effects on redox properties and CO oxidation catalysis; *J. Catal.*, 268, **2009**, 367-375.
- [33] D. B. Clarke, I. Suzuki, A. Bell; An infrared study of the interactions of CO and CO₂ with Cu/SiO₂; *J. Catal.*, 142, **1993**, 27-36.
- [34] I. A. Fisher, A. T. Bell; In situ infrared study of methanol synthesis from H₂/CO over Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂/SiO₂; *J. Catal.*, 178, **1998**, 153-173.
- [35] Y. Lv, H. Zhang, Y. Cao, L. Dong, L. Zhang, K. Yao, F. Gao, L. Dong, Y. Chen; Investigation of the physicochemical properties of CuO-CoO binary metal oxides supported on γ -Al₂O₃ and their activity for NO removal by CO; *J. Colloid Interface Sci.*, 372, **2012**, 63-72.
- [36] F. Boccuzzi, S. Coluccia, G. Martra, N. Ravasio; Cu/SiO₂ and Cu/SiO₂-TiO₂ catalysts; *J. Catal.*, 184, **1999**, 316-326.
- [37] F. Boccuzzi, A. Chiorino; FTIR study of carbon monoxide oxidation and scrambling at room temperature over copper supported on ZnO and TiO₂. 1; *J. Phys. Chem.*, 196, **1996**, 3617-3624.
- [38] J. Zhu, L. Zhang, Y. Deng, B. Liu, L. Dong, F. Gao, K. Sun, L. Dong, Y. Chen; Influence of preparation method on the catalytic activities of CuO/Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂ catalysts in CO + O₂ reaction; *Appl. Catal. B*, 96, **2010**, 449-457.
- [39] X. Yao, Q. Yu, Z. Ji, Y. Lv, Y. Cao, C. Tang, F. Fao, L. Dong, Y. Chen; A comparative study of different doped metal cations on the reduction, adsorption and activity of CuO/Ce_{0.67}M_{0.33}O₂ (M = Zr⁴⁺, Sn⁴⁺, Ti⁴⁺); *Appl. Catal. B*, 130-131, **2013**, 293-304.
- [40] S. Zeradine, A. Bourane, D. Bianchi; Comparison of the coverage of the linear CO species on Cu/Al₂O₃ measured under adsorption equilibrium conditions by using FTIR and mass spectroscopy; *J. Phys. Chem. B*, 105, **2001**, 7254-7257.

- [41] Z. Y. Ma, C. Yang, W. Wei, W. H. Li, Y. H. Sun; Catalytic performance of copper supported on zirconia polymorphs for CO hydrogenation; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 231, **2005**, 75-81.
- [42] A. Gervasini, M. Manzoli, G. Martra, A. Ponti, N. Ravasio, L. Sordelli, F. Zaccheria; Dependence of copper species on the nature of the support for dispersed CuO catalysts; *J. Phys. Chem.*, 110, **2006**, 7851-7861.
- [43] D. Bianchi, T. Chafik, M. Khalfallah, S. J. Teichner; Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts: III adsorption of carbon monoxide on copper containing solids; *Appl. Catal. A*, 112, **1994**, 57-73.
- [44] I. Fisher, A. T. Bell; In-situ infrared study of methanol synthesis from H₂/CO₂ over Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂/SiO₂; *J. Catal.*, 172, **1997**, 222-237.
- [45] X. Liu, A. Wang, L. Li, T. Zhang, C. Y. Mou, J. F. Lee; Structural changes of Au-Cu bimetallic catalysts in CO oxidation: in situ XRD, EPR, XANES, and FT-IR characterizations; *J. Catal.*, 278, **2011**, 288-296.
- [46] A. Martínez-Arias, A. B. Hungría, M. Fernández-García, J. C. Conesa, G. Munuera; Preferential oxidation of CO in a H₂-rich stream over CuO/CeO₂ and CuO/(Ce,M)O_x (M = Zr, Tb) catalysts; *J. Power Sources*, 151, **2005**, 32-42.
- [47] L. Qi, Q. Yu, Y. Dai, C. Tang, L. Liu, H. Zhang, F. Gao, L. Dong, Y. Chen; Influence of cerium precursors on the structure and reducibility of mesoporous CuO-CeO₂ catalysts for CO oxidation; *Appl. Catal. B*, 119-120, **2012**, 308-320.
- [48] A. Martínez-Arias, A. B. Hungría, A. Iglesias-Juez, M. Fernández-García, J. A. Anderson, J. C. Conesa, G. Munuera, J. Soria; Redox and catalytic properties of CuO/CeO₂ under CO + O₂ + NO: promoting effect of NO on CO oxidation; *Catal. Today*, 180, **2012**, 81-87.
- [49] M. Monte, D. Gamarra, A. López-Cámara, S. B. Rasmussen, N. Györfy, Z. Schay, A. Martínez-Arias, J. C. Conesa; Preferential oxidation of CO in excess H₂ over CuO/CeO₂ catalysts: performance as a function of the copper coverage and exposed face present in the CeO₂ support; *Catal. Today*, 229, **2014**, 104-113.

- [50] H. Wan, D. Li, Y. Dai, Y. Hu, Y. Zhang, L. Liu, B. Zhao, B. Liu, K. Sun, L. Dong, Y. Chen; Effect of CO pretreatment on the performance of CuO/CeO₂/γ-Al₂O₃ catalysts in CO + O₂ reactions; *Appl. Catal. A*, 360, **2009**, 26-32.
- [51] X. Xu, D. W. Goodman; Structural and chemisorptive properties of model catalysts: copper supported on SiO₂ thin films; *J. Phys. Chem.*, 97, **2003**, 683-689.
- [52] K. Horn, J. Pritchard; Infrared spectrum of CO chemisorbed on Cu(100); *Surf. Sci.*, 55, **1976**, 701-704.
- [53] J. W. London, A. T. Bell; Infrared spectra of carbon monoxide, carbon dioxide, nitric oxide, nitrogen dioxide, nitrous oxide, and nitrogen adsorbed on copper oxide; *J. Catal.*, 31, **1973**, 32-40.
- [54] Y. W. Suh, S. H Moon, H. K. Rhee; Active sites in Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts for methanol synthesis from CO/H₂; *Catal. Today*, 63, **2001**, 447-452.
- [55] G. Busca; FT-IR study of the surface of copper oxide; *J. Mol. Catal.*, 43, **1987**, 225-236.
- [56] A. Dandekar, R. T. K. Baker, M. A. Vannice; Carbon-supported copper catalysts: I characterization; *J. Catal.*, 183, **1999**, 131-154.
- [57] P. Bera, A. Hornés, A. López Cámara, A. Martínez-Arias; DRIFTS-MS studies of preferential oxidation of CO in H₂ rich stream over (CuO)_{0.7}(CeO₂)_{0.3} and (Cu_{0.9}Mo_{0.1}O)_{0.7}(CeO₂)_{0.3} (M = Co, Zn and Sn) catalysts; *Catal. Today*, 155, **2010**, 184-191.
- [58] R. Ryberg; Carbon monoxide adsorbed on Cu(100) studied by infrared spectroscopy; *Surf. Sci.*, 114, **1982**, 627-641.
- [59] C. M. Truong, J. A. Rodríguez, D. W. Goodman; CO adsorption isotherms on Cu(100) at elevated pressures and temperatures using infrared reflection absorption spectroscopy; *Surf. Sci.*, 271, **1992**, L385-L391.
- [60] D. A. King; Phase and bonding transitions in chemisorbed layers studied by vibrational frequency shifts; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 29, **1983**, 11-24.
- [61] M. Saito, T. Fujitani, M. Takeuchi, T. Watanabe; Development of copper/zinc oxide-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen; *Appl. Catal. A*, 138, **1996**, 311-318.

- [62] J. Toyir, P. Ramírez de la Piscina, J. L. G. Fierro, N. Homs; Catalytic performance for CO₂ conversion to methanol of gallium-promoted copper-based catalysts: influence of metallic precursors; *Appl. Catal. B*, 34, **2001**, 255-266.
- [63] C. Baltes, S. Vukojević, F. Schüth; Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis; *J. Catal.*, 258, **2008**, 334-344.
- [64] H. B. Chen, D. W. Liao, L. J. Yu, Y. L. Lin, J. Yi, H. B. Zhang, K. R. Tsai; Influence of trivalent metal ions on the surface structure of a copper-based catalyst for methanol synthesis; *Appl. Surf. Sci.*, 147, **1999**, 85-93.
- [65] R. Ladera, F. J. Pérez-Alonso, J. M. González-Carballo, M. Ojeda, S. Rojas, J. L. García Fierro; Catalytic valorization of CO₂ via methanol synthesis with Ga-promoted Cu-ZnO-ZrO₂ catalysts; *Appl. Catal. B*, 142-143, **2013**, 241-248.
- [66] S. Natesakhawat, P. R. Ohodnicki Jr., B. H. Howard, J. W. Lekse, J. P. Baltrus, C. Matranga; Adsorption and deactivation characteristics of Cu/ZnO-based catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide; *Top. Catal.*, 56, **2013**, 1752-1763.
- [67] H. Oguchi, T. Nishiguchi, T. Matsumoto, H. Kanai, K. Utani, Y. Matsumura, S. Imamura; Steam reforming of methanol over Cu/CeO₂/ZrO₂ catalysts; *Appl. Catal. A*, 281, **2005**, 69-73.
- [68] J. Sloczynski, R. Grabowski, A. Kozłowska, P. Olszewski, J. Stoch, J. Skrzypek, M. Lachowska; Catalytic activity of the M/(3ZnO·ZrO₂) system (M= Cu, Ag, Au) in the hydrogenation of CO₂ to methanol; *Appl. Catal. A*, 278, **2004**, 11-23.
- [69] S. D. Jones, H. E. Hagelin-Weaver; Steam reforming of methanol over CeO₂ - and ZrO₂ - promoted Cu-ZnO catalysts supported on nanoparticle Al₂O₃; *Appl. Catal. B*, 90, **2009**, 195-204.
- [70] J. Liu, J. Shi, D. He, Q. Zhang, X. Wu, Y. Liang, Q. Zhu; Surface active structure of ultra-fine Cu/ZrO₂ catalysts used for the CO₂ + H₂ to methanol reaction; *Appl. Catal. A*, 218, **2001**, 113-119.
- [71] K. Samson, M. S'liwa, R. P. Socha, K. Góra-Marek, D. Mucha, D. Rutkowska-Zbik, J-F. Paul, M. Ruggiero-Mikołajczyk, R. Grabowski, J. Słoczyński; Influence of ZrO₂ structure and

- copper electronic state on activity of Cu/ZrO₂ catalysts in methanol synthesis from CO₂; *ACS Catal.*, 4, **2014**, 3730-3741.
- [72] J. Toyir, P. Ramírez de la Piscina, J. L. G. Fierro, N. Homs; Highly effective conversion of CO₂ to methanol over supported and promoted copper-based catalysts: influence of support and promoter; *Appl. Catal. B*, 29, **2001**, 207-215.
- [73] J. Toyir, P. Ramírez de la Piscina, J. Llorca, J. L. G. Fierro, N. Homs; Methanol synthesis from CO₂ and H₂ over gallium promoted copper-based supported catalysts effect of hydrocarbon impurities in the CO₂/H₂ source; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, **2001**, 4837-4842.
- [74] X. Wang, J. C. Hanson, A. I. Frenkel, J. Y. Kim, J. A. Rodríguez; Time-resolved studies for the mechanism of reduction of copper oxides with carbon monoxide: complex behavior of lattice oxygen and the formation of suboxides; *J. Phys. Chem. B*, 108, **2004**, 13667-13673.
- [75] J. Pike, S.W. Chan, F. Zhang, X. Wang, J. Hanson; Formation of stable Cu₂O from reduction of CuO nanoparticles; *Appl. Catal. A*, 303, **2006**, 273-277.
- [76] G. Cerrato, C. Morterra, M. R. Delgado, C. Otero Areán, M. Signoretto, F. Somma, F. Pinna; Ga-promoted sulfated zirconia systems. II. Surface features and catalytic activity; *Microporous Mesoporous Mater.*, 94, **2006**, 40-49.
- [77] M. Rodríguez Delgado, C. Otero Areán; Surface chemistry and pore structure of β-Ga₂O₃; *Mater. Lett.*, 57, **2003**, 2292-2297.
- [78] C. Otero Areán, A. López Bellan, M. Peñarroya Mentrut, M. Rodríguez Delgado, G. Turnes Palomino; Preparation and characterization of mesoporous γ-Ga₂O₃; *Microporous Mesoporous Mater.*, 40, **2000**, 35-42.
- [79] S. H. Liu, H. P. Wang, H. C. Wang, Y. W. Yang; In situ EXAFS studies of copper on ZrO₂ during catalytic hydrogenation of CO₂; *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.*, 144-147, **2005**, 373-376.
- [80] E. L. Fornero, A. L. Bonivardi, M. A. Baltanás; Isotopic study of the rates of hydrogen provision vs. methanol synthesis from CO₂ over Cu–Ga–Zr catalysts; *J. Catal.*, 330, **2015**, 302-310.

- [81] S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; Hydrogen chemisorption on gallium oxide polymorphs; *Langmuir*, 21, **2005**, 962-970.
- [82] E. A. González, P. V. Jasen, A. Juan, S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; Hydrogen adsorption on β -Ga₂O₃(100) surface containing oxygen vacancies; *Surf. Sci.*, 575, **2005**, 171-180.
- [83] S. E. Collins, M. A. Baltanás, J. L. G. Fierro, A. L. Bonivardi; Gallium-hydrogen bond formation on gallium and gallium-palladium silica-supported catalysts; *J. Catal.*, 211, **2002**, 252-264.
- [84] S. Natesakhawat, J. W. Lekse, J. P. Baltrus, P. R. Ohodnicki, B. H. Howard, X. Deng, C. Matranga; Active sites and structure-activity relationships of copper based catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol; *ACS Catal.*, 2, **2012**, 1667-1676.
- [85] W. Jochum, S. Penner, K. Föttinger, R. Kramer, G. Rupprechter, B. Klötzer; Hydrogen on polycrystalline β -Ga₂O₃: surface chemisorption, defect formation, and reactivity; *J. Catal.*, 256, **2008**, 268-277.
- [86] I. Fisher, H. C. Woo, A. T. Bell; Effects of zirconia promotion on the activity of Cu/SiO₂ for methanol synthesis from CO/H₂ and CO₂/H₂; *Catal. Lett.*, 44, **1997**, 11-17.
- [87] M. Saito, T. Fujitani, I. Takahara, T. Watanabe, M. Takeuchi, Y. Kanai, K. Moriya, T. Kakumoto; Development of Cu/ZnO-based high performance catalysts for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation; *Energy Convers. Mgmt.*, 36(6-9), **1995**, 577-580.
- [88] M. Saito, M. Takeuchi, T. Watanabe, J. Toyir, S. Luo, J. Wu; Methanol synthesis from CO₂ and H₂ over a CuZnO-based multicomponent catalyst; *Energy Convers. Mgmt.*, 38, **1997**, S403-S408.
- [89] E. Samei, M. Taghizadeh, M. Bahmani; Enhancement of stability and activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts by colloidal silica and metal oxides additives for methanol synthesis from a CO₂-rich feed; *Fuel Process. Technol.*, 96, **2012**, 128-133.

Capítulo 6

Conclusiones finales y perspectivas futuras

Con la finalidad última de aportar conceptos que contribuyan al desarrollo de procesos capaces de “capturar” dióxido de carbono del medio ambiente, en la presente tesis se sintetizaron, ensayaron y caracterizaron catalizadores noveles basados en Cu-Ga₂O₃-ZrO₂ con el objeto de hidrogenar eficientemente (i.e., con buena actividad, selectividad y estabilidad) óxidos de carbono a metanol a partir de mezclas ternarias ricas en CO₂ (del tipo H₂/CO₂/CO), a las que estaría inevitablemente sometido un catalizador bajo las condiciones de un proceso industrial con reciclo.

De esta manera, se prepararon los soportes puros -ZrO₂ y Ga₂O₃- y ‘mixtos’ Ga₂O₃/ZrO₂ con diferentes cargas de galia (1, 6 y 9 %p/p) empleando las técnicas de sol-gel e impregnación por humedad incipiente, respectivamente. La incorporación del Cu (carga nominal de 2 %p/p) para la obtención de los catalizadores binarios (Cu/ZrO₂ y Cu/Ga₂O₃) y ternarios (Cu/Ga₂O₃/ZrO₂ y Ga₂O₃/Cu/ZrO₂) se realizó mediante intercambio iónico (IE) o impregnación a humedad incipiente (IW), de manera de variar el grado de interacción entre el metal y los óxidos con el propósito de estudiar el rol de las funciones catalíticas metálica y oxídicas por separado -y en sus diferentes combinaciones- sobre el desempeño catalítico a metanol a partir de mezclas H₂/CO₂/CO y H₂/CO₂/He. Además, complementando la estrategia de ponderación de dicha interacción metal-óxido, se varió el pretratamiento térmico realizado sobre el ZrO₂ intercambiado iónicamente con Cu²⁺ antes de la incorporación del Ga₂O₃ (secado -serie (D)- versus calcinación).

Los resultados de los ensayos catalíticos a 523 K y 3 MPa con la mezcla H₂/CO₂/CO: 75/22/3 % (GHSV ~ 20000 h⁻¹), luego de 20 h bajo reacción (X_{CO₂} < 1.5 %), indicaron que los catalizadores más activos hacia la síntesis de metanol en términos másicos fueron los de la serie Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (~ 120 × 10⁻⁸ mol/s. g_{cat}), es decir aquellos donde la galia se adicionó por IW sobre el precursor IE Cu/ZrO₂ calcinado. Algo menos activos resultaron los de las series IW Cu/Ga₂O₃/ZrO₂ y

Cu/ZrO₂ ($\sim 110 \times 10^{-8}$ mol/s. g_{cat}), seguidos por los de las series Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D), IE Cu/Ga₂O₃/ZrO₂ y Cu/Ga₂O₃ ($\sim 70-90 \times 10^{-8}$ mol/s. g_{cat}).

Sin embargo, presentaron una mayor estabilidad, medida como el decaimiento de la conversión de CO₂, los catalizadores con galia en su composición, ya sea como promotor o soporte. En especial, las conversiones de CO₂ de los catalizadores Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ fueron prácticamente constantes a lo largo de las 20 h de reacción, a diferencia de los decaimientos de ~ 10 , 11 y 30 % observados para los catalizadores Cu/Ga₂O₃, Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D) y Cu/ZrO₂, respectivamente.

Las selectividades a metanol resultaron superiores para la mayoría de los catalizadores a partir de la mezcla reactiva ternaria H₂/CO₂/CO en comparación con H₂/CO₂/He y, en general, para las familias ternarias Cu-Ga₂O₃-ZrO₂ frente a las binarias Cu/ZrO₂ y Cu/Ga₂O₃, para cualquiera de las mezclas reactivas, probablemente como consecuencia de estar la RGWS desfavorecida (cinéticamente). Además de metanol, solo se detectó dimetiléter sobre los sistemas Cu/Ga₂O₃.

De este modo, el mejor desempeño catalítico logrado con algunas de las formulaciones ternarias, tanto en actividad como selectividad y estabilidad, motivó un estudio de caracterización particularmente pormenorizado sobre un subconjunto representativo del total de los catalizadores evaluados bajo reacción. Para ello se utilizaron técnicas específicas para determinar morfología, reactividad frente a distintos agentes reductores y propiedades fisicoquímicas superficiales de dichos catalizadores a fin de percibir o detectar correlaciones entre su estructura y su reactividad.

Los valores de S_{BET} (determinados a partir de la sorción de N₂ @77 K) de los catalizadores calcinados basados en circonia, tanto binarios como ternarios, variaron en el rango de 3 a 22 m²/g habiendo partido de ZrO₂ de 25 m²/g. No obstante, IW e IE Cu/Ga₂O₃ mostraron mayores superficies específicas (70 y 90 m²/g, respectivamente) al incorporar cobre sobre un soporte de galia pura de 90 m²/g. Se sugirió que la adición de Cu fue la principal responsable de la disminución de la superficie específica

cada vez que se propició el contacto Cu-ZrO₂, mientras que la superficie específica de los soportes fue mejor preservada al privilegiar la interacción Cu-Ga₂O₃ en la síntesis.

Por su parte, la difracción de rayos X mostró que la circonia se presentó como una mezcla másica de las fases tetragonal y monoclinica (~ 60 y 40 %, respectivamente) en todos los catalizadores. Si bien la Ga₂O₃ y Cu/Ga₂O₃ revelaron la presencia del polimorfo γ , en los catalizadores ternarios no pudo detectarse ninguna fase cristalina de Ga₂O₃.

Los perfiles de reducción a temperatura programada bajo H₂ lucieron complejos, producto de la superposición de varios picos que sugirieron situaciones heterogéneas dependiente del tamaño de los agregados de CuO y su interacción con los óxidos de los soportes. No obstante, las posiciones de los principales picos de TPR-H₂ mostraron que la dificultad para reducir el CuO se incrementaba en el siguiente orden: IW Cu/ZrO₂ (437-505 K) < IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂ (476-562 K) \approx 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (476-554 K) < 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D) (508-610 K) < IW Cu/Ga₂O₃ (548-607 K). Estos resultados indujeron a postular una alta interacción Cu-Ga₂O₃ sobre el IW Cu/Ga₂O₃ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D), probablemente por la formación de nano-dominios amorfos de una espinela CuGa₂O₄, en contraposición a un mejor contacto CuO-ZrO₂ en los restantes catalizadores (IW Cu/ZrO₂, IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂).

Como era de esperar, los valores de energía de enlace (BE) de Cu 2p_{3/2} obtenidos por XPS revelaron que en aquellos catalizadores oxidados donde existía un mejor contacto cobre-circonia, el cobre se encontraba como Cu²⁺ y que luego de la reducción en H₂ (553 K) se presentaba como Cu⁺ y/o Cu⁰. Empero, sobre el conjunto de catalizadores con alta interacción cobre-galia no fue posible discernir el estado de oxidación del cobre a partir de la posición de la banda de Cu 2p_{3/2}, sino que su satélite fue el único indicio de la existencia de Cu²⁺ o sus estados reducidos Cu⁺ y/o Cu⁰, luego de la calcinación o reducción en H₂, respectivamente.

El empleo de CO como agente reductor a diferentes temperaturas confirmó los resultados de TPR-H₂ de la mayor facilidad de reducción del CuO sobre los

catalizadores IW Cu/ZrO₂ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ a partir del corrimiento del pico Cu 2p_{3/2} a menores valores de BE y la disminución del área de su pico satélite ya desde la sola exposición de CO a 298 K. Sin embargo, para IW Cu/Ga₂O₃ fue necesario calentar hasta 673 K para observar el decrecimiento del pico satélite de la transición Cu 2p.

La comparación entre las concentraciones superficiales de Cu evaluadas por XPS [Cu/(Cu+M), M: Zr o Zr+Ga] sobre cada catalizador seleccionado oxidado versus reducido (en H₂ o CO) fueron congruentes y sugerentes de un grado de sinterización del Cu en el siguiente orden: IW Cu/ZrO₂ > 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ >> IW Cu/Ga₂O₃. En otras palabras, una mejor interacción cobre-galia posibilitaría una mejor dispersión del Cu.

Desafortunadamente, y a pesar de los esfuerzos, ni los espectros Auger Cu LMM, ni el estudio particular de XPS de la espinela CuGa₂O₄ sintetizada en nuestro laboratorio, permitieron discriminar de manera inequívoca los estados de oxidación Cu⁺ y Cu⁰ sobre cualesquiera de los catalizadores reducidos.

Esta dificultad pudo sortearse mediante el estudio de la quimisorción (reactiva) de CO y/o mezclas CO/CO₂ seguida por espectroscopia IR, que posibilitó diferenciar especies superficiales Cu⁰ de Cu⁺, y a partir de allí comprender el proceso de reducción secuencial CuO → Cu₂O → Cu⁰, la sinterización de las partículas de cobre sobre los diferentes soportes y, además, plantear algunas correlaciones entre la estructura y el desempeño catalítico.

Se mostró que sobre los catalizadores oxidados que incluyeron circonia en su formulación [IW Cu/ZrO₂, IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂, 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D)] el Cu²⁺ se reduce parcial y progresivamente a Cu⁺ y Cu⁰ desde los 300 K bajo flujo de una mezcla de 1% CO/He, mientras que sobre IW Cu/Ga₂O₃ se requirieron temperaturas próximas a los 673 K para detectar la reducción a Cu⁰.

La detección de bandas de ν(CO) sobre sitios Cu⁰ y Cu⁺ a 300 K en el conjunto de los catalizadores pre-reducidos en H₂ a 553 K, e incluso su prevalencia luego de haber

sido expuestos a 1% CO/He a 673 K, puso en evidencia la dificultad de reducir CuO por completo a Cu⁰, particularmente en el caso de los catalizadores promovidos con Ga₂O₃ y en el catalizador binario IW Cu/Ga₂O₃.

Las concentraciones superficiales relativas de Cu⁰ y Cu⁺ estimadas por IR y la evolución térmica de las señales de CO-Cu⁰ y CO-Cu⁺ indicaron, en consonancia con los resultados de XPS, el efecto benéfico de la pre-reducción con H₂ de IW Cu/ZrO₂ y 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (es decir, sobre los materiales donde se insinuó el mejor contacto cobre-circonia) para prevenir la sinterización de las partículas de cobre. Suplementariamente, la pre-reducción con H₂ de 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D) e IW Cu/Ga₂O₃ no tuvo un efecto tan apreciable sobre las variaciones de las señales de CO-Cu⁰ y CO-Cu⁺, sugiriendo nuevamente que la galia, y en especial la interacción Cu-Ga₂O₃ (nano-dominios de CuGa₂O₄?), impide la sinterización del cobre.

El empleo concomitante de CO₂ durante la adsorción reactiva de CO sobre los catalizadores binarios IW Cu/ZrO₂ e IW Cu/Ga₂O₃ pre-reducidos en H₂ brindó mayor evidencia acerca del efecto favorable de la pre-reducción con este gas sobre materiales con buen contacto Cu-circonia y de la visible y destacada estabilidad de la cupla redox Cu⁺/Cu⁰ sobre Cu-galia.

Por último, se adjudicó la mayor estabilidad de los catalizadores promovidos con galio a la presencia de la cupla redox Cu⁺/Cu⁰ y se detectaron algunas correlaciones entre la actividad inicial de los catalizadores y la fracción de *ensembles* superficiales de Cu⁰ que permiten proponer nuevos estudios enfocados a un desarrollo racionalizado del sistema Cu-Ga₂O₃-ZrO₂ en procesos de reciclado de CO₂.

Se proponen a continuación algunas acciones futuras para alcanzar una mejor comprensión del conjunto de catalizadores ternarios que incluyen, en primer lugar, un estudio pivotal sobre los materiales binarios Cu/ZrO₂ y Cu/Ga₂O₃:

- Evaluar el comportamiento del par redox Cu⁺/Cu⁰ en los catalizadores binarios pre-reducidos con H₂, en presencia de ambos óxidos de carbono empleando la técnica

de XPS, para estudiar la hipótesis planteada durante las experiencias de IR de que acontece una oxidación parcial del cobre a Cu^{2+} bajo la presencia de CO_2 .

- Estudiar dichos catalizadores mediante las técnicas EXAFS/XANES bajo atmósferas de O_2 , H_2 y CO/CO_2 para verificar fehacientemente el estado de oxidación del cobre en los materiales expuestos a estas diferentes atmósferas, evaluar el comportamiento del par redox Cu^+/Cu^0 y estimar el tamaño de las partículas de cobre (en este último caso nuestros resultados preliminares de HRTEM fueron infructuosos debido a la falta de contraste).
- Estudiar mediante FTIR los catalizadores binarios bajo condiciones de reacción (modo *operando*), es decir en presencia de una atmósfera del tipo $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}$, para detectar posibles intermediarios de reacción.
- Ahondar en estudios sobre los mecanismos de reacción sobre catalizadores modelo bajo diferentes condiciones de reacción utilizando la metodología MES ("Modulated Excitation Spectroscopy"), para diferenciar intermediarios de 'espectadores' empleando diferentes ciclos de conmutación, como por ejemplo: $\text{He} \rightarrow \text{CO}/\text{CO}_2$ y $\text{He} \rightarrow \text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}$, para analizar el impacto de la cupla redox CO/CO_2 y del hidrógeno sobre el par Cu^+/Cu^0 y en la formación de las especies carbonáceas.

En relación a estas dos últimas propuestas se estima que será necesario previamente optimizar estos sistemas catalíticos mediante la síntesis de un nuevo conjunto de catalizadores que contemple las siguientes sugerencias:

- Mejorar la sensibilidad de IR para la detección de intermediarios de reacción, por ejemplo, obteniendo soportes con una mayor área superficial que permitan asegurar una mayor dispersión de las partículas de cobre, y que provean una adecuada concentración de especies carbonato y de sitios OH las cuales han sido sugeridas como intervinientes en el mecanismo de reacción de la síntesis de metanol sobre otros tipos de catalizadores, e.g. $\text{Pd-Ga}_2\text{O}_3$.
- Definir premisas para preparar soportes modelo con fases cristalográficas definidas y estables que permitan afrontar estudios atomísticos detallados.

Anexo 1

Información auxiliar del Capítulo 2

A1.1 Preparación de los óxidos mixtos Ga₂O₃/ZrO₂

Para establecer la cantidad de nitrato de galio que se necesitaba adicionar al ZrO₂ con el objeto de obtener un dado cubrimiento de Ga₂O₃ ($\theta_{\text{Ga}_2\text{O}_3}$) se realizó un cálculo teórico bajo ciertas suposiciones, a saber: se asumió que si una superficie de ZrO₂ estuviera cubierta por una monocapa ($\theta_{\text{Ga}_2\text{O}_3} = 1$) uniforme ideal de β -Ga₂O₃ con el plano (100) expuesto, el espesor de dicha capa ($d_{\text{Ga}_2\text{O}_3}$) sería de 0.3 nm. Se eligió la fase β ya que es la más estable termodinámicamente y que, además, el plano (100) es el más frecuentemente expuesto de esta fase [1,2], por lo que la distancia de 0.3 nm bajo esta suposición es la que corresponde a uno de los lados de la celda unidad.

El cubrimiento de Ga₂O₃ ($\theta_{\text{Ga}_2\text{O}_3}$) se definió como:

$$\theta_{\text{Ga}_2\text{O}_3} = \frac{S_{\text{Ga}_2\text{O}_3}}{S_{\text{ZrO}_2} + S_{\text{Ga}_2\text{O}_3}} \quad (1)$$

donde, $S_{\text{Ga}_2\text{O}_3}$ y S_{ZrO_2} son las áreas expuestas de Ga₂O₃ y ZrO₂, respectivamente.

Considerando las expresiones de la superficie específica del ZrO₂ puro ($S_{\text{BET}} = 25$ m²/g), la densidad del β -Ga₂O₃ ($\rho_{\text{Ga}_2\text{O}_3} = 5.88$ g/cm³ [3]) y el volumen de la monocapa ($V_{\text{Ga}_2\text{O}_3}$), se tiene:

$$S_{\text{BET}} = \frac{S_{\text{ZrO}_2}}{W_{\text{ZrO}_2}} \quad (2)$$

$$\rho_{\text{Ga}_2\text{O}_3} = \frac{W_{\text{Ga}_2\text{O}_3}}{V_{\text{Ga}_2\text{O}_3}} \quad (3)$$

$$V_{Ga_2O_3} = d_{Ga_2O_3} S_{Ga_2O_3} \quad (4)$$

donde W_{ZrO_2} y $W_{Ga_2O_3}$ son las masas de ZrO_2 y Ga_2O_3 empleadas, respectivamente.

Reemplazando y sustituyendo las ecs. (2), (3) y (4) en la ec. (1), se obtiene la expresión buscada:

$$\theta_{Ga_2O_3} = \frac{W_{Ga_2O_3}}{\left(d_{Ga_2O_3} \rho_{Ga_2O_3} S_{BET} W_{ZrO_2} + W_{Ga_2O_3} \right)} \quad (5)$$

A1.2 Cuantificación del Cu

Las concentraciones de Cu en las soluciones se determinaron por fotometría UV-Vis (484 nm) empleando el método de la batocuproína [4], en un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Shimadzu 3600. Para ello, las muestras de cobre se regularon a un pH cercano a 4.3 y se trataron con hidroxilamina hidroclorada para reducir los iones Cu^{2+} a Cu^+ . Posteriormente, se les adicionó citrato de sodio para complejar los iones metálicos e impedir su precipitación. Finalmente, se determinaron las concentraciones de Cu mediante la medición de la absorción molecular del complejo de cobre de color anaranjado que se forma al poner en contacto las soluciones de cobre con el reactivo batocuproína. La calibración del método se realizó empleando soluciones estándar de cobre de concentraciones variables (1.1×10^{-6} a 3.3×10^{-5} M) obtenidas por dilución de una solución madre de 202.3 ppm preparada a partir de la digestión de cobre electrolítico.

Los materiales empleados fueron los siguientes: hidroxilamina hidroclorada (99 %, Sigma Aldrich), batocuproína disulfonato disódica (90 %, Sigma Aldrich), citrato de sodio (99 %, Sigma Aldrich), ácido clorhídrico pro-análisis (37 %, Cicarelli) y cobre electrolítico (99.8 %, Carlo Erba).

A1.3 Especiación de complejos amino de Cu(II) en solución

El nitrato de cobre se disuelve fácilmente en agua para dar el ion acuoso $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [5]. Al poner en contacto estas soluciones con moléculas de NH_3 presentes en soluciones llevadas a pH 11 con NH_4OH se produce la formación de complejos acuo-amino, por desplazamientos sucesivos de las moléculas de agua por grupos o ligandos NH_3 . Los complejos acuo-amino de cobre pasibles de formarse (en adelante 'complejos amino') van desde el $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ al $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, siendo difícil de adicionar la quinta molécula de NH_3 [5]. Bajo excitación con radiación UV-Vis estos complejos presentan transiciones características según la cantidad de ligandos amino presentes en la esfera de coordinación del catión Cu^{2+} . Sus máximos característicos se hallan localizados entre 600 y 813 nm en solución acuosa (ver Tabla A1.1 [5,6]).

Tabla A1.1: Máximos de las bandas de absorción UV-VIS características de los complejos acuo-amino de cobre en solución acuosa $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2+}$ [5,6*].

Número de ligandos NH_3 (n)	Longitud de onda (nm)
n = 0	814
n = 1	739
n = 2	676
n = 3	623
n = 4	595, 605*
n = 5	640/905 (hombro)

En la Figura A1.1 se observan los espectros de absorción de las especies acuo-amino de cobre [5]. Los complejos amino de Cu^{2+} son de un azul mucho más intenso que el del ion Cu^{2+} acuoso, debido al intenso campo ligante generado por los grupos NH_3 , que provoca un corrimiento de la banda de absorción hacia menores longitudes de onda [5]. Bajo excitación con radiación UV-Vis estos complejos presentan transiciones

características según la cantidad de ligandos amino presentes en la esfera de coordinación del catión Cu^{2+} . En solución acuosa sus máximos característicos se hallan localizados entre 600 y 813 nm [5,6].

En la Figura A1.2 se observan los espectros UV-Vis correspondientes a la absorción de soluciones de nitrato de cobre, para diferentes concentraciones de la sal y a pH 11, adquiridos en la región de los 450 a 900 nm, a temperatura ambiente. De acuerdo a los valores reportados por Jorgensen [5] y Amara et al. [6] la posición del máximo de absorción de los espectros a ~ 600 nm sugiere que el cobre se encuentra a este pH predominantemente bajo la forma del complejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, lo cual es coherente con el intenso color azul observado en las soluciones preparadas. Asimismo, se observa un claro incremento de la intensidad de la señal al aumentarse la concentración de la solución de cobre.

En la Figura A1.3 se observa el diagrama de especiación de Cu^{2+} en solución amoniacal. Este diagrama se realizó para considerar la asociación del metal con los ligandos amino y ponderar la eventual formación de hidróxidos y/o carbonatos provenientes de la disolución de CO_2 del ambiente. El diagrama se efectuó empleando una base de constantes de equilibrio (Ver Tabla A1.2) [6-15].

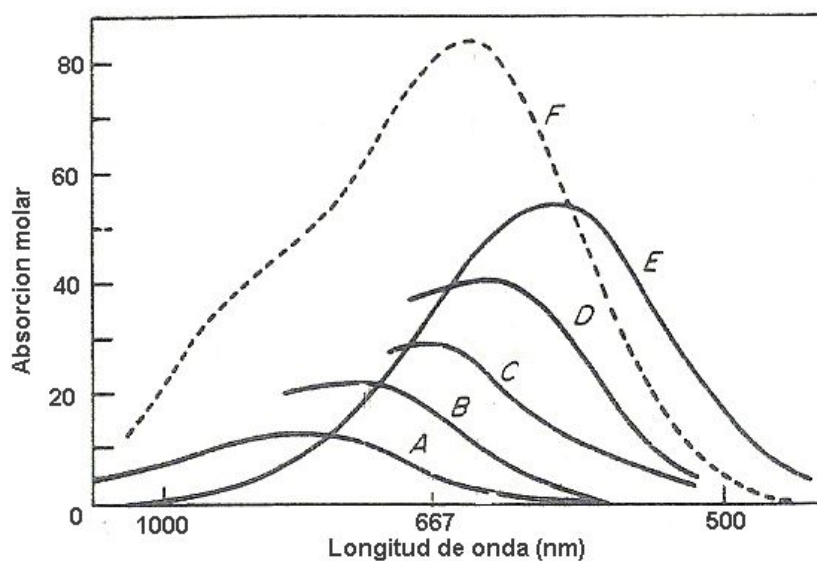


Figura A1.1: Espectros de absorción en solución de especies acuo-amino de cobre: A) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, B) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, C) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, D) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, E) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ y F) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ [5].

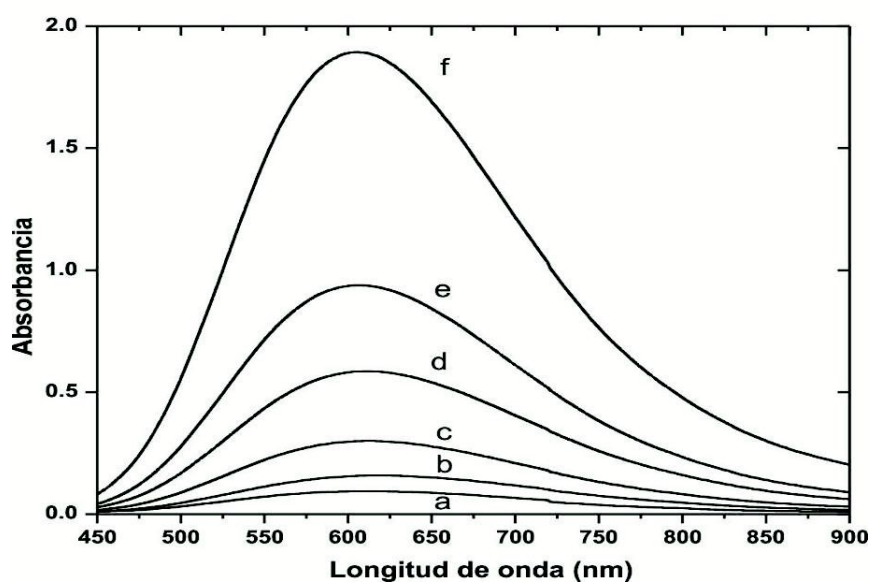


Figura A1.2: Espectros de absorción de soluciones de nitrato de cobre a pH 11. Concentración de cobre: a) $3.6 \cdot 10^{-4}$, b) $6.7 \cdot 10^{-4}$, c) $1.3 \cdot 10^{-3}$, d) $2.6 \cdot 10^{-3}$, e) $4.7 \cdot 10^{-3}$, y f) $7.2 \cdot 10^{-3}$ M.

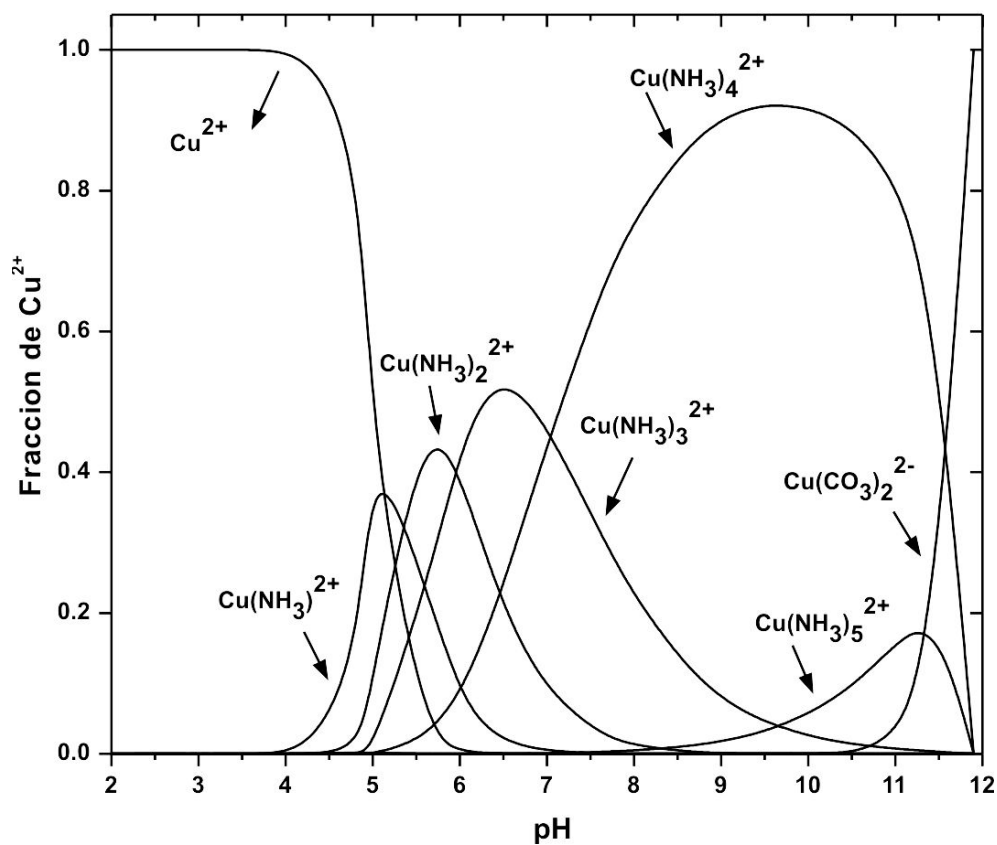


Figura A1.3: Diagrama de especiación de Cu^{2+} en solución amoniacal. Condiciones experimentales: $[\text{Cu}]_{\text{TOT}} = 5.2 \times 10^{-2} \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$, $P_{\text{CO}_2} = 3.55 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$.

Tabla A1.2: Factores estequiométricos y constantes de equilibrio [6-15].

Componentes	Cu(OH) ₂	H ⁺	NH ₃	CO ₂ (g)	NO ₃ ⁻	Log K
Especies						
Cu ²⁺	1	2	0	0	0	8.34
H ⁺	0	1	0	0	0	0
NH ₃	0	0	1	0	0	0
OH ⁻	0	-1	0	0	0	-14
CO ₂ (aq)	0	0	0	1	0	-1.47
HCO ₃ ⁻	0	-1	0	1	0	-7.82
CO ₃ ²⁻	0	-2	0	1	0	-18.15
Cu(CO ₃) (aq)	1	0	0	1	0	-3.04
Cu(CO ₃) ₂ ²⁻	1	-2	0	1	0	-17.95
Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺	2	2	0	0	0	5.73
Cu(OH) ⁺	1	1	0	0	0	0.34
Cu(OH) ₃ ⁻	1	-1	0	0	0	-17.96
Cu(OH) ₄ ²⁻	1	-2	0	0	0	-31.06
Cu(OH) ₂ (aq)	1	0	0	0	0	-6.74
NH ₄ ⁺	0	1	1	0	0	9.26
Cu(NH ₃) ²⁺	1	2	1	0	0	12.65
Cu(NH ₃) ₂ ²⁺	1	2	2	0	0	16.32
Cu(NH ₃) ₃ ²⁺	1	2	3	0	0	19.36
Cu(NH ₃) ₄ ²⁺	1	2	4	0	0	21.66
Cu(NH ₃) ₅ ²⁺	1	2	5	0	0	21.20
NO ₃ ⁻	0	0	0	0	1	0

pH elegido, [Cu]_{TOT} = 5.2 × 10⁻² M, {Cu(OH)₂} = 1, p_{CO2} = 3.55 × 10⁻⁴ atm.

$$[\text{Cu}]_{\text{TOT}} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{CO}_3)] (\text{aq}) + [\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}] + 2[\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}] + [\text{Cu}(\text{OH})^+] + [\text{Cu}(\text{OH})_3^-] + [\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}] + [\text{Cu}(\text{OH})_2] (\text{aq}) + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}]$$

A1.4 Referencias

- [1] E. A. González, P. V. Jasen, A. Juan, S. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; Hydrogen adsorption on β -Ga₂O₃ (100) surface containing oxygen vacancies; *Surf. Sci.*, 575, **2005**, 171-180.
- [2] V. M. Bermúdez, The structure of low-index surfaces of β -Ga₂O₃; *Chem. Phys.*, 323, **2006**, 193-203.
- [3] D. R. Lide; Handbook of chemistry and physics; CRC Press, USA-Florida-Boca Raton, **1991**, 1-2392.
- [4] APHA Standard Methods; Método 3500-Cu C; Método de la Batocuproína, **1998**, vigésima edición, 3-73.
- [5] C. K. Jorgensen; Absorption spectra and chemical bonding in complexes; Pergamon, London, **1962**, segunda edición, 983-984.
- [6] M. Amara, M. Bettahar, L. Gengembre, D. Olivier; Preparation, spectroscopic characterization and stability of silica-supported copper (I) species; *Appl. Catal.*, 35, **1987**, 153-168.
- [7] W. Stumm, J. J. Morgan; Aquatic Chemistry Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters; Jon Wiley & Sons, USA-Nueva York, **1996**, tercera edición, 270, 300, 363, 397, 558.
- [8] J. A. Dean; Lange's Handbook Chemistry; McGraw Hill Book Company, USA-Tennessee-Knoxville, **1978**, 1-443.
- [9] K. W. Whitten, K. D. Gailey, R. E. Davis; Química General; McGraw Hill, México, **1992**, tercera edición, 1-884.
- [10] X. Wang, Q. Chen, H. Hu, Z. Yin, Z. Xiao; Solubility prediction of malachite in aqueous ammoniacal ammonium chloride solutions at 25°C; *Hydrometallurgy*, 99, **2009**, 231-237.
- [11] G. Senanayake; Role of copper(II), carbonate and sulphite in gold leaching and thiosulphate degradation by oxygenated alkaline non-ammoniacal solutions; *Miner. Eng.*, 18, **2005**, 409-426.

- [12] I. Giannopoulou, D. Parias, I. Paspaliaris; Electrochemical modeling and study of copper deposition from concentrated ammoniacal sulfate solutions; *Hydrometallurgy*, 99, **2009**, 58-66.
- [13] X. Tong, S. Song, J. He, F. Rao, A. López-Valdivieso; Activation of high-iron marmatite in froth flotation by ammoniacal copper(II) solution; *Miner. Eng.*, 20, **2007**, 259-263.
- [14] J. Wang, H. Ban, X. Teng, H. Wang, K. Ladwig; Impacts of pH and ammonia on the leaching of Cu(II) and Cd(II) from coal fly ash; *Chemosphere*, 64, **2006**, 1892-1898.
- [15] J. O. Nriagu; Copper in the environment part I: ecological cycling, John Wiley & Sons Inc., Canadá-Ontario, **1979**, 43-75.

Anexo 2

Resultados de desempeño catalítico de una nueva serie de catalizadores e información auxiliar del Capítulo 3

A partir del análisis y comparación del desempeño catalítico del conjunto de catalizadores preparados (incluyendo, especialmente, los resultados de estabilidad), se optó por sintetizar una serie adicional de aquéllos que mostraran el mejor desempeño, es decir los de la serie $x\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu/ZrO}_2$. Estos nuevos materiales se sintetizaron con el objetivo de evaluar con más detalle el impacto de la relación atómica Ga/Cu, tanto en la selectividad a metanol como en la estabilidad de los catalizadores a lo largo del tiempo de reacción y, además, para considerar una situación similar a una parada de planta, lo cual se consigue simular en el laboratorio, de manera simple, interrumpiendo el flujo de la mezcla reactiva por varias horas y dejando así al catalizador en contacto estático con la mezcla reaccionante.

A2.1 Preparación

Para la obtención de un nuevo stock de ZrO_2 puro se elaboraron 4 lotes (~ 20 g de ZrO_2 por lote), a partir de la hidrólisis de n-propóxido de circonio en 1-propanol a temperatura ambiente, siguiendo el mismo procedimiento empleado para la preparación del lote base (ver Capítulo 2) [1].

El stock resultante presentó una superficie específica algo superior a la del anterior ($S_{\text{BET}} = 35 \text{ m}^2/\text{g}$), por lo cual la serie adicional de catalizadores se preparó con una carga de cobre de ~ 2.6 % p/p con la intención de preservar la relación entre carga del metal y área superficial específica del soporte ZrO_2 . La nueva serie de catalizadores se sintetizó siguiendo el mismo procedimiento empleado anteriormente, adicionando la sal de galio a posteriori de tener el material binario IE Cu/ ZrO_2 secado y calcinado (ver Capítulo 2). Cabe mencionar que el proceso global de intercambio iónico de los complejos amino de cobre a pH 11 seguido del secado y calcinado del material luego

del intercambio se repitió un total de 3 veces, para obtener finalmente el óxido de circonio intercambiado con la suficiente cantidad de cobre. Es sobre este precursor que posteriormente se procedió a incorporar la galia por impregnación por humedad incipiente. Las relaciones atómicas Ga/Cu se escogieron teniendo en cuenta que, de acuerdo a lo observado en el screening de los catalizadores, un incremento en la relación atómica Ga/Cu por encima de 2 no reportó mejoras en la actividad a metanol. Por lo tanto, se prepararon materiales con relaciones atómicas Ga/Cu de 1/4, 1/1 y 2/1, es decir adicionando 0.96, 3.8 y 7.7 % p/p Ga₂O₃ respectivamente. Estos nuevos catalizadores se denominan de aquí en más x-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂, como en el texto principal.

A2.2 Caracterización del soporte puro ZrO₂ y los catalizadores

En la Tabla A2.1 se encuentran los resultados de área superficial específica (S_{BET}) del soporte puro y de los catalizadores IE Cu/ZrO₂, x-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂. De tales resultados es posible inferir al realizar una comparación entre las superficies específicas del stock de circonia previamente sintetizada (que fuera presentada en el Capítulo 2, S_{BET} = 25 m²/g, 50 g por lote) con la de este nuevo stock (S_{BET} = 35 m²/g, 20 g por lote), que el cambio de escala (de 2.5 veces) en la preparación de ZrO₂, por el mismo procedimiento, trajo aparejado un aumento de ~30 % en la S_{BET} del ZrO₂. Esto es indicativo de importantes fenómenos de transporte asociados con la diferente relación superficie-volumen de las preparaciones y/o el impacto del mezclado, que ponen de relieve el delicado balance de fenómenos físicos vs. químicos asociado a estas preparaciones.

Claramente, la adición de cobre por intercambio iónico al soporte circonia produjo un decrecimiento de la superficie específica. Por su parte, el incremento de la carga de Ga₂O₃ sobre el Cu-ZrO₂ secado y calcinado, a posteriori del IE del metal, condujo a una marcada disminución de la S_{BET} . Este decrecimiento de las S_{BET} sugiere un progresivo bloqueo de los poros de los materiales. En la Figura A2.1 se halla

Tabla A2.1: Parámetros estructurales del nuevo stock de soporte ZrO_2 y de los catalizadores.

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	V_p ($\text{cm}^3_{\text{STP}}/\text{g}$) ^a	d_p (Å) ^b
ZrO_2	35	0.028	27.5
IE Cu/ ZrO_2	29	-	-
0.96- Ga_2O_3 /IE Cu/ ZrO_2	19	-	-
3.8- Ga_2O_3 /IE Cu/ ZrO_2	9	-	-
7.7- Ga_2O_3 /IE Cu/ ZrO_2	12	-	-

^a Volumen de poros. ^b Diámetro de poros determinado por el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

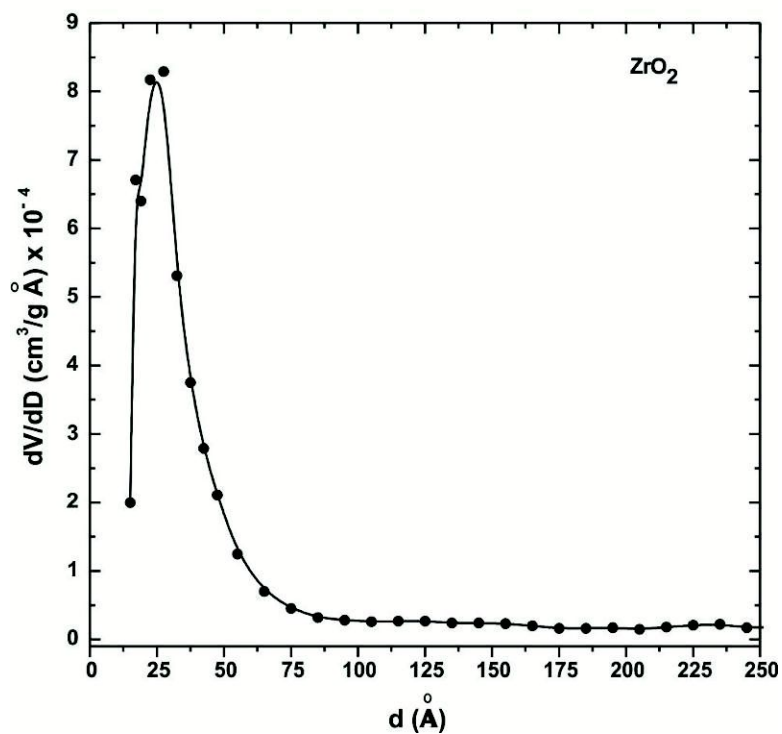


Figura A2.1: Distribución de tamaños de poros del nuevo stock de ZrO_2 .

representada la distribución de tamaños de poros del soporte óxido de circonio, la cual indica que el material posee una distribución unimodal estrecha de tamaños de poros, con un máximo a 25 Å.

A2.3 Evaluación catalítica

El estudio de desactivación de la nueva serie de catalizadores a lo largo del tiempo de reacción empleando la mezcla M2 ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{He}$, 75/22/3 %) como gas de alimentación bajo iguales condiciones de presión y temperatura (523 K y 3 MPa), luego de aplicar el mismo pre-tratamiento usado en el screening general ya indicado en el Capítulo 3. El tiempo total de reacción con cada catalizador fue de 30 h: inicialmente 8 h a GHSV $\sim 20000 \text{ h}^{-1}$ ('condición a'), seguido de 4 h a GHSV $\sim 10000 \text{ h}^{-1}$ ('condición b'), continuando con un lapso de 10 h bajo condiciones estáticas (GHSV = 0 h^{-1} ; exposición a la mezcla de equilibrio termodinámico o 'condición c', situación similar a una parada de planta), y finalmente 8 h a GHSV $\sim 20000 \text{ h}^{-1}$ (nuevamente 'condición a').

En la Tabla A2.2 se resumen los resultados de actividad catalítica a metanol, agua y monóxido de carbono, selectividad y rendimiento a metanol, y conversión de dióxido de carbono de los diversos catalizadores de la nueva serie $x\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu/ZrO}_2$. El catalizador binario IE Cu/ZrO₂ se incluyó también en el test, para poder realizar una comparación vis-à-vis con los catalizadores ternarios. En las Figuras A2.2 y A2.3 se hallan representados los valores de actividad catalítica y selectividad a metanol en estado pseudo-estacionario.

Luego de 8 h bajo reacción en la 'condición a' (GHSV $\sim 20000 \text{ h}^{-1}$) los cuatro catalizadores mostraron actividades a metanol similares, difiriendo como máximo las actividades de los catalizadores ternarios en ~ 2 a 7 % respecto del IE Cu/ZrO₂ (ver Tabla A2.2 y Figura A2.2). Sin embargo, las selectividades a metanol de los catalizadores ternarios fueron consistentemente superiores a la del IE Cu/ZrO₂.

Tabla A2.2: Desempeño catalítico para la síntesis de metanol de los catalizadores x-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ al cabo de 30 h de reacción.

Catalizador	GHSV (h ⁻¹)	R _{CH₃OH} x 10 ⁸ mol/g _{cat} s	R _{CO} x 10 ⁸ mol/g _{cat} s	R _{H₂O} x 10 ⁸ mol/g _{cat} s	S _{CH₃OH} (%)	Y _{CH₃OH} (%)	X _{CO₂} (%)
IE Cu/ZrO ₂	20000 ^a	143 (153)	138 (154)	104 (94)	51 (50)	0.93 (0.99)	1.83 (1.98)
	11000 ^b	100	123	51	45	1.32	2.93
	0 ^c	-	-	-	-	-	-
0.96-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	20000 ^a	117 (113)	82 (85)	118 (106)	59 (57)	0.75 (0.74)	1.27 (1.30)
	20000 ^a	147 (150)	88 (88)	145 (124)	62 (63)	0.96 (0.96)	1.54 (1.52)
	19000 ^b	140	84	154	63	1.04	1.66
3.8-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	0 ^c	-	-	-	-	-	-
	20000 ^a	108 (109)	58 (56)	137 (137)	65 (66)	0.72 (0.70)	1.11 (1.06)
	20000 ^a	145 (139)	65 (61)	145 (83)	69 (70)	0.93 (0.89)	1.34 (1.27)
7.8-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	15000 ^b	125	56	132	69	1.25	1.82
	0 ^c	-	-	-	-	-	-
	20000 ^a	107 (106)	41 (40)	141 (130)	73 (73)	0.70 (0.67)	0.96 (0.92)
7.8-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	20000 ^a	153 (146)	54 (54)	123 (106)	74 (73)	0.97 (0.93)	1.32 (1.28)
	13000 ^b	118	51	66	70	1.32	1.90
	0 ^c	-	-	-	-	-	-
	20000 ^a	105 (112)	39 (33)	102 (102)	73 (77)	0.67 (0.74)	0.92 (0.96)

Condiciones experimentales: P= 3 MPa, T= 523 K, M2: H₂/CO₂/He (75/22/3 %). ^a Condición operativa de referencia ('condición a', 8 h).

^b Condición para obtener datos a isoconversión ('condición b', 4 h). ^c Condición a reactor estático ('condición c', 10 h).

Paréntesis: Valores iniciales del desempeño catalítico (t < 1 h).

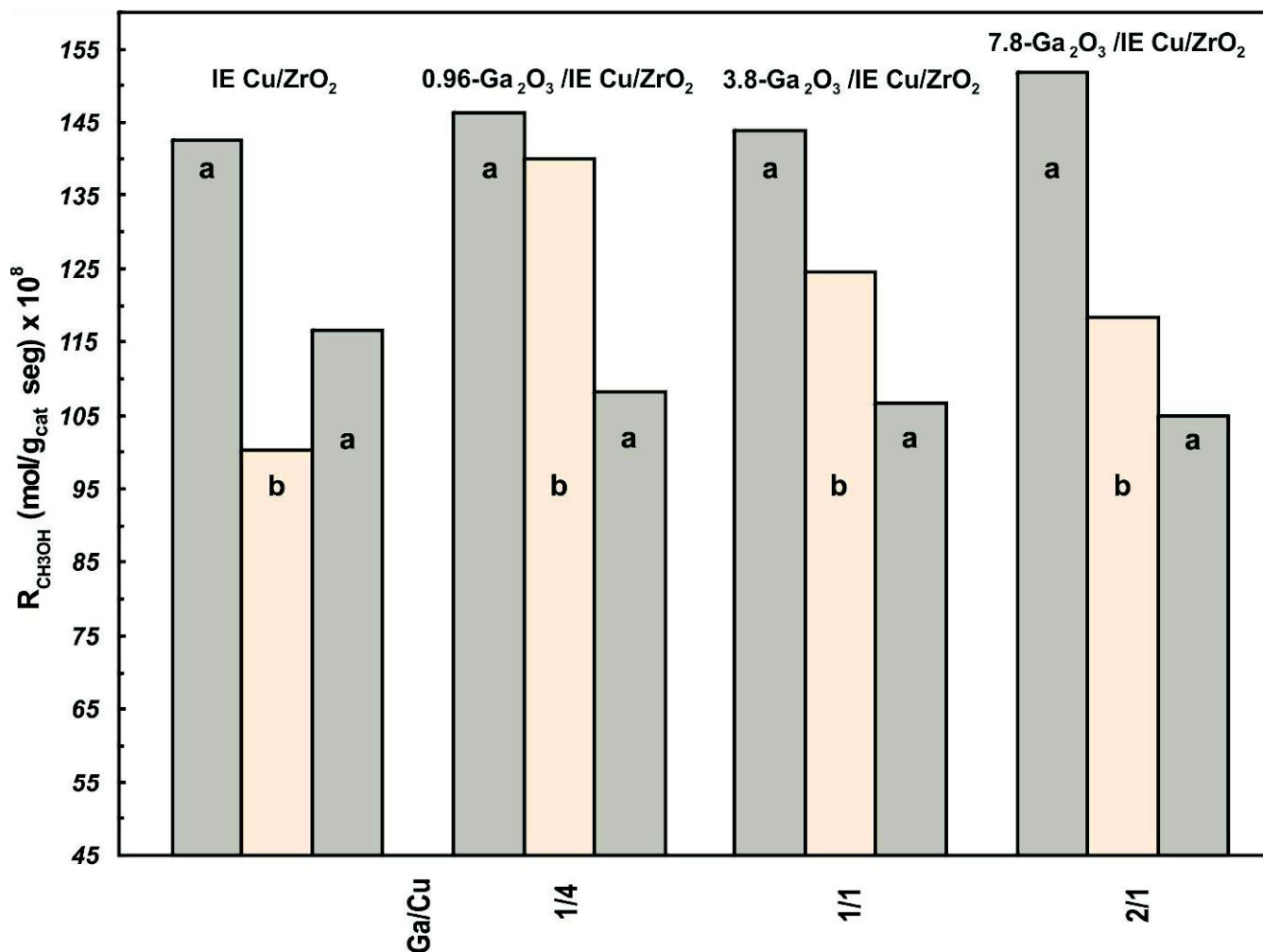


Figura A2.2: Actividad a metanol bajo reacción con la mezcla M2 (H₂/CO₂/He, 75/22/3 %) a P= 3 MPa y T= 523 K. Condición 'a', barras grises (luego de 8 h), condición 'b', barras anaranjadas (luego de 4 h). GHSV~ 20000 - 10000 h⁻¹.

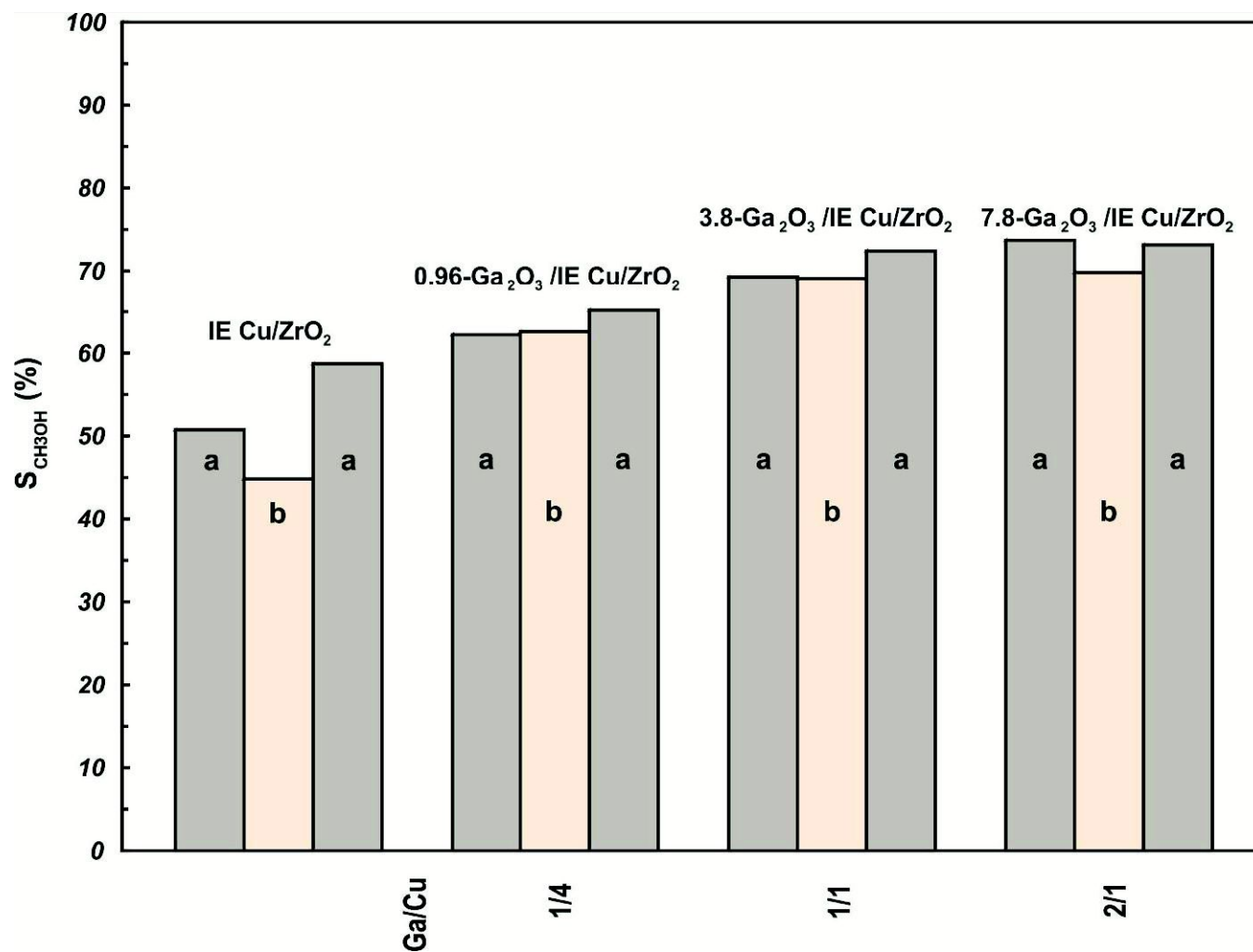


Figura A2.3: Selectividad a metanol bajo reacción con la mezcla M2 (H₂/CO₂/He, 75/22/3 %) a P= 3 MPa y T= 523 K.

Condición 'a', barras grises (luego de 8 h), condición 'b', barras anaranjadas (luego de 4 h). GHSV~ 20000 – 10000 h⁻¹.

Durante las siguientes 4 h bajo corriente, se ajustó la velocidad espacial empleada con cada catalizador ('condición b'), de manera de conseguir condiciones de iso-conversión ($X_{CO_2} \sim 1.8 \%$). La selectividad a metanol (o similarmente -en este caso- el rendimiento a metanol) fue superior con el aumento de la carga de galia, o la relación atómica Ga/Cu. Esto demuestra que la promoción del catalizador IE Cu/ZrO₂ con el óxido de galio produjo una mejora en la selectividad a metanol de los catalizadores ternarios Cu-Ga-Zr si se comparan los resultados de los catalizadores ternarios para la 'condición b' y del catalizador IE Cu/ZrO₂ para la 'condición a' respectivamente (ver Figuras A2.3 y A2.4). Por otro lado, la promoción del catalizador IE Cu/ZrO₂ con galia produjo una disminución de la velocidad de formación de monóxido de carbono y agua, lo que sugiere que con la presencia y el incremento de la carga de galia la reacción reversa de desplazamiento de gas de agua (RGWS) se halla desfavorecida.

En la Figura A2.5 se representan las conversiones de dióxido de carbono en función del tiempo de reacción para las distintas condiciones de operación empleadas. Nuevamente, como se encontró anteriormente en el estudio de screening (Capítulo 3), los catalizadores ternarios presentan una mayor estabilidad a lo largo del tiempo de reacción respecto del catalizador IE Cu/ZrO₂. Luego de exponer los catalizadores a una alta concentración de los productos de la reacción (agua en particular, situación propia de una parada de planta), al discontinuar el flujo del gas de alimentación por un periodo de 10 h (condición c) y después de restablecer el flujo de la mezcla reaccionante (condición a) se observa en todos los casos que las conversiones de dióxido de carbono se ven afectadas negativamente. Sin embargo, los catalizadores ternarios mostraron ser más estables que el catalizador binario IE Cu/ZrO₂, con el que se aprecia un decrecimiento continuo en la actividad catalítica, lo cual pone de relieve nuevamente la ventaja de la adición de galia. En relación con esta observación, como ya se mencionara en el Capítulo 3, Schüth y colaboradores [2] han destacado en un estudio reciente realizado con un gran conjunto de

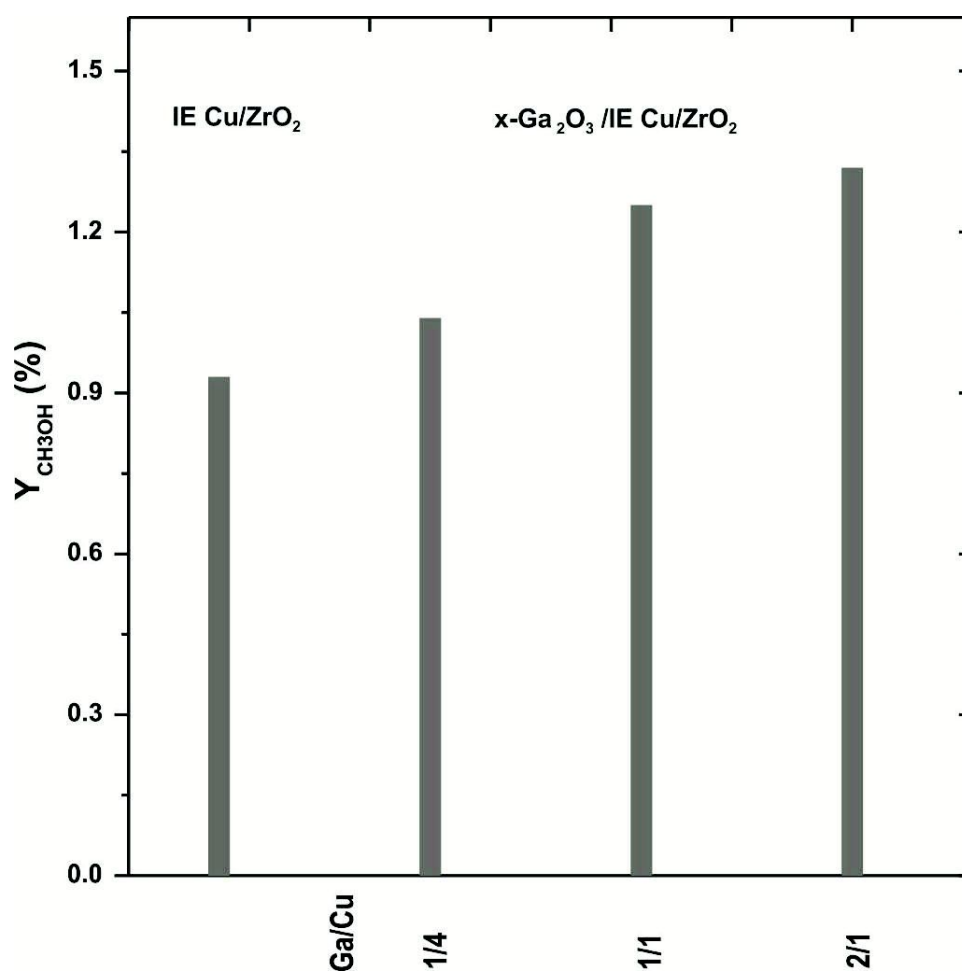


Figura A2.4: Rendimiento a metanol del catalizador binario IE Cu/ZrO₂ y los catalizadores ternarios x-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ evaluados a iso-conversión ($X_{\text{CO}_2} \sim 1.8 \%$), es decir 'condición b'.

Condiciones experimentales: P= 3 MPa, T= 523 K, GHSV: variable, H₂/CO₂/He: 75/22/3 %.

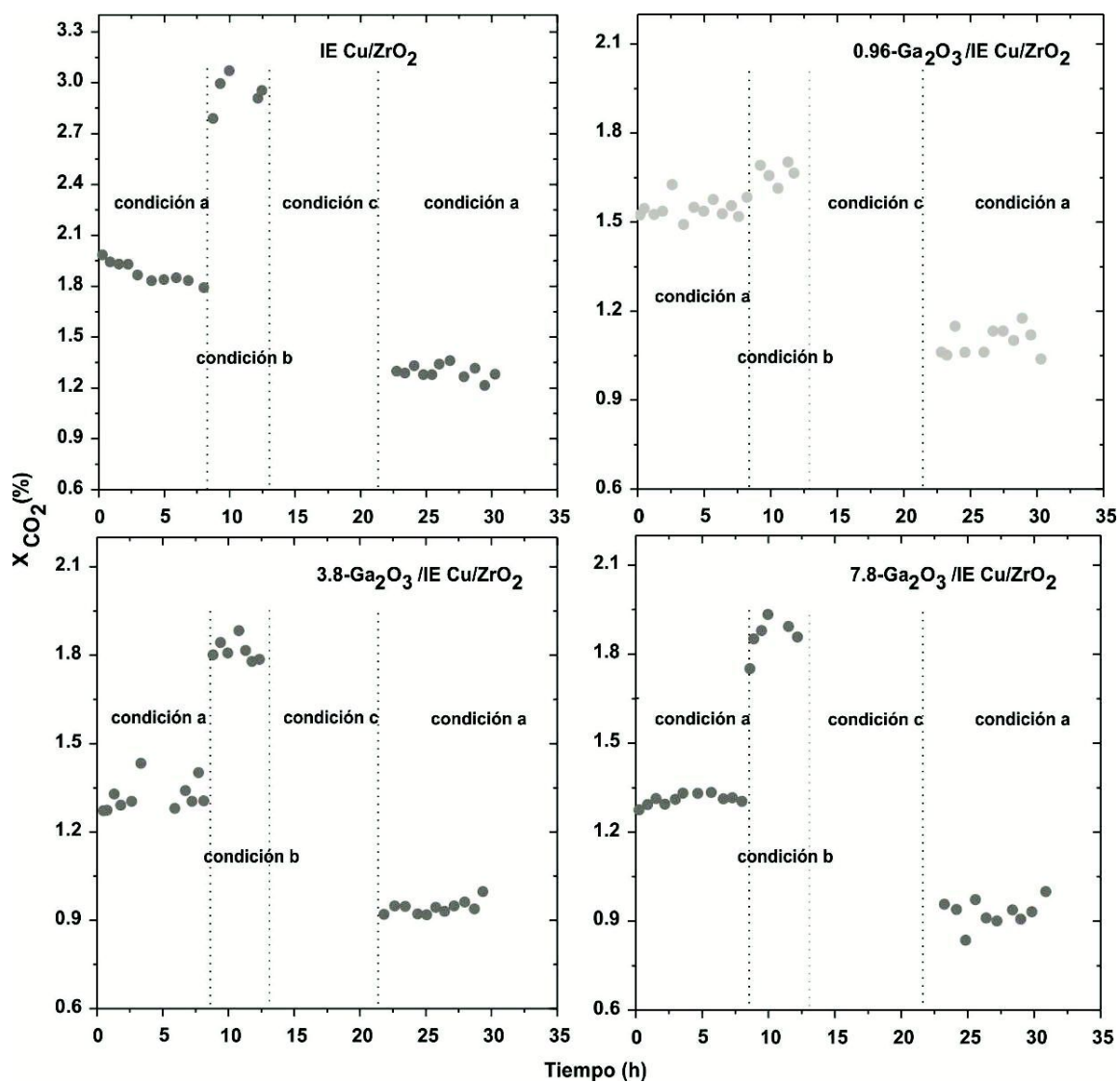


Figura A2.5: Conversión de dióxido de carbono en función del tiempo de reacción con la mezcla M2. Condiciones experimentales: P= 3 MPa, T= 523 K, Condición a: GHSV ~ 20000 h⁻¹; Condición b: GHSV ~ 10000 h⁻¹; Condición c: Reactor estático (GHSV = 0 h⁻¹).

catalizadores de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para la síntesis de metanol que: (i.) la adición de Al^{3+} ayudaba a incrementar la superficie específica de los mismos y la dispersión de Cu y, también, que (ii.) reducía el sinterizado del metal bajo condiciones de reacción. Esta última observación, que está en concordancia con hallazgos de Kurtz et al. [3] parece tener íntima relación con los aquí reportados, ya que se observa mayor estabilidad (menor sinterizado?) cuando hay presencia de galia. Finalmente, como también se hiciera notar en el Capítulo 3, esta mejora en la estabilidad de los catalizadores ternarios se halla en concordancia con lo observado también por Toyir et al., quienes reportaron que la galia estabilizaba los catalizadores del tipo $\text{Cu-Zn-Ga}/\text{SiO}_2$ [4,5].

En torno a estos materiales se plantean aún muchas preguntas, siendo necesario un escrutinio más detallado o caracterización de los mismos para poder comprender su desempeño catalítico más profundamente.

A2.4 Curvas de calibrado empleadas para la cuantificación de reactivos y productos

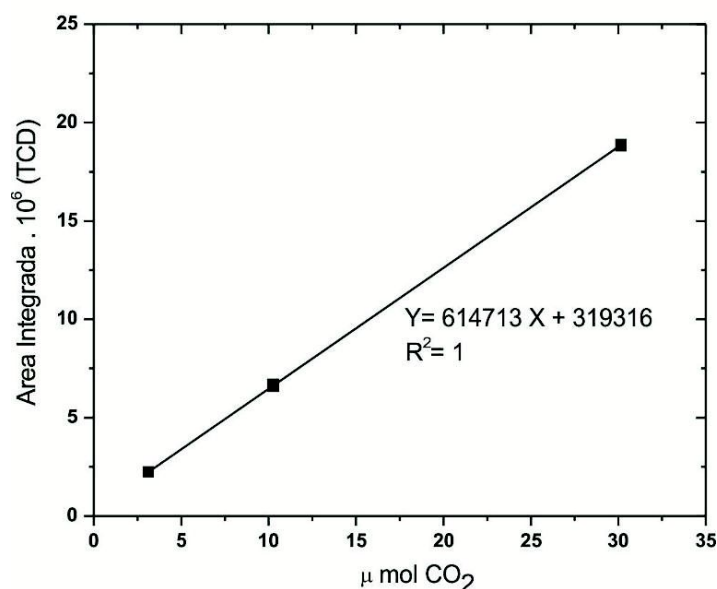


Figura A2.6: Curva de calibrado empleada para cuantificar CO_2 en CG2. Para realizarla se empleó una mezcla ternaria $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}$ (75/22/3 %), utilizando loops de muestreo de diferentes volúmenes previamente calibrados.

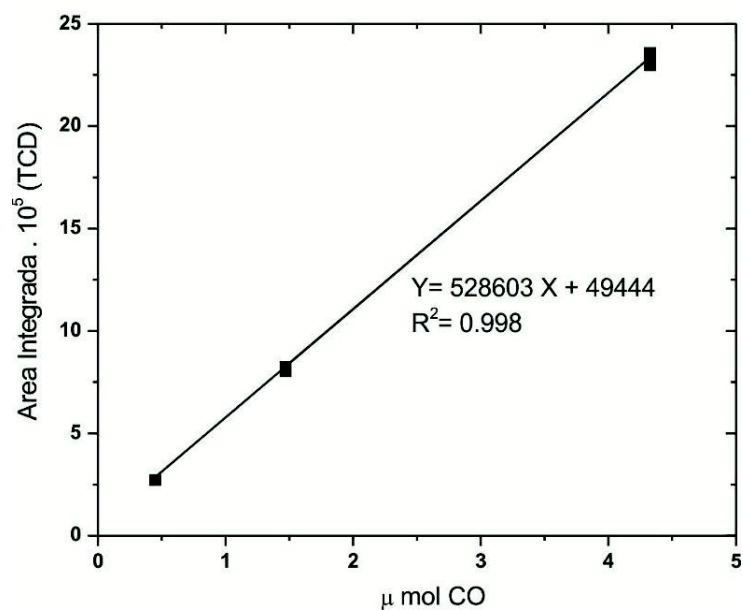


Figura A2.7: Curva de calibrado empleada para cuantificar CO en CG2. Para realizarla se empleó la mezcla H₂/CO₂/CO (75/22/3 %), utilizando loops de muestreo de diferentes volúmenes previamente calibrados.

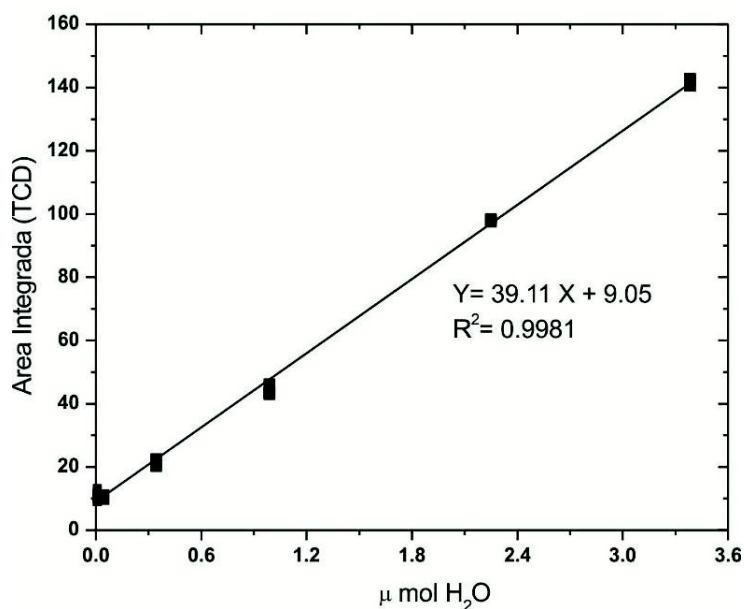


Figura A2.8: Curva de calibrado empleada para cuantificar H₂O en CG1. Para realizarla se prepararon gravimétricamente soluciones de agua/metanol, en concentraciones de agua crecientes. La curva de calibrado se realizó mediante inyecciones de las mezclas líquidas con una jeringa cromatográfica.

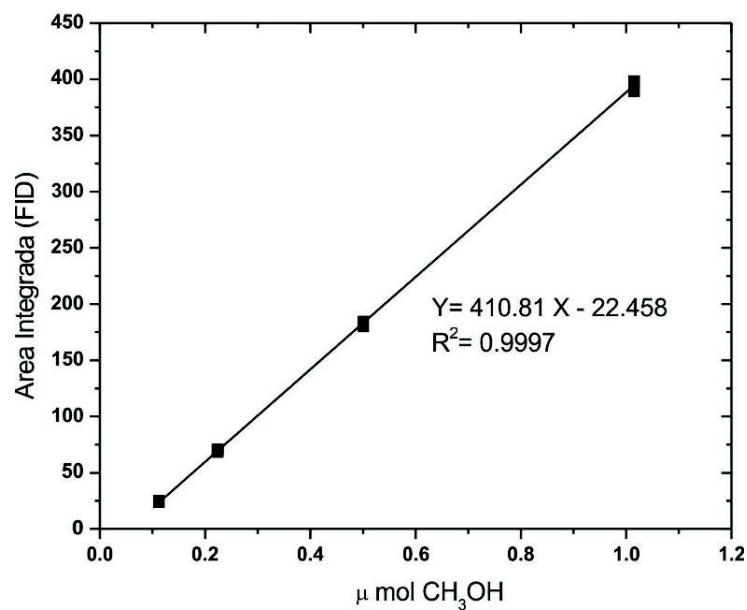


Figura A2.9: Curva de calibrado empleada para cuantificar CH_3O en CG1. Para realizarla se prepararon gravimétricamente soluciones de metanol/agua, en concentraciones de metanol crecientes. La curva de calibrado se realizó mediante inyecciones de las mezclas líquidas con una jeringa cromatográfica.

A2.5 Referencias

- [1] P. B. Sanguineti; Preparación de ZrO_2 dopado con Ga_2O_3 para su empleo como soporte de catalizadores; Tesis de Grado Licenciatura en Química, Facultad de Ingeniería Química, UNL, Santa Fe, **2008**, 1-73.
- [2] C. Baltes, S. Vukojević, F. Schüth; Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of $CuO/ZnO/Al_2O_3$ catalysts for methanol synthesis; *J. Catal.*, 258, **2008**, 334-344.
- [3] M. Kurtz, H. Wilmer, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler; Deactivation of supported copper catalysts for methanol synthesis; *Catal. Lett.*, 86, **2003**, 77-80.
- [4] J. Toyir, P. Ramírez de la Piscina, J. L. G. Fierro, N. Homs; Catalytic performance for CO_2 conversion to methanol of gallium-promoted copper-based catalysts: influence of metallic precursors; *Appl. Catal. B*, 34, **2001**, 255-266.
- [5] J. Toyir, P. Ramírez de la Piscina, J. L. G. Fierro, N. Homs; Highly effective conversion of CO_2 to methanol over supported and promoted copper-based catalysts: influence of support and promoter; *Appl. Catal. B*, 29, **2001**, 207-215.

Anexo 3

Información auxiliar del Capítulo 4

A3.1 Resultados adicionales de XPS

Tabla A3.1: Energías de enlace (BE), FWHM y áreas de los picos Ga 2p_{3/2} y Zr 3d_{5/2}.

Material	Tratamiento ^a	Ga 2p _{3/2}			Zr 3d _{5/2}		
		BE (eV)	FWHM (eV)	Área ^c	BE (eV)	FWHM (eV)	Área ^c
ZrO ₂	O ₂ - 523 K	-	-	-	182.2	2.1	9950
6-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	O ₂ - 523 K	1118.1	2.9	6148	181.9	2.3	7436
Ga ₂ O ₃	O ₂ - 523 K	1118.0	2.9	14527	-	-	-
IW Cu/ZrO ₂	O ₂ - 523 K	-	-	-	182.0	2.3	12998
	H ₂ - 553 K	-	-	-	182.2	2.8	12543
IW Cu/6-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	O ₂ - 523 K	1117.9	2.9	6847	181.9	2.4	3907
	H ₂ - 553 K	1118.0	2.9	7072	182.1	2.3	3733
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	O ₂ - 523 K	1118.0	2.9	4194	182.0	2.5	7458
	H ₂ - 553 K	1118.1	2.9	4439	182.2	2.5	7706
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂ (D)	O ₂ - 523 K	1118.1	2.9	2011	182.3	2.3	5553
	H ₂ - 553 K	1118.1	2.9	2457	182.3	2.4	7115
IW Cu/Ga ₂ O ₃	O ₂ - 523 K	1117.9	2.9	14880	-	-	-
	H ₂ - 553 K	1118.0	2.8	16397	-	-	-
IW Cu/Ga ₂ O ₃	O ₂ - 523 K ^b	1117.9	2.9	12935	-	-	-
	H ₂ - 553 K ^b	1118.0	2.9	12162	-	-	-
IE Cu/Ga ₂ O ₃	O ₂ - 523 K	1118.2	2.9	18244	-	-	-
	H ₂ - 553 K	1118.3	2.7	17266	-	-	-

^a O₂: Oxidación a 523 K (10 min) bajo flujo de 5%O₂/Ar. H₂: Reducción a 553 K (20 min) bajo flujo de 5%H₂/Ar. Luego de cada pre-tratamiento las muestras se enfriaron bajo flujo de gas hasta 473 K antes de evacuar. ^b Luego de cada pre-tratamiento las muestras se enfriaron bajo flujo hasta 343 K antes de evacuar. ^c Las áreas de los picos obtenidas de los ajustes fueron corregidas por los factores de transmisión, factor de Scofield y camino libre medio de los electrones utilizando para esta corrección la base de datos del Software CasaXPS.

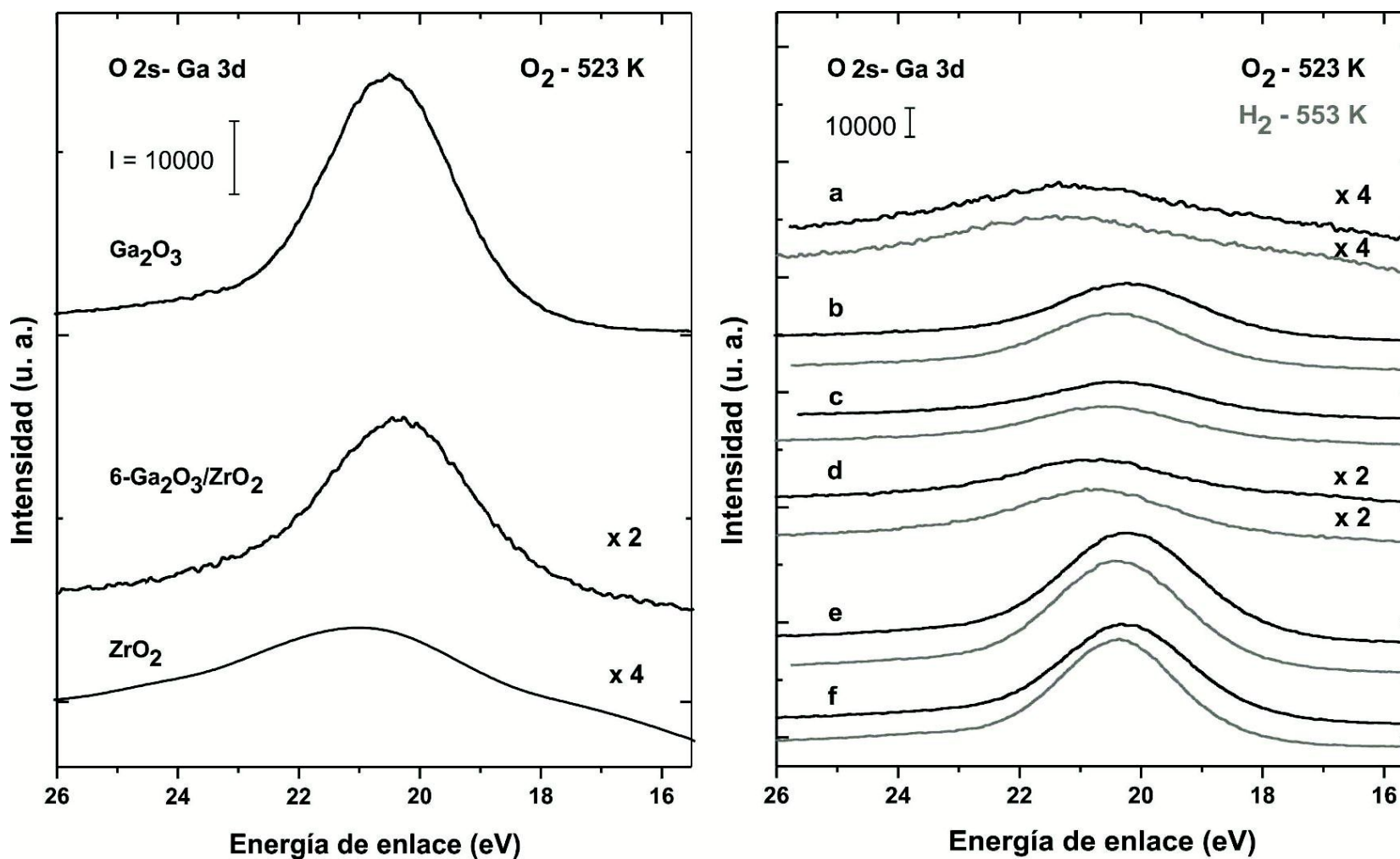


Figura A3.1: Espectros XPS O 2s-Ga 3d de los soportes y de los catalizadores binarios y ternarios, luego de ser expuestos a atmósferas oxidante a 523 K (10 min) bajo flujo de 5% O_2 /Ar (trazas negras) y reductora a 553 K (20 min) bajo flujo de 5 % H_2 /Ar (trazas grises).

a) IW Cu/ ZrO_2 , b) IW Cu/ $6\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, c) $6\text{-Ga}_2\text{O}_3$ /IE Cu/ ZrO_2 , d) $6\text{-Ga}_2\text{O}_3$ /IE Cu/ ZrO_2 (D), e) IW Cu/ Ga_2O_3 , y f) IE Cu/ Ga_2O_3 .

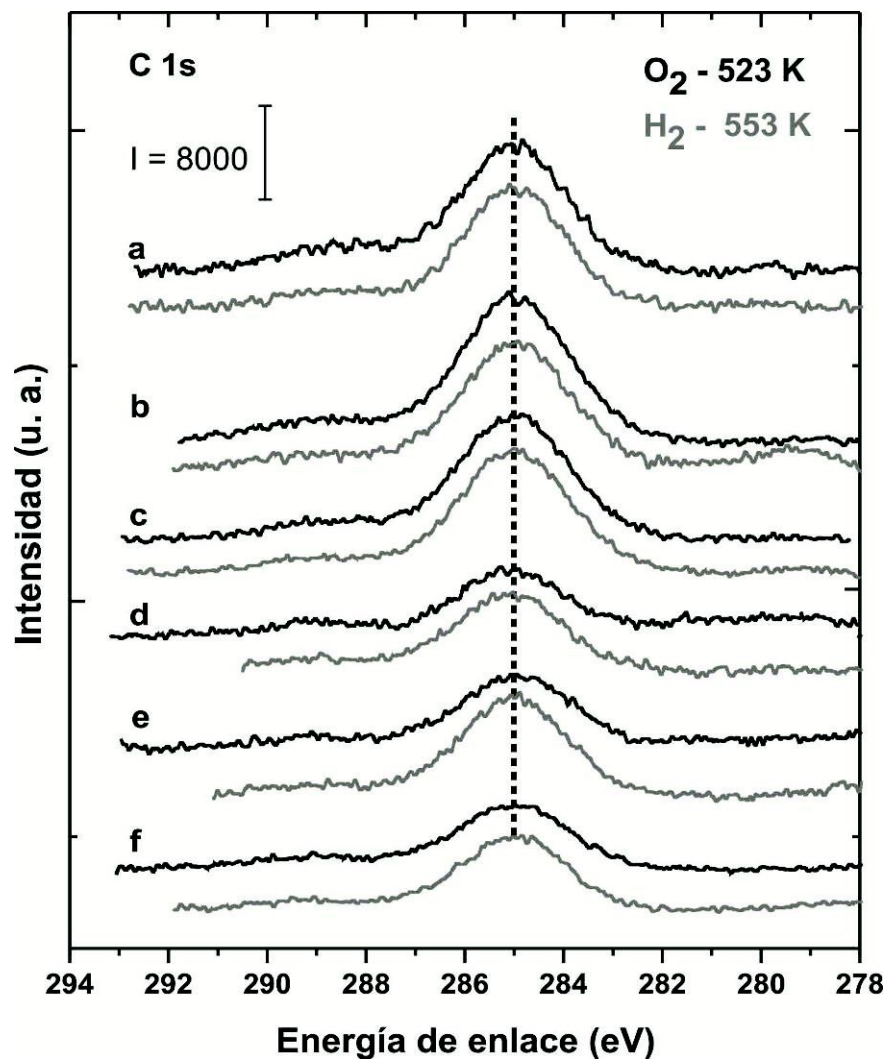


Figura A3.2: Espectros XPS C 1s de los catalizadores binarios y ternarios, luego de ser expuestos a atmósferas oxidante a 523 K (10 min) bajo flujo de 5% O₂/Ar (trazas negras) y reductora a 553 K (20 min) bajo flujo de 5% H₂/Ar (trazas grises). a) IW Cu/ZrO₂, b) IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂, c) 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂, d) 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D), e) IW Cu/Ga₂O₃, y f) IE Cu/Ga₂O₃.

A3.2 Espectros XPS y Auger extraídos de artículos.

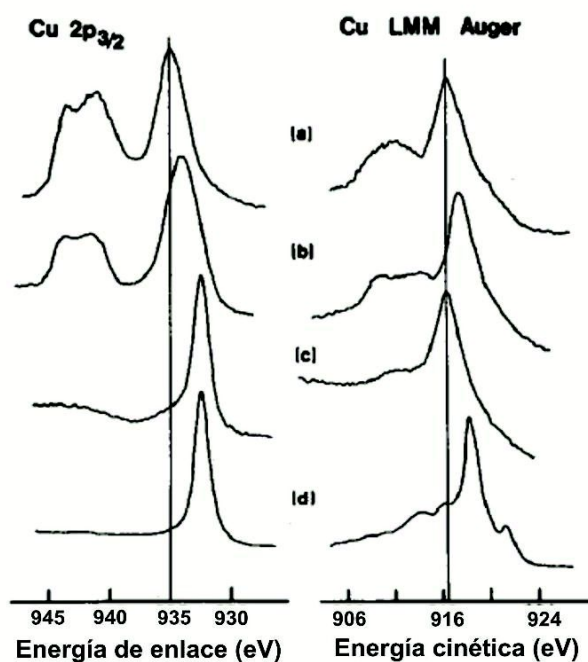


Figura A3.3: Espectros XPS Cu $2p_{3/2}$ y Auger Cu LMM, fuente: Al $K\alpha$, C 1s (285.1 eV) a) CuAl_2O_4 (935 eV, 916.5 eV), b) CuO (934.1 eV, 917.5 eV), c) Cu_2O (932.6 eV, 916.5 eV), d) Cu^0 (932.6 eV, 918.5 eV) [1].

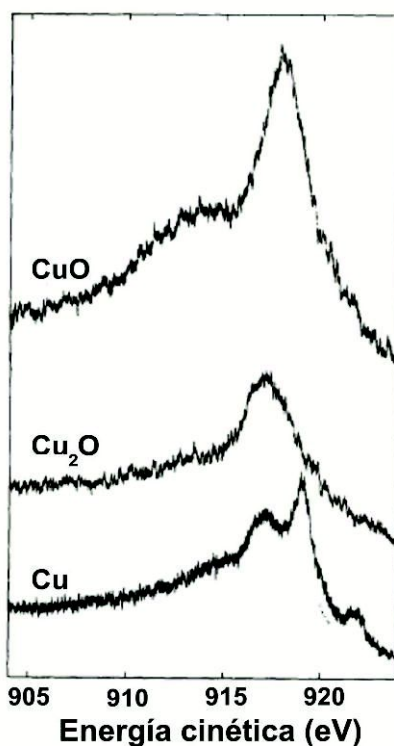


Figura A3.4: Espectros Auger Cu $L_3M_{45}M_{45}$ a 298 K, fuente: Al $K\alpha$, Au $4f_{7/2}$ (84 eV).

Valores: CuO : 917.9 eV, Cu_2O : 917.1 eV, Cu^0 : 919 eV [2].

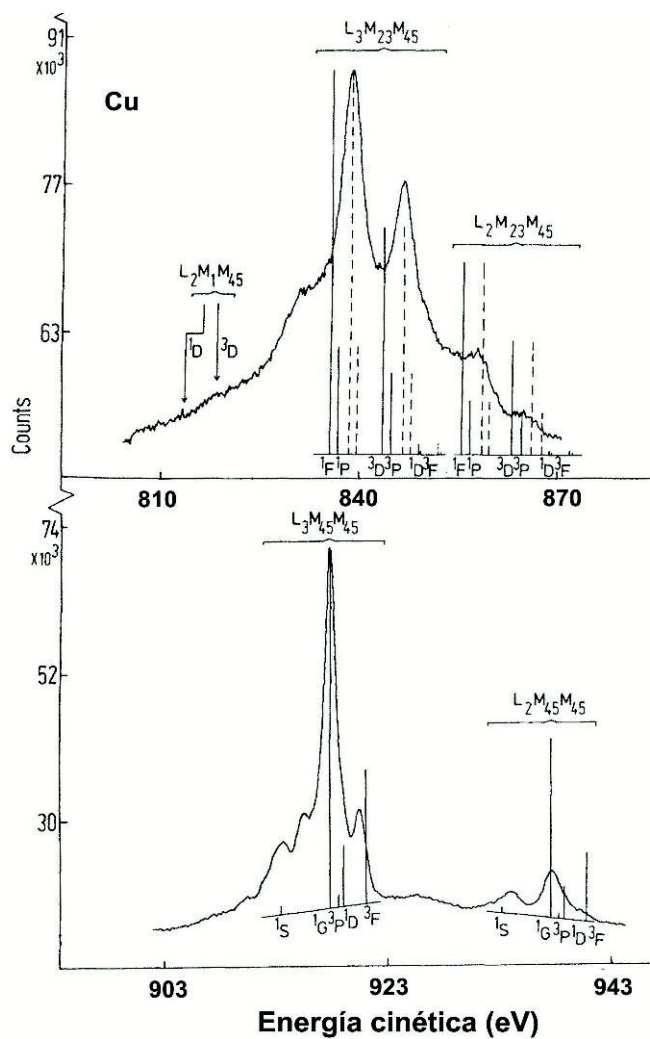


Figura A3.5: Espectros Auger Cu⁰, fuente: Mg K α [3].

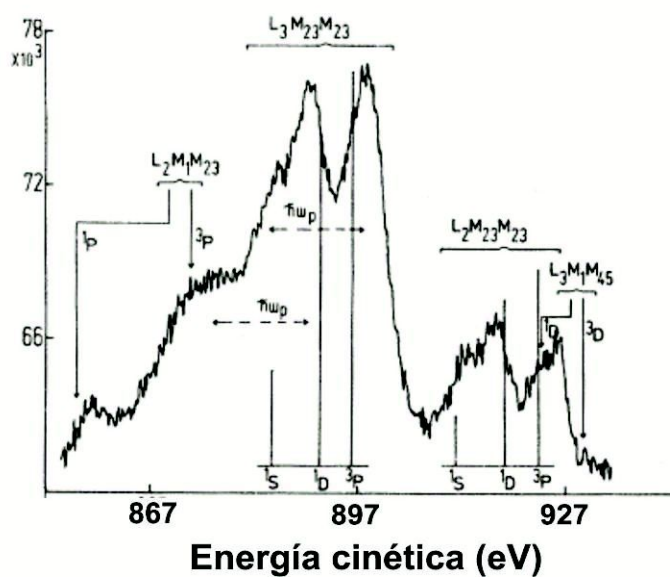


Figura A3.6: Espectros Auger Ga metálico, fuente: Mg K α [3].

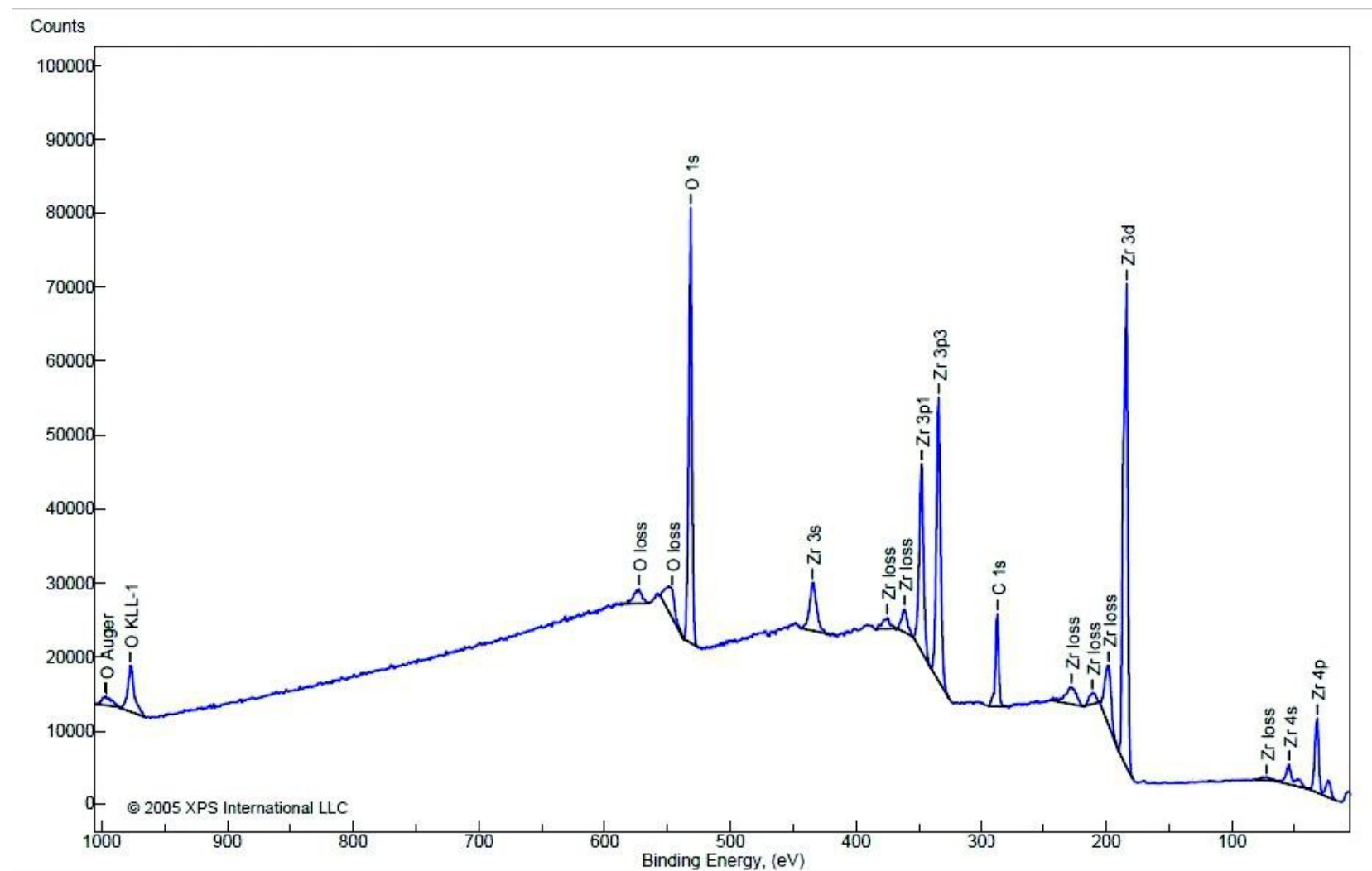


Figura A3.7: Espectro XPS de ZrO₂ (Aldrich, 99.9 %), Valores pérdida de oxígeno: 571.6 eV; fuente: Al K α [4].

A3.3 Preparación de la espinela CuGa₂O₄

La síntesis de la espinela CuGa₂O₄ se realizó mediante la ruta convencional del método cerámico utilizado por Gurunathan et al., a partir de los óxidos precursores CuO y Ga₂O₃ [5]. Como primera parte del protocolo de preparación se sintetizó el precursor CuO siguiendo el procedimiento de Ayastuy et al. [6]. Para ello se calcinaron 0.728 g de Cu(NO₃)₂•2.5 H₂O en una mufla con temperatura programable. La temperatura de calcinación se incrementó a 4 K/min hasta aproximadamente 377 K y luego a 2 K/min hasta 853 K (5 h). El sólido final obtenido fue de un color negro intenso, característico del CuO; su formación puede explicarse según la siguiente reacción global:



El CuO fue posteriormente molido, obteniéndose partículas con diámetros menores a 120 mesh. Consecutivamente, se pesaron 0.1424 g de CuO y 0.3355 g de Ga₂O₃ (preparado según la metodología descrita en el apartado 2.2.1 del Capítulo 2, empleando partículas con diámetros menores a 120 mesh) para tener las cantidades estequiométricas de Cu y Ga para la síntesis de la espinela. Los óxidos fueron mezclados y molidos durante 35 minutos, hasta obtener una mezcla homogénea de un color grisáceo y el polvo homogeneizado se calcinó en la mufla. La temperatura de calcinación se incrementó a 3 K/min hasta 573 K, luego a 1 K/min hasta 863 K y finalmente a 6 K/min hasta 1073 K (15 h). El sólido obtenido, de color ladrillo, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, se homogeneizó y se calcinó nuevamente a 1248 K (15 h). Así, se obtuvo un sólido en polvo de color marrón rojizo oscuro.

A3.4 Referencias

- [1] B. R. Strohmeier, D. E. Leyden, R. S. Field, D. M. Hercules; Surface spectroscopic characterization of Cu/Al₂O₃ catalysts; *J. Catal.*, 94, **1985**, 514-530.
- [2] G. Schön; Esca studies of Cu, Cu₂O and CuO; *Surf. Sci.*, 35, **1973**, 96-108.
- [3] E. Antonides, E. C. Janse, G. A. Zawatzky; LMM Auger spectra of Cu, Zn, Ga, and Ge. I. Transition probabilities, term splittings, and effective Coulomb interaction; *Phys. Rev. B.*, 15, **1977**, 1669-1679.
- [4] B. V. Crist; PDF Handbooks of monochromatic XPS spectra, Volume 2- Commercially pure binary oxides (Ag-B, Zn-Zr only) and a few common carbonates and hydroxides; *XPS International LLC.*, **2005**, 1-172.
- [5] K. Gurunathan, J. O. Baeg, S. M. Lee, E. Subramanian, S. J. Moon, K. J. Kong; Visible light active pristine and Fe³⁺ doped CuGa₂O₄ spinel photocatalysts for solar hydrogen production; *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, **2008**, 2646-2652.
- [6] J. L. Ayastuy, A. Gurbani, M. P. González-Marcos, M. A. Gutiérrez-Ortiz; Selective CO oxidation in H₂ streams on CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: correlation between activity and low temperature reducibility; *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, **2012**, 1993-2006.

Anexo 4

Caracterización espectroscópica de los catalizadores Cu-GaO_x/ZrO₂

A4.1 Resultados adicionales de XPS

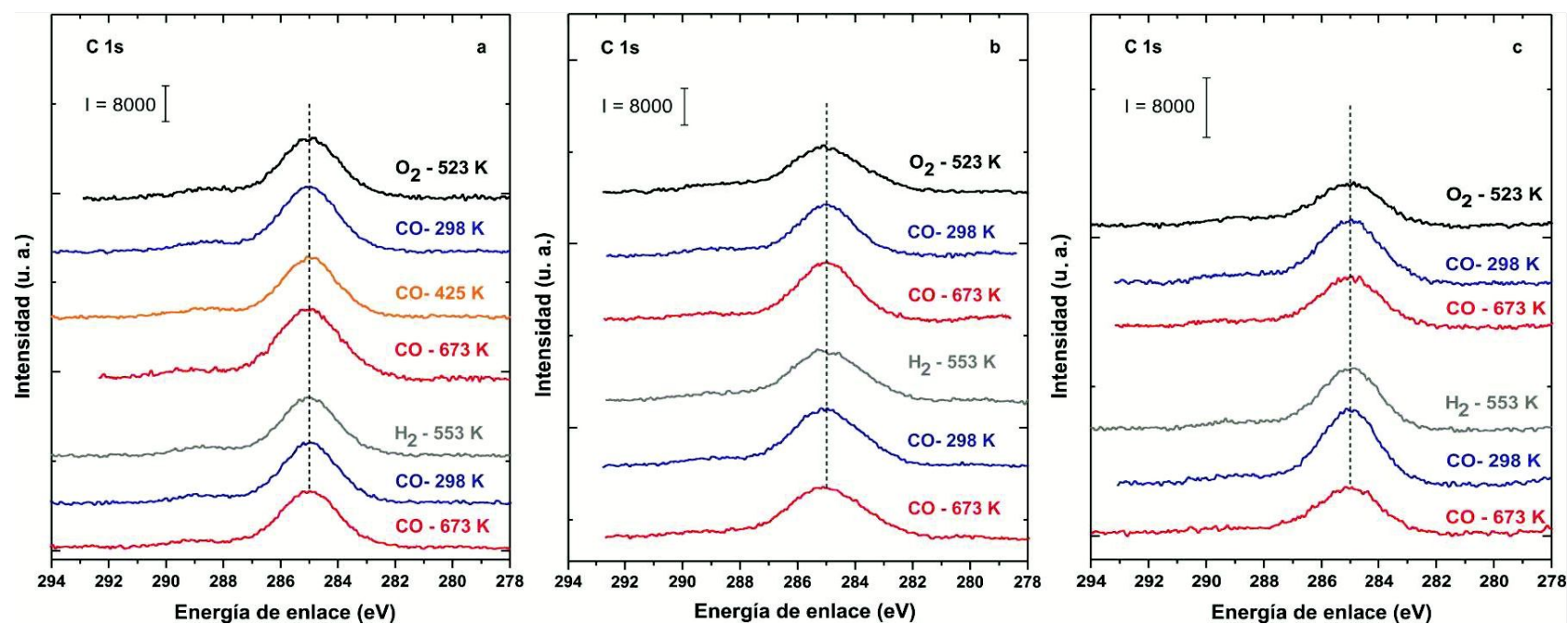


Figura A4.1: Espectros XPS C 1s de los catalizadores: (a) IW Cu/ZrO₂, (b) 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ y (c) IW Cu/Ga₂O₃, bajo flujo de 1% CO/He (298 K - trazas azules, 425 K - traza anaranjada, y 673 K - trazas rojas). Los espectros se adquirieron después de enfriar hasta 313 K bajo flujo de la mezcla 1% CO/He, con excepción de la medida a 425 K adonde se enfrió bajo vacío.

Pre-tratamientos de los catalizadores oxidados y oxidados/reducidos:

O₂: Oxidación a 523 K (10 min) bajo flujo de 5% O₂/Ar (trazas negras).

H₂: Reducción a 553 K (20 min) con 5% H₂/Ar (trazas grises).

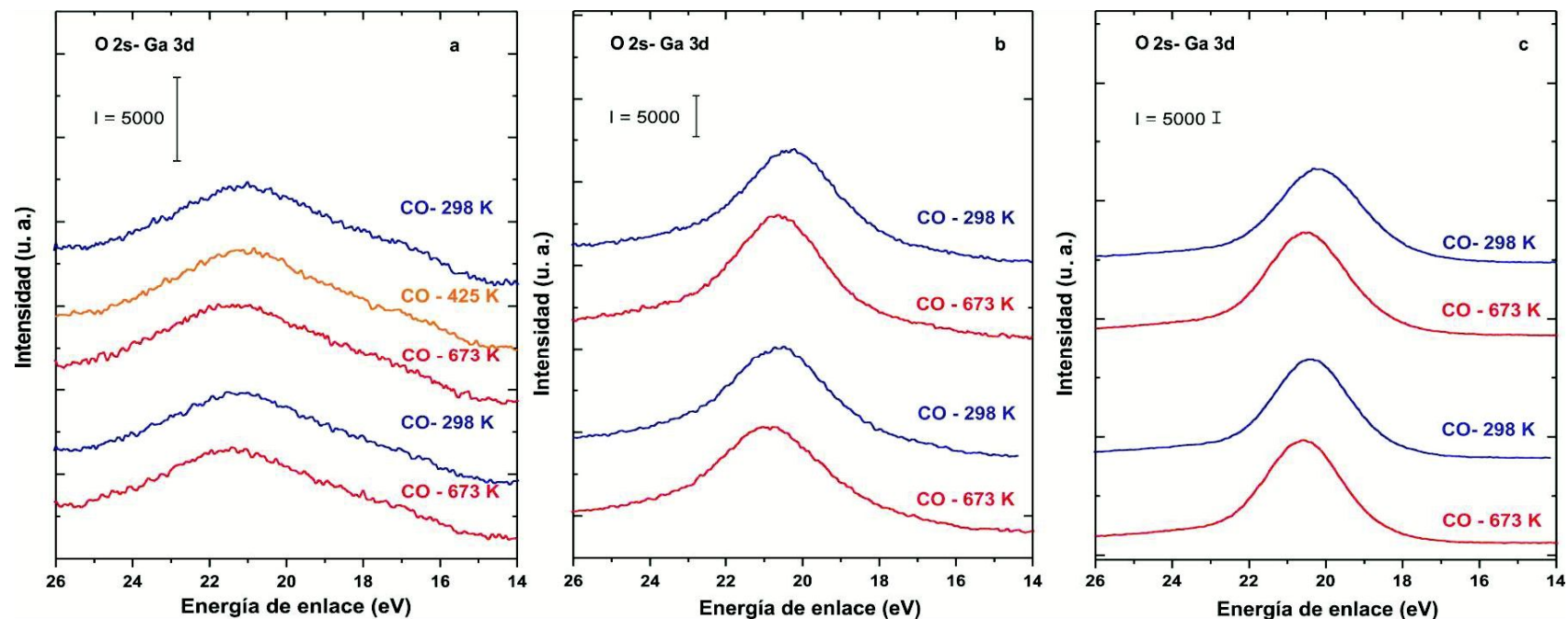


Figura A4.2: Espectros XPS O 2s-Ga 3d de los catalizadores: (a) IW Cu/ZrO₂, (b) 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ y (c) IW Cu/Ga₂O₃, bajo flujo de 1% CO/He (298 K - trazas azules, 425 K - traza anaranjada, y 673 K - trazas rojas). Los espectros se adquirieron después de enfriar hasta 313 K bajo flujo de la mezcla 1% CO/He, con excepción de la medida a 425 K adonde se enfrió bajo vacío.

Pre-tratamientos de los catalizadores oxidados (trazas superiores) y oxidados/reducidos (trazas inferiores):

O₂: Oxidación a 523 K (10 min) bajo flujo de 5% O₂/Ar.

H₂: Reducción a 553 K (20 min) con 5% H₂/Ar.

A4.2 Caracterización espectroscópica molecular de los catalizadores Cu-GaO_x/ZrO₂: Evaluación de las especies carbonáceas superficiales

A4.2.1 Introducción

El presente Anexo es complementario del Capítulo 5, el cual se focalizó en el estudio del tipo de especie(s) cobre presente(s) y en evaluar la evolución de las mismas tanto en la superficie de muestras preoxidadas como oxidadas/reducidas del conjunto de catalizadores Cu-Ga-Zr más representativos en cuanto a su desempeño en la síntesis de metanol desde mezclas H₂/CO₂/CO (i.e., considerando actividad, selectividad y/o estabilidad), al exponerlos a una atmósfera reductora de monóxido de carbono. Se estudiaron allí también las características redox de la función metálica al exponer un subconjunto de estos catalizadores a diferentes relaciones CO/CO₂. Dichos estudios se realizaron con la intención de analizar el impacto de la interacción metal-soporte (principalmente la interacción Cu-Ga₂O₃ pero también la asociada con la circonia, el soporte base de estos materiales) sobre la reactividad de los catalizadores en la síntesis selectiva del alcohol y las características observables de tal interacción empleando moléculas sonda.

Particularmente, la evaluación de la adsorción de CO a temperatura programada vía FTIR fue sumamente útil para discernir el tipo de especies cobre superficiales presentes sobre los catalizadores sometidos a los dos pretratamientos aludidos (i.e., oxidación vs. oxidación/reducción) y la influencia de dicha interacción metal-soporte en la estabilidad de las partículas metálicas al exponer los catalizadores a la atmósfera reductora de CO.

En este apartado se considera, en cambio, el impacto de la quimisorción de tales moléculas sonda (CO y/o mezclas CO/CO₂) sobre los soportes puros -ZrO₂ y Ga₂O₃- y algunos de los catalizadores más representativos, utilizando FTIR en modo de transmisión. Cabe advertir, empero, que este programa de trabajo representa tan solo una mirada preliminar sobre la química de estos óxidos y que una comprensión más

acabada de las consecuencias estructurales y/o catalíticas de la quimisorción reactiva de estos componentes del sistema reaccionante demandaría ineludibles estudios complementarios (e.g., XRD, EXAFS, XANES, etc.) que escapan al objetivo principal de esta tesis.

Los pretratamientos de cada muestra en la celda de infrarrojo y los protocolos experimentales particulares ya fueron detallados en el Capítulo 5, resumiéndose los protocolos de los pretratamientos experimentales en la Figura 2 de dicho Capítulo. Aquí tan solo se centra la atención en las regiones espectrales de interés. Todos los espectros y absorbancias integradas fueron corregidos por el peso de cada pastilla - salvo que se aclare lo contrario-. Cada muestra fue pretratada in-situ para permitir una deshidratación y/o deshidroxilación de la superficie del óxido metálico, la formación de cationes ácidos coordinativamente insaturados (cus) (Zr^{4+} y Ga^{3+}) y la creación de pares ácido-base coordinativamente insaturados ($Zr^{4+}-O^{2-}$ y $Ga^{3+}-O^{2-}$). Es importante destacar que en todos los casos los procesos de pre-oxidación a 673 K y pre-reducción a 553 K produjeron la eliminación de una gran parte de los carbonatos preexistentes en ambos tipos de materiales, soportes y catalizadores.

Primeramente, para poder identificar y asignar fácilmente las bandas IR observadas, se muestra en la Figura A4.3 una compilación de las asignaciones de las bandas IR de las especies carbonáceas superficiales encontradas en trabajos previos sobre estos óxidos metálicos o sus mezclas [1,2-28].

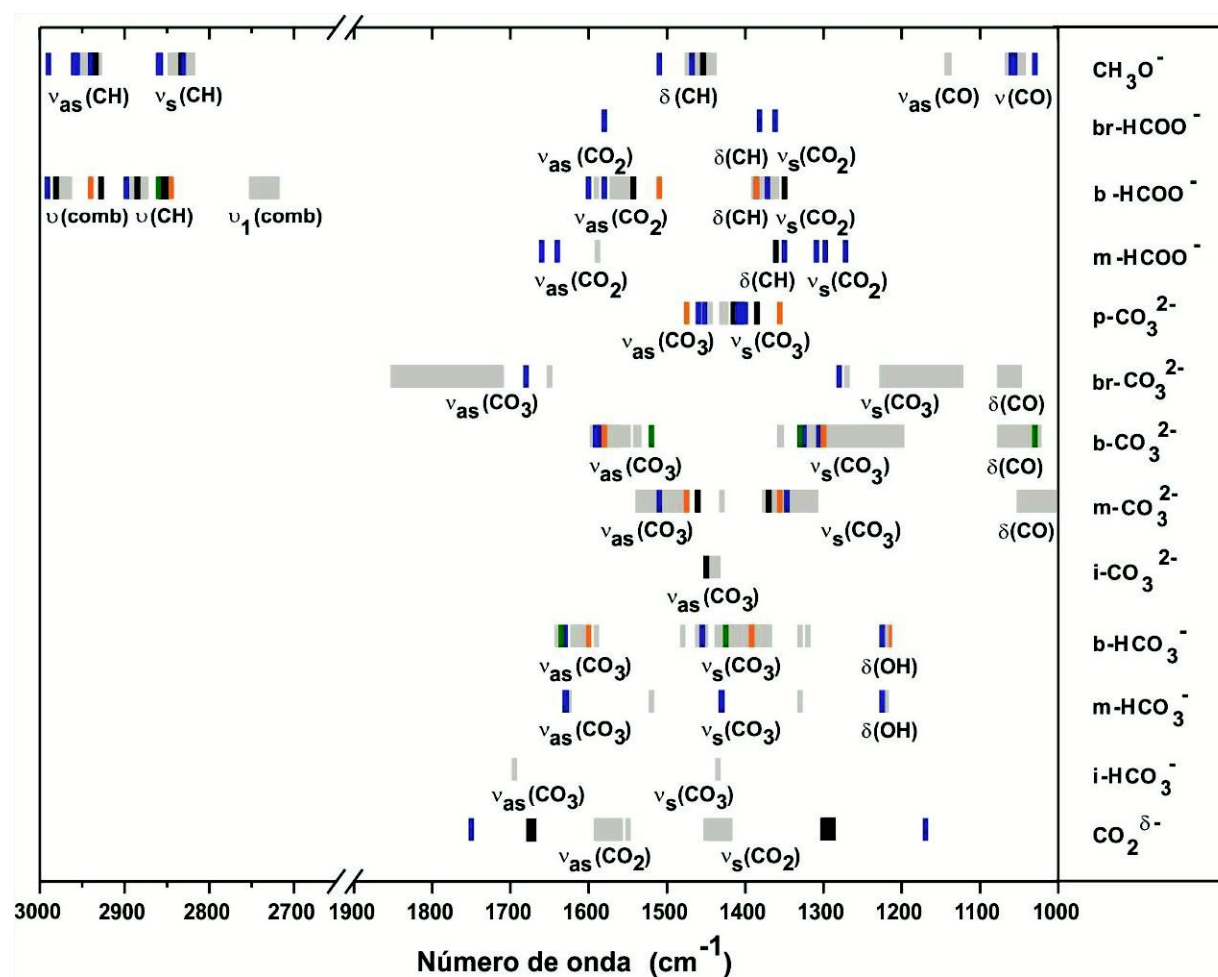


Figura A4.3: Asignaciones de las bandas IR de diversas especies carbonáceas superficiales sobre: ZrO_2 (gris), Ga_2O_3 (azul), ZnO (verde), CeO_2 (anaranjado) y cobre (negro) en trabajos previos [1,2-28]. v_{comb} : $v_{\text{as}}(\text{COO}) + \delta(\text{CH})$, $v_1 \text{ comb}$: $v_{\text{s}}(\text{COO}) + \delta(\text{CH})$.

A4.3 Resultados y discusión

A4.3.1 Adsorción de CO

A4.3.1.1 Sobre los soportes puros

La Figura A4.4 muestra los espectros IR en las regiones de 2000 a 1000 cm^{-1} y 4000 a 2800 cm^{-1} luego de exponer el soporte ZrO_2 pre-calcinado a un flujo de 1% CO/He ($P_{\text{CO}} = 7$ Torr) a temperatura programada. Se trata de espectros diferencia, es decir, obtenidos por sustracción a cada espectro primario del respectivo background del material *limpio* -a cada temperatura- luego de la preoxidación.

Se observó el desarrollo de diferentes bandas correspondientes a distintos tipos de especies carbonatos según la asignación presentada en la Figura A4.3. Las especies carbonatos identificadas fueron: carbonato monodentado (m-CO_3^{2-} : $\nu_{\text{as}} = 1479$ y 1527 cm^{-1} –esta última es apreciable luego de calentar-; $\nu_{\text{s}} = 1366$ cm^{-1} y $\delta(\text{CO}) = 1050$ cm^{-1}), carbonato bidentado (b-CO_3^{2-} : $\nu_{\text{as}} = 1590$ y 1560 cm^{-1} -fases tetragonal y monoclinica del ZrO_2 respectivamente-, $\nu_{\text{s}} = 1330$ cm^{-1} y $\delta(\text{CO}) = 1050$ cm^{-1}), carbonato polidentado (p-CO_3^{2-} : $\nu_{\text{as}} = 1445$ cm^{-1} y $\nu_{\text{s}} = 1420$ cm^{-1}), carbonato puenteado (br-CO_3^{2-} : $\nu_{\text{as}} = 1750$ cm^{-1} , la banda ν_{s} se hallaría sumergida debajo de la banda ν_{s} del b-CO_3^{2-}), bicarbonato bidentado (b-HCO_3^- : $\nu_{\text{as}} = 1620$ cm^{-1} ; $\nu_{\text{s}} = 1445$ cm^{-1} ; $\delta(\text{OH}) = 1220$ cm^{-1}) y bicarbonato iónico (i-HCO_3^- : $\nu_{\text{as}} = 1685$ cm^{-1} , la banda ν_{s} se hallaría sumergida debajo de la banda del p-CO_3^{2-}). Los anchos de las separaciones de las bandas de vibración simétricas y asimétricas ($\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$) de las especies m-CO_3^{2-} (113-161 cm^{-1}), b-CO_3^{2-} (260 - 230 cm^{-1}), p-CO_3^{2-} (25 cm^{-1}) y b-HCO_3^- (175 cm^{-1}) guardan concordancia con las separaciones previamente observadas por otros autores para estas especies sobre el ZrO_2 [2,4-7,10-17,19,20,22,24-34].

Adicionalmente, a temperaturas superiores a 500 K se observó la evolución de las especies formiato monodentado (m-HCOO^- : $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1580$ cm^{-1}) y formiato bidentado (b-HCOO^- : $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1560$ cm^{-1} ; $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1373$ cm^{-1} , $\delta(\text{CH}) = 1388$ cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{CH}) = 2883$ cm^{-1} y $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) + \delta(\text{CH}) = 2964$ cm^{-1}) (ver refs. Figura A4.3). En.

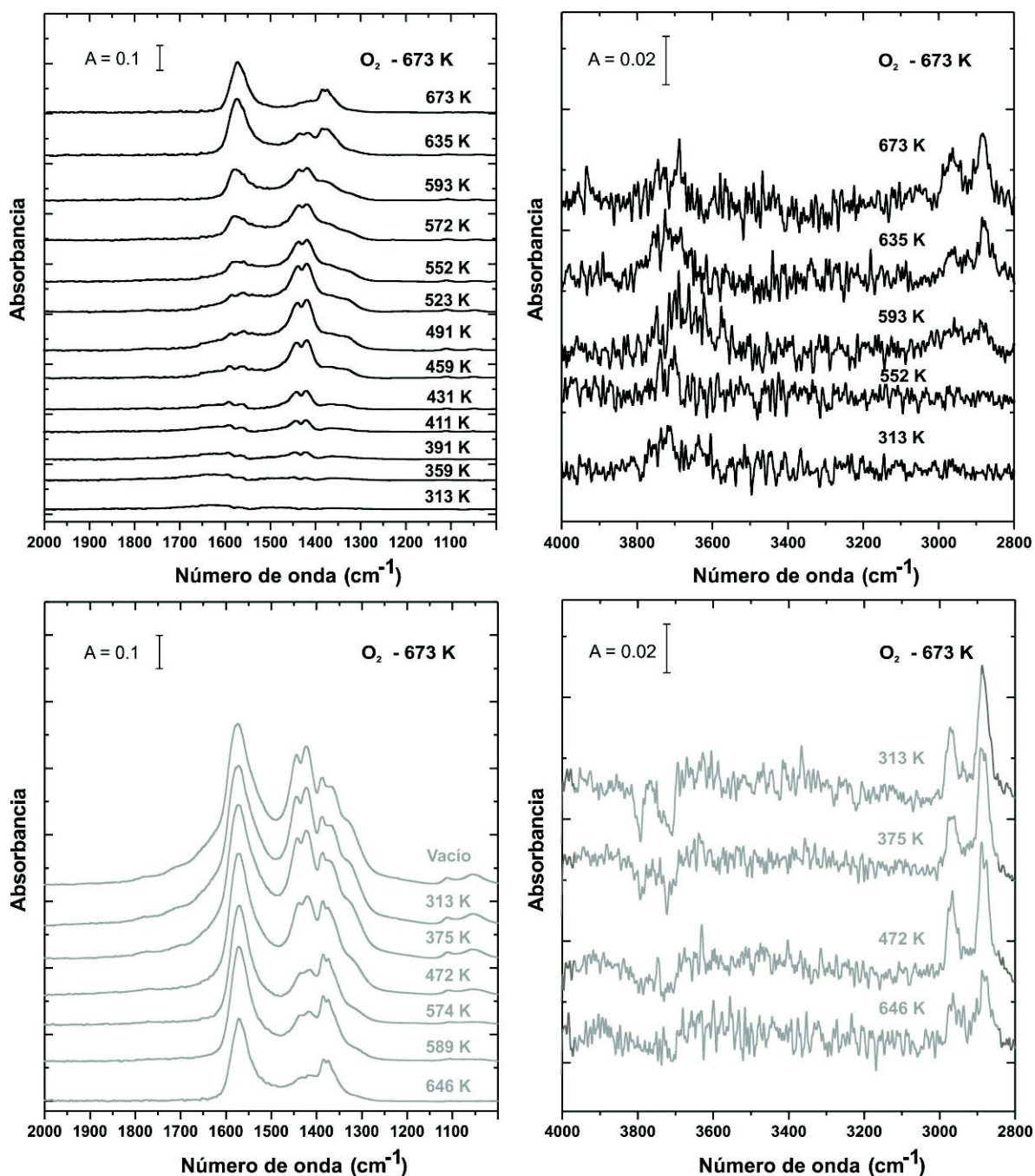


Figura A4.4: Espectros IR adquiridos sobre el soporte ZrO₂ durante la exposición a una corriente gaseosa de 1% CO/He hasta 673 K (trazas negras) y luego de enfriar nuevamente hasta 313 K (trazas grises).

Pretratamiento del catalizador: 10% O₂/He a 673 K (5 min).

A todos los espectros primarios se les sustrajo el respectivo *background* del material luego del pretratamiento de oxidación –a cada temperatura-, bajo atmósfera inerte (Ver Figura 5.2).

simultaneidad con la aparición de las bandas asociadas a las especies formiatos se observó un leve decrecimiento de las bandas correspondientes a los OH (ver Figura A4.4), indicativo de que dichos grupo formiatos se generaron al reaccionar el CO con OH superficiales del óxido. Bell et al., al evaluar la adsorción de CO sobre circonia, reportaron también la formación de especies (bi)carbonato a temperatura ambiente, y de formiato bidentado a temperaturas cercanas a 523 K [5]

Los espectros muestran el predominio de las especies carbonatos ($m\text{-CO}_3^{-2}$, $b\text{-CO}_3^{-2}$, $p\text{-CO}_3^{-2}$) y formiato frente a las especies bicarbonato y $br\text{-CO}_3^{-2}$. La Figura A4.5 muestra, a modo de ejemplo, dos espectros resueltos de las especies (bi)carbonatos y formiatos sobre la superficie de la circonia durante las etapas de calentamiento y enfriamiento.

De manera similar, la Figura A4.6 muestra los espectros diferencia en las regiones de 2000 a 1000 cm^{-1} y 4000 a 2800 cm^{-1} luego de exponer el soporte ZrO_2 oxidado/reducido al flujo de 1% CO/He ($P_{\text{CO}} = 7$ Torr) a temperatura programada. Claramente, no se observaron diferencias cualitativas en el tipo de especies carbonáceas formadas sobre la superficie de la circonia independientemente de cual fuese el pre-tratamiento realizado al soporte antes de exponerlo a la corriente de CO.

Antes de proseguir con un análisis detallado de estos espectros conviene aquí señalar que no se apreciaron cambios sustanciales en la región de 2000-1000 cm^{-1} entre las absorbancias integradas de los espectros primarios obtenidos después de la oxidación y la oxidación/reducción. La calcinación in-situ hasta 673 K bajo flujo de 10% O_2/He removió alrededor de un 30% de las especies carbonatos iniciales de las muestras, pero la reducción ulterior con hidrógeno a 553 K casi no produjo cambios adicionales en la concentración de las especies carbonáceas $p\text{-CO}_3^{-2}$, $b\text{-CO}_3^{-2}$, $m\text{-CO}_3^{-2}$ y $b\text{-HCO}_3^-$ observadas, lo que insinúa que la desorción/descomposición de estos (bi)carbonatos de la superficie del ZrO_2 puro se halla desfavorecida. La Tabla A4.1 consigna los valores primarios (no sustraídos) de las absorbancias integradas de los carbonatos remanentes a 313 K luego de los pre-tratamientos correspondientes

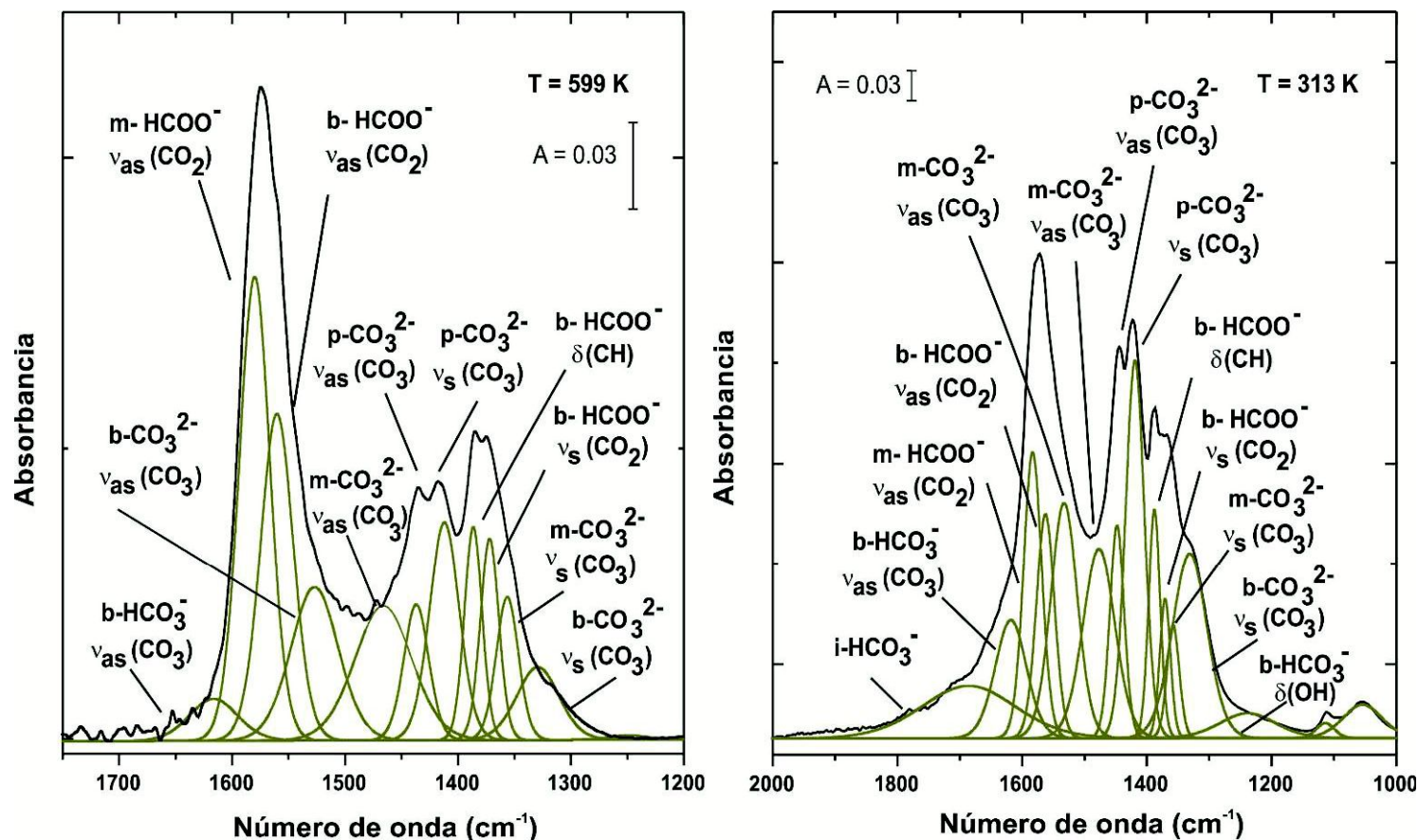


Figura A4.5: Espectros IR deconvolucionados del ZrO_2 adquiridos durante la exposición a la corriente gaseosa de 1% CO/He a 600 K y luego de enfriar nuevamente hasta 313 K. Pretratamiento del catalizador: 10% O_2/He a 673 K (5 min).

A todos los espectros primarios se les sustrajo el respectivo *background* del material luego del pretratamiento de oxidación –a cada temperatura-, bajo atmósfera inerte.

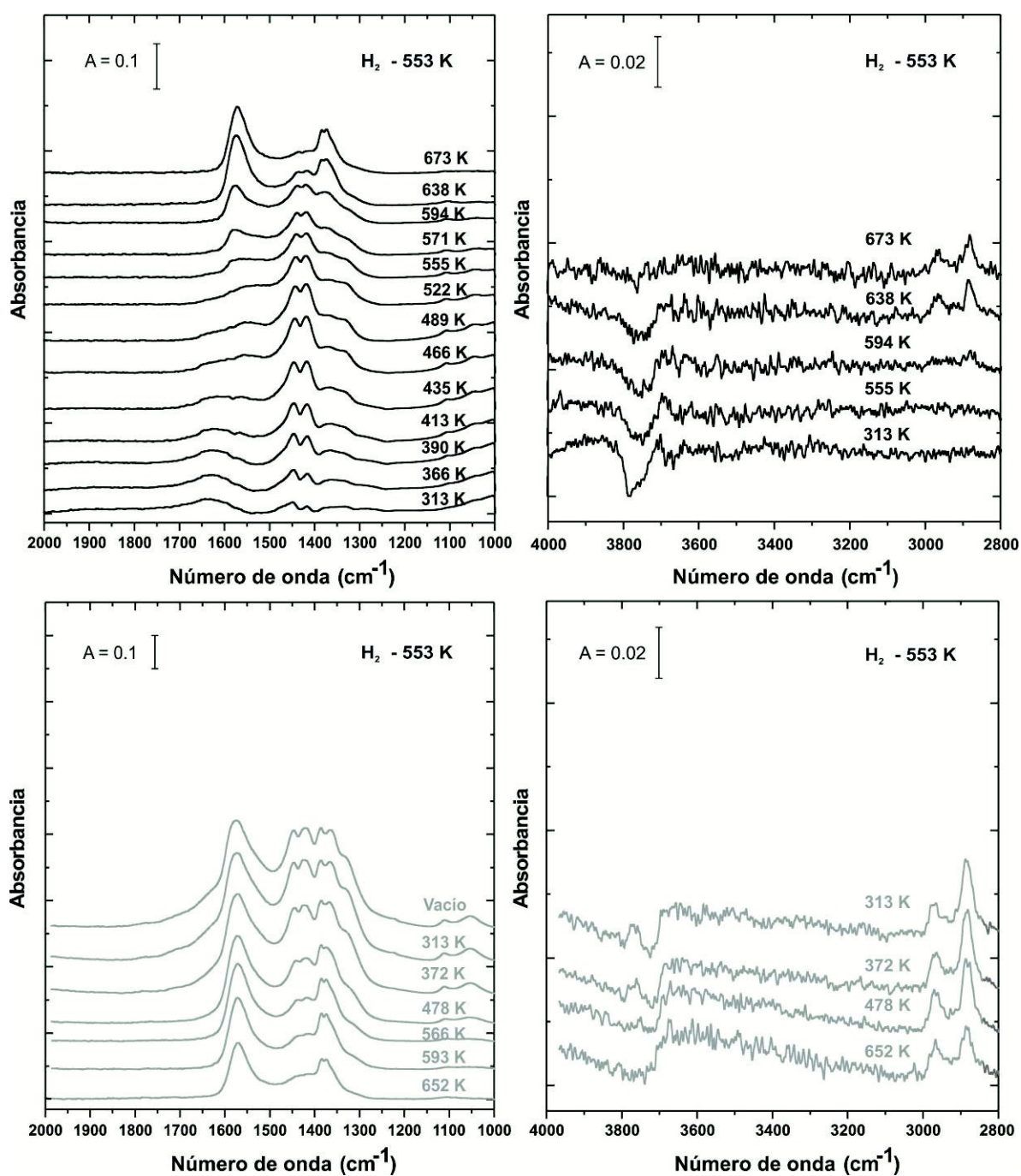


Figura A4.6: Espectros IR del soporte ZrO_2 obtenidos durante la exposición a una corriente gaseosa de 1% CO/He hasta 673 K (trazas negras) y luego de enfriar nuevamente hasta 313 K (trazas grises).

Pretratamiento del catalizador: 10% O_2 /He a 673 K (5 min) seguido de H_2 puro a 553 K (30 min).

A todos los espectros primarios se les sustrajo el respectivo *background* del material luego del pretratamiento de oxidación/reducción –a cada temperatura-, bajo atmósfera inerte.

Tabla A4.1: Absorbancias integradas de los carbonatos ($2000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$) remanentes luego de los pre-tratamientos, normalizadas por S_{BET} .*

Catalizador	Pretratamiento	
	O_2^{a}	H_2^{b}
ZrO_2	2.5 (2.7)	2.3
IW Cu/ ZrO_2	10 (6)	8
IW Cu/6- Ga_2O_3 / ZrO_2	56 (48)	33
6- Ga_2O_3 /IE Cu/ ZrO_2	17 (20)	8
6- Ga_2O_3 /IE Cu/ ZrO_2 (D)	10 (13)	7
IW Cu/ Ga_2O_3	1 (1)	0.5
Ga_2O_3	2 (1)	1.4

* Valores obtenidos de los espectros IR primarios (sin sustracción) durante la etapa de enfriamiento hasta 313 K en He, luego de los pretratamientos:

^a Oxidación (O_2): 10% O_2 /He a 673 K (5 min).

^b Reducción (H_2): H_2 puro a 553 K (30 min).

Entre paréntesis se indican valores de un duplicado.

al conjunto de los materiales estudiados, normalizadas por superficie específica, S_{BET} .

La evolución térmica de las diferentes especies (bi)carbonato y formiato detectadas sobre el soporte evidenció ciertas disimilitudes según fuera el tipo de pre-tratamiento de limpieza empleado (oxidación y/o oxidación/reducción) previo a la exposición a 1% CO/He. La Figura A4.7 muestra las evoluciones térmicas de las áreas totales integradas y de las áreas de los picos correspondientes a las diferentes especies identificadas en la circonia, para ambos pre-tratamientos. Sobre el ZrO_2 calcinado se observó que el incremento de la temperatura produjo la descomposición de las especies $i-HCO_3^-$ a 350 K y $b-HCO_3^-$ a 490 K, mientras que las especies $m-CO_3^{2-}$, $b-CO_3^{2-}$ y $br-CO_3^{2-}$ y $p-CO_3^{2-}$ crecieron en intensidad hasta los 500 y 523 K, respectivamente. Las especies formiatos monodentado y bidentado evolucionaron desde aprox. 500 y 550 K, respectivamente. Al enfriar el soporte pre-calcinado hasta 313 K las señales asignadas a las especies carbonatos ($m-CO_3^{2-}$, $b-CO_3^{2-}$, $p-CO_3^{2-}$) y bicarbonato se recuperaron nuevamente, observándose además un crecimiento de las señales de las especies formiato, según lo indica la mayor intensidad de las bandas correspondientes a estas últimas especies en la región de los $4000-2800\text{ cm}^{-1}$ y la pérdida de intensidad de las bandas correspondientes a los OH (ver trazas grises Figura A4.4).

Por su parte, sobre el ZrO_2 pre-reducido se halló que las bandas IR correspondientes a las especies $(i, b)-HCO_3^-$ y $br-CO_3^{2-}$ decrecían rápidamente con la temperatura, mientras las especies $m-CO_3^{2-}$, $p-CO_3^{2-}$ y $b-CO_3^{2-}$ crecían en intensidad y eran estables hasta los 490 K y 522 K respectivamente, luego de lo cual disminuían monótonicamente sugiriendo así una estabilidad térmica similar a la observada en la muestra preoxidada. Estos resultados de estabilidad son semejantes a los reportados en trabajos previos [35]. Por su parte, las especies formiatos $m-HCOO^-$ y $b-HCOO^-$ evolucionaron desde aprox. 490 K en adelante. Nuevamente, al enfriar el soporte

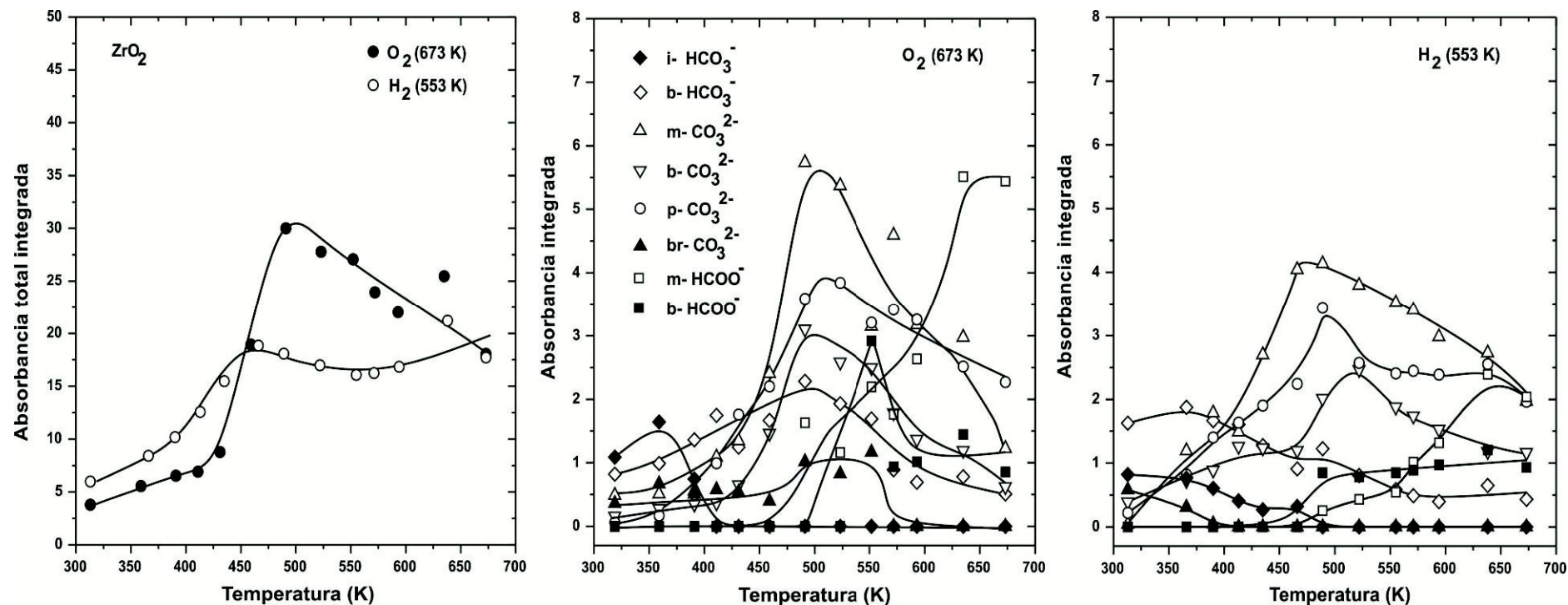


Figura A4.7: Evolución con la temperatura de las áreas totales integradas ($2000-1200\text{ cm}^{-1}$) y de las áreas integradas de las especies $i-HCO_3^-$ (ν_{as} : 1685 cm^{-1}), $b-HCO_3^-$ (ν_{as} : 1620 cm^{-1}), $m-CO_3^{2-}$ ($\nu_{as}\sim 1474\text{ cm}^{-1}$), $b-CO_3^{2-}$ (ν_s : 1330 cm^{-1}), $p-CO_3^{2-}$ (ν_s : 1420 cm^{-1}), $br-CO_3^{2-}$ (ν_{as} : 1750 cm^{-1}), $m-HCOO^-$ (ν_{as} : 1580 cm^{-1}) y $b-HCOO^-$ (ν_s : 1373 cm^{-1}) formadas sobre ZrO_2 durante la exposición a una corriente gaseosa de 1% CO/He desde 313 K hasta 673 K (Espectros sustracción, tomados de las Figuras A4.4 y A4.6).

Pre-tratamientos del soporte: O_2 : 10% O_2/He a 673 K (5min); H_2 : 10% O_2/He a 673 K (5 min) seguido de H_2 puro a 553 K (30 min).

hasta 313 K las especies (bi)carbonatos se recuperaron y las señales de las especies formiato crecieron en intensidad. En términos comparativos, los espectros finales a 313 K indican una menor cantidad remanente de $p\text{-CO}_3^{2-}$ en la muestra oxidada/reducida que en la preoxidada (ver Figs. A4.4 y A4.6).

Al ser sometidas a vacío a 313 K (7 min) ambas muestras del soporte ZrO_2 casi no sufrieron una disminución en la intensidad de las señales de las especies carbonáceas, lo que permite inferir que la interacción entre el CO y el ZrO_2 a esta temperatura es prácticamente irreversible.

También se evaluó la exposición del soporte Ga_2O_3 a la mezcla gaseosa 1% CO/He a temperatura programada. Contrariamente a la circonia y sin importar el tipo de pretratamiento de limpieza realizado, para la baja presión parcial de CO utilizada (7 Torr) no se observó una adsorción de CO apreciable sobre la galia (según lo esperado [8]), lo que indica explícitamente una menor afinidad de la superficie del Ga_2O_3 para adsorber monóxido de carbono probablemente como consecuencia de las diferentes características ácido-base entre ambos óxidos metálicos.

A4.3.1.2 Sobre los catalizadores

El estudio de las especies carbonáceas también se realizó sobre los catalizadores seleccionados, al igual que sobre los soportes puros, tanto luego de la oxidación como de la oxidación/reducción. Así, las Figuras A4.8 y A4.9 muestran los espectros IR adquiridos durante la exposición a un flujo de 1% CO/He a temperatura programada (7 Torr CO) del catalizador IW Cu/ZrO_2 oxidado y oxidado/reducido in-situ, respectivamente, sustraídos del respectivo background a cada temperatura. Las especies bicarbonato ($b\text{-HCO}_3^-$, $i\text{-HCO}_3^-$) y carbonato ($m\text{-CO}_3^{2-}$, $b\text{-CO}_3^{2-}$, $p\text{-CO}_3^{2-}$, $br\text{-CO}_3^{2-}$) se desarrollaron indistintamente sobre la superficie del catalizador IW Cu/ZrO_2 (ver Figura A4.10). Es destacable, no obstante, que todas las especies evolucionaron en mayor cantidad sobre el catalizador que sobre la muestra de la circonia pura, indicando que la presencia del Cu sobre la superficie de la circonia

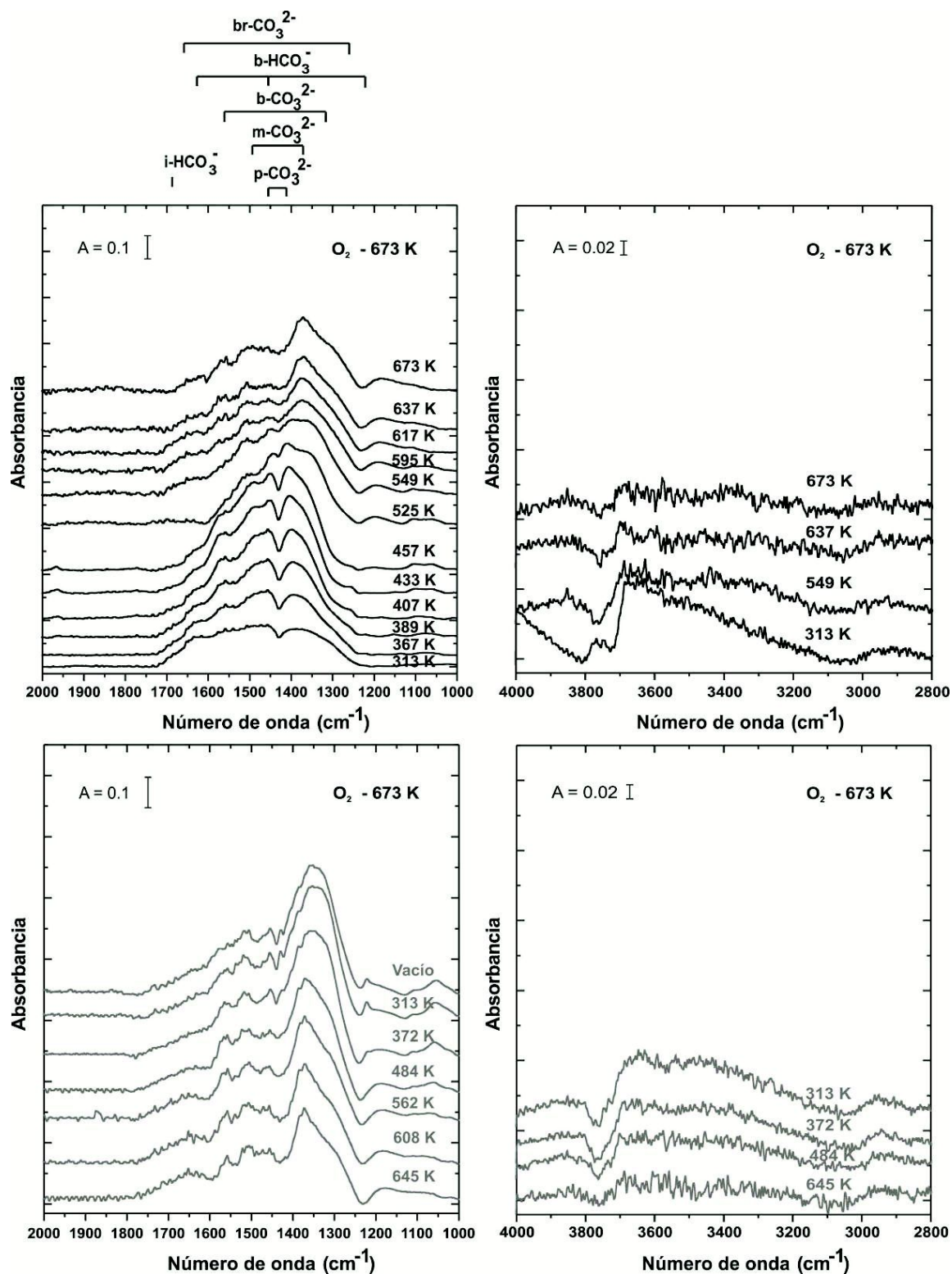


Figura A4.8: Espectros IR del catalizador IW Cu/ZrO₂ obtenidos durante la exposición a una corriente gaseosa de 1% CO/He hasta 673 K (trazas negras) y luego de enfriar nuevamente hasta 313 K (trazas grises). A todos los espectros primarios se les sustrajo el respectivo *background* del material luego del pretratamiento de oxidación – a cada temperatura-, bajo atmósfera inerte.

Pretratamiento del catalizador: 10% O₂/He a 673 K (5 min).

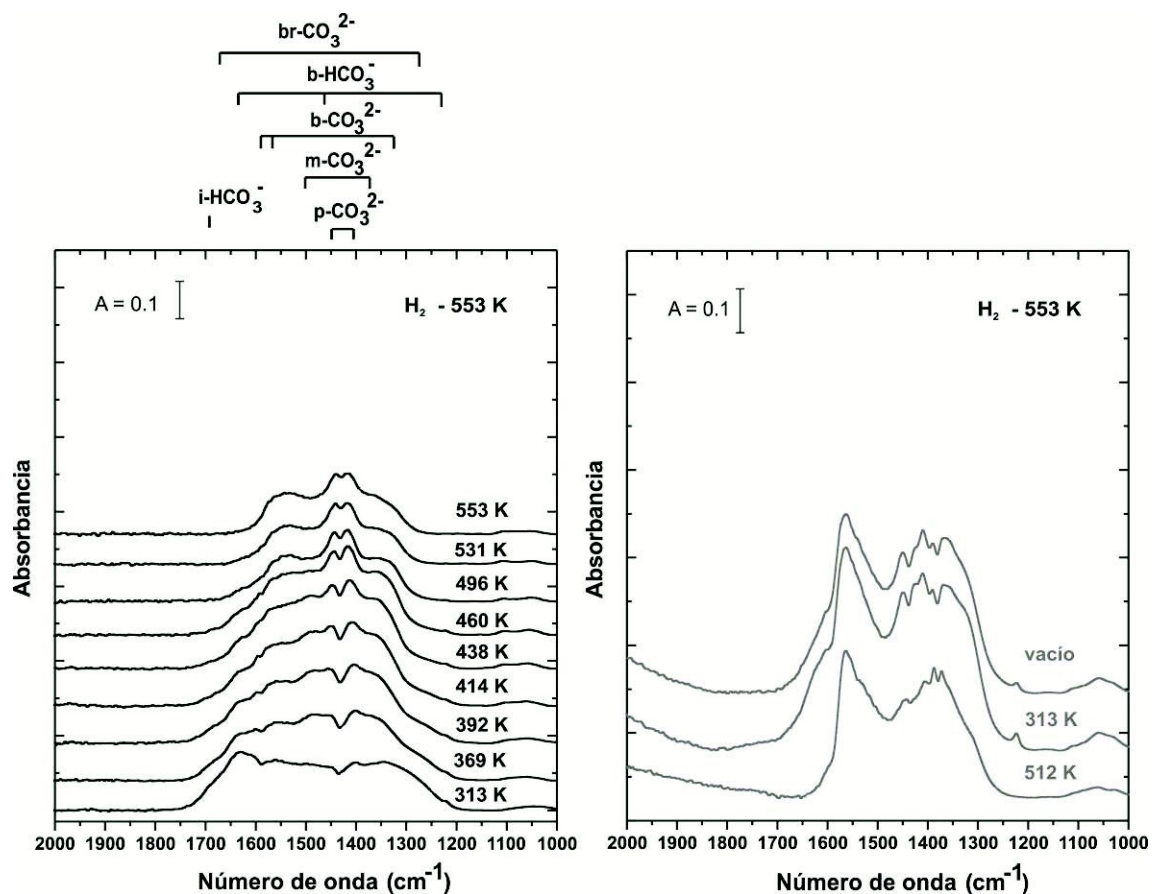


Figura A4.9: Espectros IR del catalizador IW Cu/ZrO₂ adquiridos durante la exposición a una corriente gaseosa de 1% CO/He hasta 673 K (trazas negras) y luego de enfriar nuevamente hasta 313 K (trazas grises).

A todos los espectros primarios se les sustrajo el respectivo *background* del material luego del pretratamiento de oxidación/reducción –a cada temperatura-, bajo atmósfera inerte (Ver Figura 5.2).

Pretratamiento del catalizador: 10% O₂/He a 673 K (5 min), seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

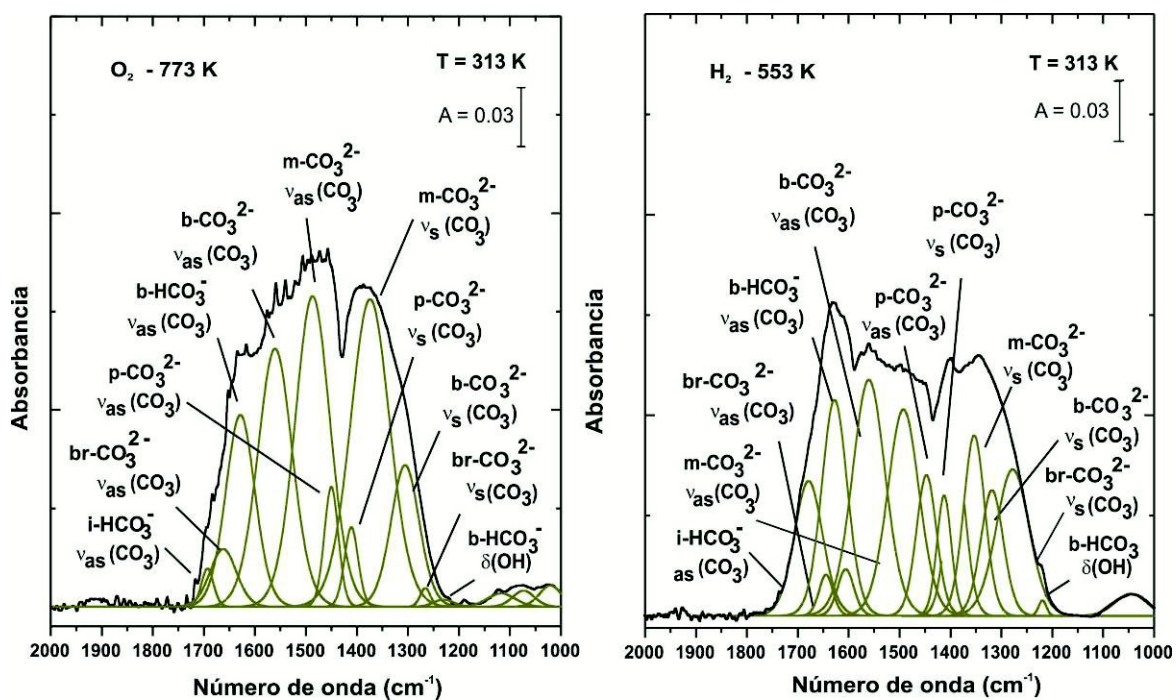


Figura A4.10: Espectros IR deconvolucionados del IW Cu/ZrO₂ oxidado y oxidado/reducido, respectivamente, durante la exposición a 1% CO/He a 313 K.

A todos los espectros primarios se les sustrajo el respectivo *background* del material luego de los pretratamientos de oxidación (O₂) o de oxidación/reducción (H₂) –a cada temperatura-, bajo atmósfera inerte (Ver Figura 5.2).

incrementó la formación de estas especies en aprox. 40 y 30 veces para las muestras pre-oxidadas y pre-reducidas del catalizador, respectivamente, según puede apreciarse al comparar las trazas de intensidades de las absorbancias totales integradas (ver Figuras A4.7 y A4.11 y los valores normalizados por S_{BET} de la Tabla A4.2), especialmente considerando las diferentes superficies específicas del soporte ($25 \text{ m}^2/\text{g}$) y el catalizador ($10 \text{ m}^2/\text{g}$). Estos resultados insinúan entonces que el CO adsorbido sobre el Cu podría difundir desde el metal hacia la superficie del ZrO_2 , por spillover, incrementando así la cantidad de especies carbonáceas formadas. Estos resultados concuerdan con los reportados por Bianchi et al. [4,17] donde se observó que la incorporación del cobre a la circonia incrementaba la cantidad de CO adsorbido como especies (bi)carbonatos.

Es interesante notar la ausencia de las bandas características de las especies formiato en los espectros del IW Cu/ ZrO_2 a diferencia de lo que ocurre sobre el ZrO_2 puro, lo que está de acuerdo nuevamente por lo informado por Bianchi et al. [4,17]. Esto probablemente se deba a la mayor labilidad de las especies formiatos ante la presencia de Cu sobre la superficie de la circonia, como es el caso del sistema Pd/ Ga_2O_3 donde el metal (noble) favorece la descomposición de las especies formiatos absorbidas sobre la galia [39].

La similitud entre los valores de las áreas integradas de los espectros diferencia en la región $2000\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ adquiridos a 313 K para el catalizador IW Cu/ ZrO_2 oxidado u oxidado/reducido (ver Tabla A4.2) pone de manifiesto que la reducción post-oxidación del catalizador no produjo cambios significativos en la concentración total de especies carbonato remanentes en el material, aunque si generó la remoción de un mayor porcentaje (20 %) respecto de la circonia pura de las especies carbonato residuales luego de la calcinación (ver Tabla A4.1). Es probable que durante la etapa de pre-reducción del catalizador no se produzca solamente la reducción del cobre, sino que esto incrementa también el grado de deshidroxilación de la circonia a nivel superficial. Por su parte, el incremento de la concentración de las especies carbonato con la

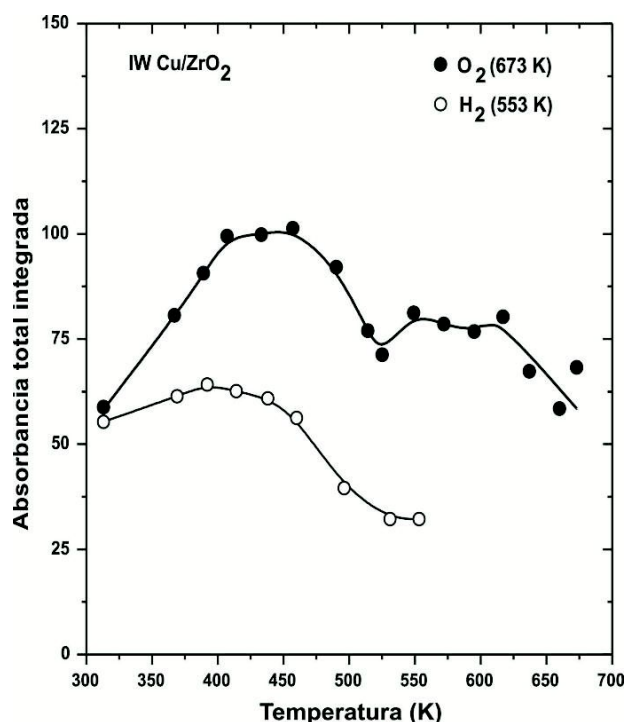


Figura A4.11: Evolución con la temperatura de las áreas totales integradas ($2000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$) correspondientes a los (bi)carbonatos formados sobre el IW Cu/ZrO₂ durante la exposición a una corriente gaseosa de 1% CO/He desde 313 K hasta 673 K. (Espectros sustracción, tomados de las Figuras A4.8 y A4.9).

Pre-tratamientos: **O₂**: 10% O₂/He a 673 K (5 min); **H₂**: 10% O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

Tabla A4.2: Absorbancias integradas, normalizadas por S_{BET} , correspondientes a los (bi)carbonatos formados ($2000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$) durante la exposición a 1%CO/He (313 K) luego de los diferentes pre-tratamientos.*

Material	Pretratamiento	
	O ₂ ^a	H ₂ ^b
ZrO ₂	0.2	0.2
IW Cu/ZrO ₂	5.9	5.5
IW Cu/6-Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	4.6	1.4
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	2.4	0.8
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂ (D)	0.4	0.6
IW Cu/Ga ₂ O ₃	0.08	0.07
Ga ₂ O ₃	-	-

* Valores resultantes luego de la sustracción de los espectros primarios (Tabla A4.1).

Pretratamientos:

^a Oxidación (O₂): 10% O₂/He a 673 K (5 min).

^b Reducción (H₂): H₂ puro a 553 K (30 min).

temperatura para la muestra oxidada respecto de la oxidada/reducida podría relacionarse con la liberación de CO_2 -durante la reducción del cobre con el CO -, el que podría ser adsorbido por la superficie del catalizador.

La evacuación del catalizador IW Cu/ZrO_2 oxidado u oxidado/reducido luego de enfriar la celda hasta 313 K produjo la eliminación de tan solo un 3 a 14 % de las especies carbonatos presentes. Esta modesta variación en la cantidad de especies carbonato adsorbidas insinúa claramente que una vez formadas las especies carbonato sobre la superficie de la circonia es difícil su desorción a temperatura ambiente, o en otras palabras que son estables.

Continuando con la evaluación de la interacción del CO con la superficie de los catalizadores, en las Figuras A4.12 y A4.13 se muestran los espectros sustracción de las muestras oxidadas de los catalizadores que incluyeron galio en su preparación: IW $\text{Cu/6-Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, $6\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu/ZrO}_2$, $6\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu/ZrO}_2$ (D) e IW $\text{Cu/Ga}_2\text{O}_3$ luego de exponer cada material a la mezcla de 1% CO/He , junto con los espectros primarios obtenidos bajo flujo de He después de la oxidación en 10% O_2/He hasta 673 K.

El estudio de los espectros sustracción de los catalizadores ternarios oxidados evidenció la presencia de especies $(b,m)\text{-HCO}_3^-$ y $(b, m, p, br)\text{-CO}_3^{-2}$ asociables a la superficie de los óxidos de ZrO_2 y de Ga_2O_3 , lo que es indicativo de la existencia de una superficie mixta de galia y circonia en todos los casos (ver Figuras A4.12 y A4.13).

De manera similar, sobre el catalizador IW $\text{Cu/Ga}_2\text{O}_3$ oxidado se hallaron señales de $m\text{-HCO}_3^-$ y $(b, p, m, br)\text{-CO}_3^{-2}$.

Finalmente cabe hacer notar en que ninguno de estos catalizadores, al igual que el catalizador IW Cu/ZrO_2 , se observaron las bandas características de las especies formiato, probablemente por la misma razón que fuera enunciada previamente, es decir, la presencia de un metal favorecería su descomposición sobre el soporte.

A partir de la intensidad de las bandas IR a 313 K y más específicamente de los valores de las absorbancias totales integradas normalizados por S_{BET} (ver Tabla A4.2),

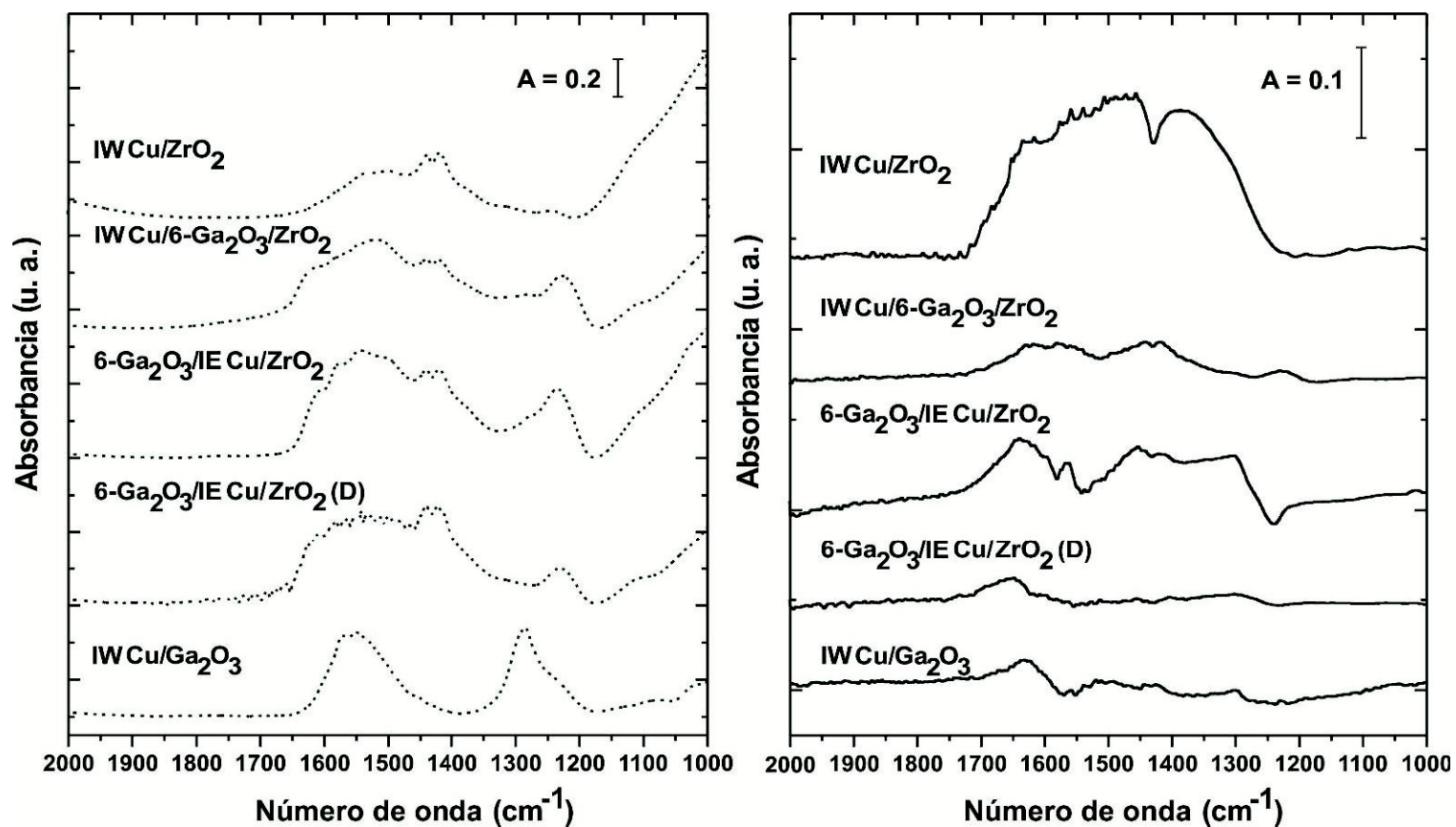


Figura A4.12: Trazas punteadas: Espectros IR primarios (sin sustracción) adquiridos bajo flujo de helio a 313 K, luego de calentar hasta 673 K bajo 10% O₂/He. Trazas llenas: Espectros IR diferencia, obtenidos a 313 K bajo flujo de la mezcla 1% CO/He, luego de sustraer el espectro primario correspondiente (traza punteada).

Pretratamiento de los catalizadores: 10% O₂/He a 673 K (5 min).

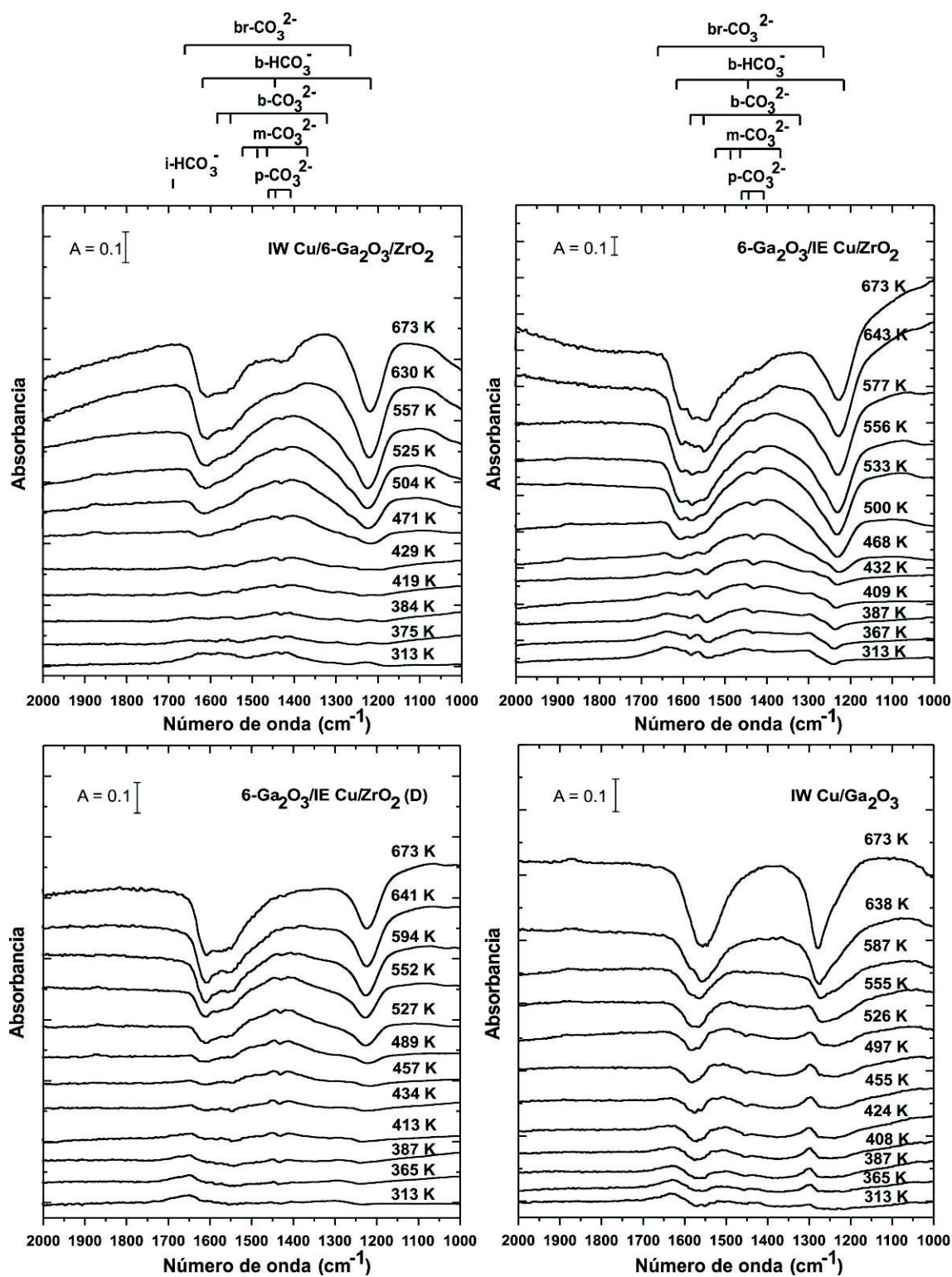


Figura A4.13: Espectros IR de los catalizadores obtenidos durante la exposición a una corriente gaseosa de 1% CO/He hasta 673 K. A todos los espectros primarios se les sustrajo el respectivo *background* del material luego del pretratamiento de oxidación – a cada temperatura-, bajo atmósfera inerte (Ver Figura 5.2).

Pretratamiento de los catalizadores: 10% O₂/He a 673 K (5 min).

se puede concluir que la presencia o incorporación de la galia en la superficie de los catalizadores disminuyó la proporción de carbonatos formados bajo flujo de 1% CO/He en comparación al catalizador IW Cu/ZrO₂, siendo esto tanto más evidente al considerar los exiguos valores hallados para las muestras del catalizador binario IW Cu/Ga₂O₃ y en el catalizador donde se postula la existencia de una mayor interacción cobre-galia, es decir 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D).

El hecho de que se aprecie cierta adsorción de CO sobre el catalizador IW Cu/Ga₂O₃ oxidado, en contraste a lo hallado para el soporte puro, es congruente con lo ya observado en el catalizador IW Cu/ZrO₂: la incorporación de cobre incrementa la concentración de las especies carbonáceas, probablemente por spillover del CO adsorbido sobre las partículas metálicas hacia el soporte.

El menor valor de la absorbancia total integrada en el catalizador 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ en relación al otro catalizador ternario IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂ podría asociarse a un menor spillover del CO en el primer caso, simplemente por presentar este material una mayor fracción superficial de galia vs. la del óxido mixto (ver Tabla A4.2 y trazas punteadas en la Figura A4.12).

El orden creciente de los valores de las absorbancias normalizadas por área superficial: 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D) < 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ < IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂, también podría relacionarse con las mayores fracciones atómicas superficiales de cobre halladas para los dos últimos catalizadores mediante XPS (ver Tabla 5 – Capítulo 4), ya que una mayor presencia del cobre incrementaría entonces la cantidad de especies (bi)carbonato formadas, vía spillover del CO desde el Cu al soporte.

La evolución térmica de las especies carbonáceas sobre la superficie del catalizador IW Cu/Ga₂O₃ y de los catalizadores ternarios fue notoriamente diferente a la del catalizador binario de cobre soportado sobre circonia, IW Cu/ZrO₂, al observarse en los primeros un decrecimiento pronunciado en la intensidad de todas las bandas de absorción IR de las especies a partir de los 380-430 K hasta finalmente presentar picos negativos con el incremento ulterior de la temperatura, a la par de la

desaparición de las bandas de especies oxhidrilos (no mostrado), lo que sugiere la desorción -o descomposición- de dichas especies (ver Figura A4.13).

Con respecto a la exposición de los catalizadores IW Cu/6-Ga₂O₃/ZrO₂, 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂, 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ (D) e IW Cu/Ga₂O₃ oxidados/reducidos al flujo de 1% CO/He, se observó que la pre-reducción de las muestras provocó la remoción de ~30 a 50 % de las especies (bi)carbonato remanentes a posteriori de la calcinación con 10% O₂/He, lo que indica que durante la etapa de pre-reducción del catalizador no se produjo solamente la reducción del cobre, sino que la presencia de dominios de cobre reducido (i.e., en estado metálico) permitió una mayor eliminación de las especies carbonáceas de los materiales (ver Tabla A4.1 y trazas grises en la Figura A4.14).

Los espectros de la Figura A4.15 muestran el predominio de las especies carbonato monodentado y polidentado en relación al resto de las especies sobre la superficie de los óxidos metálicos. No se observó evidencia alguna de la presencia de las bandas características de las especies formiato en la región de estiramiento C-H.

Así como en el caso de los catalizadores pre-oxidados, se observó una disminución en la concentración de las especies adsorbidas con la incorporación de la galia, como lo muestran los valores de las absorbancias integradas (espectros diferencia) en la región 2000-1200 cm⁻¹ normalizados por superficie específica de la Tabla A4.2. Los valores comparativos de la absorbancia integrada luego del pretratamiento de oxidación/reducción fueron semejantes a los ya discutidos más arriba luego de la pre-oxidación solamente.

Por otro lado, los espectros adquiridos a 313 K luego de calentar hasta 673 K y enfriar, siempre bajo flujo de 1% CO/He (trazas grises Figuras A4.9 y A4.15) indican claramente un incremento pronunciado en la cantidad de especies carbonato detectadas sobre la superficie de todos los catalizadores oxidados/reducidos como se observara en la circonia pura. Finalmente, la evacuación de las muestras de los

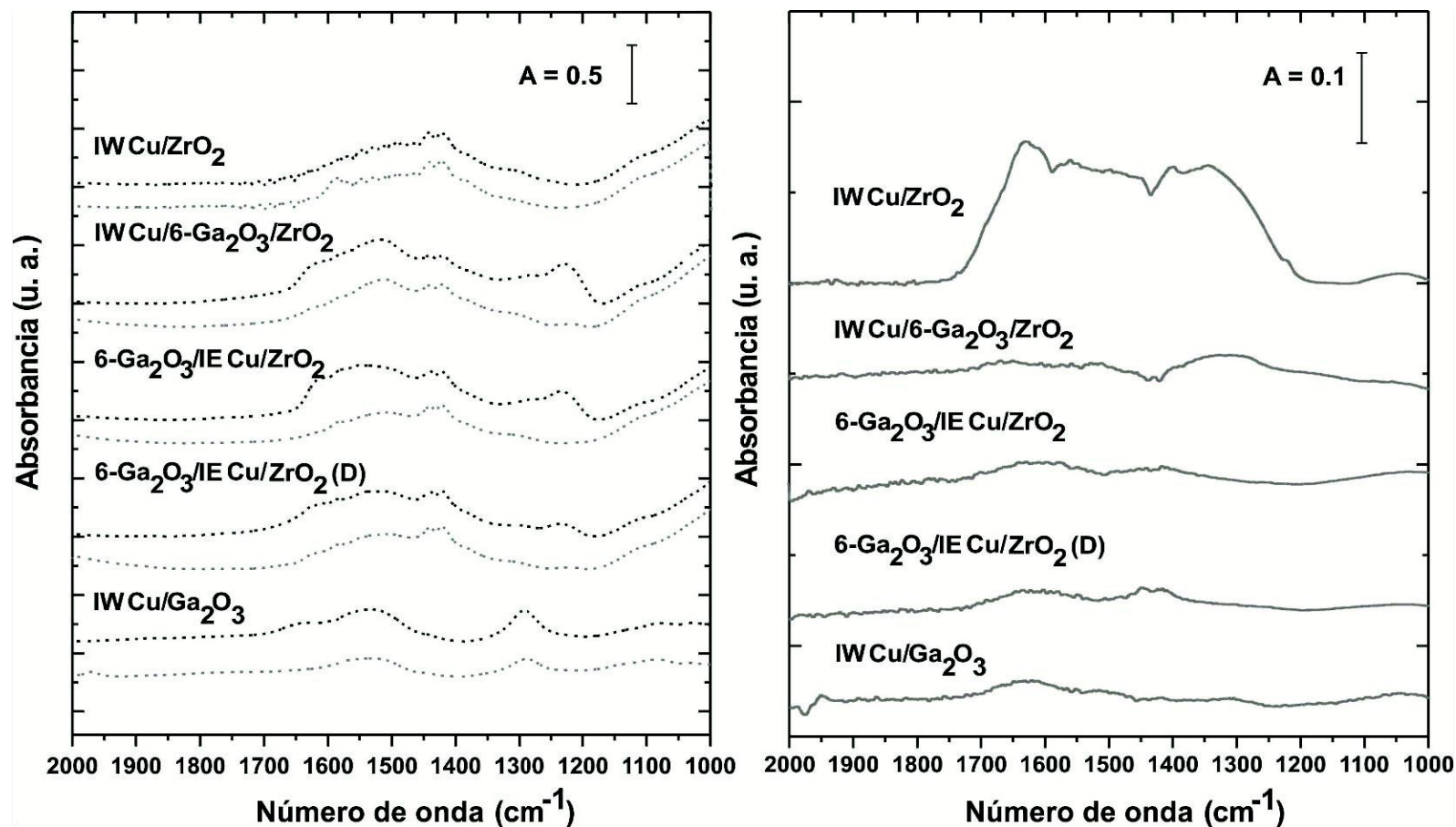


Figura A4.14: Trazas punteadas: Espectros IR primarios (sin sustracción) adquiridos a 313 K bajo He, luego de calentar hasta 673 K bajo 10% O₂/He (trazas negras) o, consecutivamente, bajo H₂ puro hasta 553 K (trazas grises).

Trazas llenas: Espectros IR (diferencia) obtenidos a 313 K bajo corriente de 1% CO/He, luego de sustraer el espectro primario correspondiente (trazas punteadas grises). Pretratamiento de los catalizadores: 10% O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

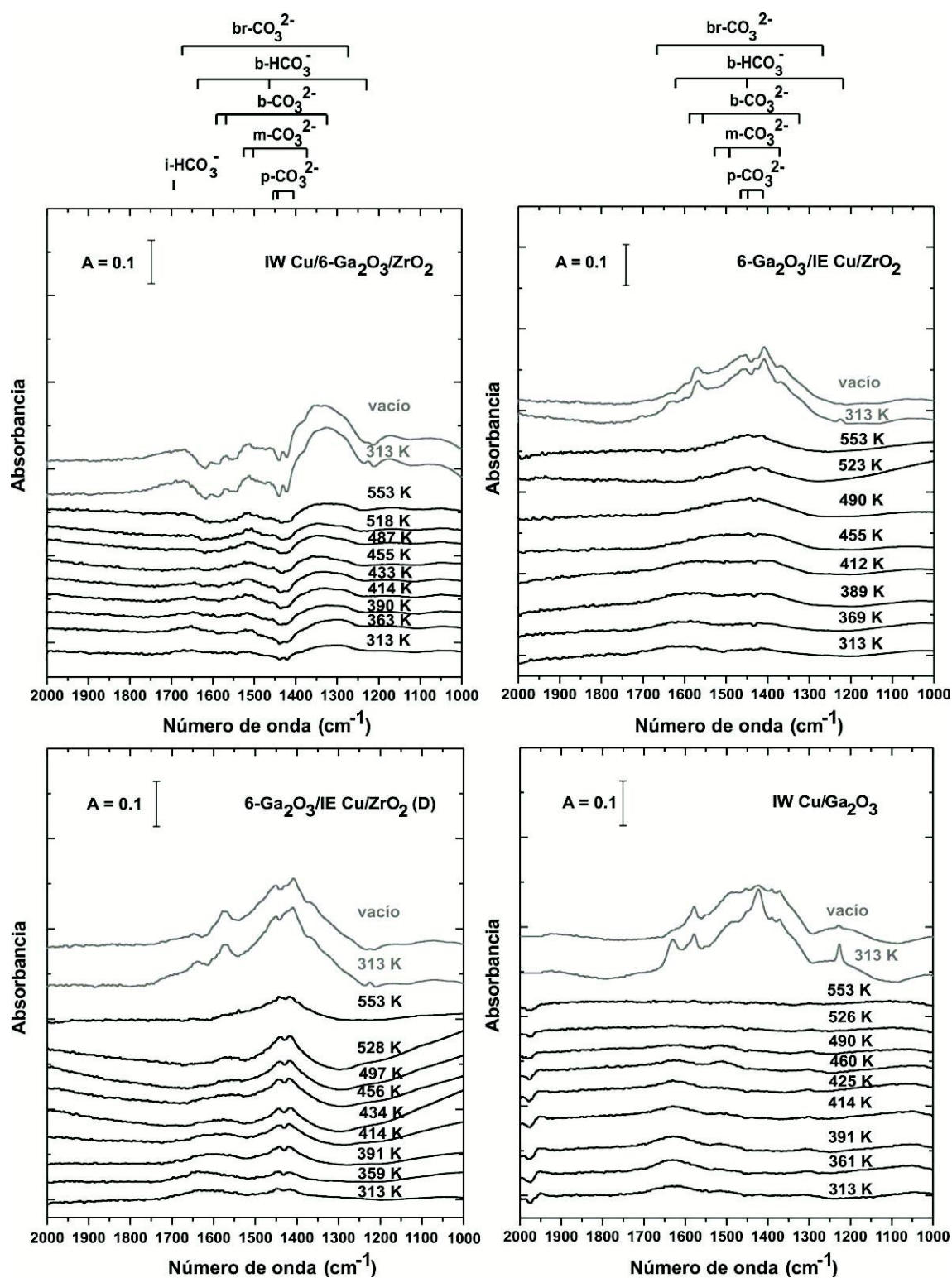


Figura A4.15: Espectros IR de los catalizadores adquiridos durante la exposición a una corriente gaseosa de 1% CO/He hasta 673 K (trazas negras) y luego de enfriar hasta 313 K (trazas grises). A todos los espectros primarios se les sustrajo el respectivo *background* del material luego del pretratamiento de oxidación/reducción –a cada temperatura-, bajo atmósfera inerte.

Pretratamiento de los catalizadores: 10% O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

catalizadores ternarios y el binario IW Cu/Ga₂O₃ produjo la remoción de un 20-30 % de las especies carbonato, lo que sugiere el carácter algo menos irreversible de la adsorción de los carbonatos cuando se halla presente la galia en la superficie de los catalizadores pre-reducidos. Este es el comportamiento esperable dada la labilidad de los carbonatos sobre galia [1,36].

A4.3.2 Adsorción de mezclas de CO/CO₂

Además de los experimentos anteriores y como ya se mencionara en el Capítulo 5 al evaluar las propiedades redox de la función metálica se realizaron mediciones adicionales de adsorción de CO en presencia de dióxido de carbono, empleando dos relaciones molares de CO/CO₂: 1/1 y 1/7. Se mantuvo constante la presión parcial de CO previamente utilizada (7 Torr) mediante la introducción de helio en la corriente, de manera de evaluar así el impacto de la incorporación adicional de CO₂ sobre las especies (bi)carbonato superficiales formadas sobre los catalizadores binarios, IW Cu/ZrO₂ e IW Cu/Ga₂O₃, pre-reducidos con hidrógeno a 553 K.

La Figura A4.16 muestra los espectros del catalizador IW Cu/ZrO₂ oxidado/reducido adquiridos durante la etapa de calentamiento (trazas negras) y enfriamiento (trazas grises) para ambas relaciones molares de CO/CO₂. Nuevamente como en caso de los experimentos anteriores se formaron varias especies carbonáceas sobre la superficie del soporte (b-HCO₃⁻, i-HCO₃⁻, m-CO₃⁻², b-CO₃⁻², p-CO₃⁻², br-CO₃⁻²), siendo notoria la presencia de las especies m-CO₃⁻² y p-CO₃⁻² con el aumento de la temperatura (ver Tabla A4.3). Es de notar que con la incorporación y/o el incremento de la presión de dióxido de carbono no se observó presencia alguna de las bandas características de las especies formiato en la región de los 2700-3000 cm⁻¹ (espectros no mostrados).

La evolución térmica de las trazas comparativas de absorbancia total integrada en la región 2000-1200 cm⁻¹ para este catalizador mostradas en la Figura A4.17 evidencian, acorde a lo esperado, que la introducción de CO₂ en la celda

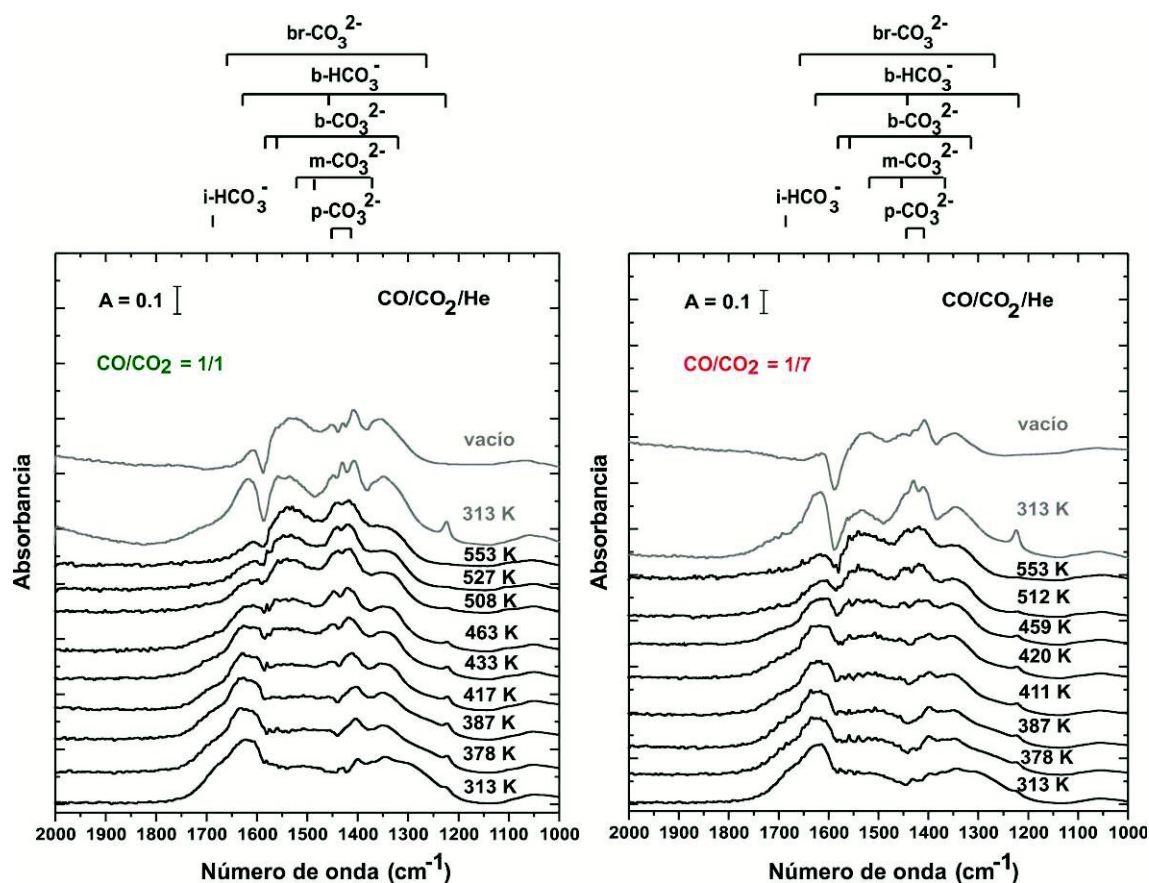


Figura A4.16: Espectros IR del catalizador IW Cu/ZrO₂ obtenidos bajo flujo de una mezcla CO/CO₂/He, con relaciones CO/CO₂ de **1/1** (7 Torr c/u) y **1/7** (7 Torr CO y 49 Torr CO₂), hasta 673 K (trazas negras) y al enfriar nuevamente hasta 313 K (trazas grises).

A todos los espectros primarios se les sustrajo el respectivo *background* del material luego del pretratamiento de oxidación/reducción –a cada temperatura-, bajo atmósfera inerte.

Pretratamiento: 10% O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

Tabla A4.3: Número de onda (cm^{-1}) de las bandas IR de las especies (bi)carbonatos formadas sobre los catalizadores binarios oxidados/reducidos durante la exposición a una mezcla gaseosa CO/CO₂/He con relaciones CO/CO₂ iguales a 1/1 (7 Torr c/u) y 1/7 (7 Torr CO y 49 Torr CO₂).*

Muestra	i-HCO ₃ ⁻		b-HCO ₃ ⁻			m-CO ₃ ²⁻		b-CO ₃ ²⁻		p-CO ₃ ²⁻		br-CO ₃ ²⁻	
	v _{as}	v _{as}	v _s (CO ₃)		δ	v _{as}	v _s	v _{as}	v _s	v _{as}	v _s	v _{as}	v _s
	(CO ₃)	(CO ₃)	bidentado	monodentado	(OH)	(CO ₃)	(CO ₃)	(CO ₃)	(CO ₃)	(CO ₃)	(CO ₃)	(CO ₃)	(CO ₃)
IW Cu/ZrO ₂	1693	1630	1450	-	1220	1485/1528	1356	1600 ^a	1324	1450	1423	1678	1275
								1563 ^b					
IW Cu/Ga ₂ O ₃	-	1630	-	1435	1224	1511	1366	1586	1325	1455	1416	1670	1280

* Pretratamiento de los catalizadores: 10% O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

^a ZrO₂ cristalizado en fase tetragonal, ^b ZrO₂ cristalizado en fase monoclinica.

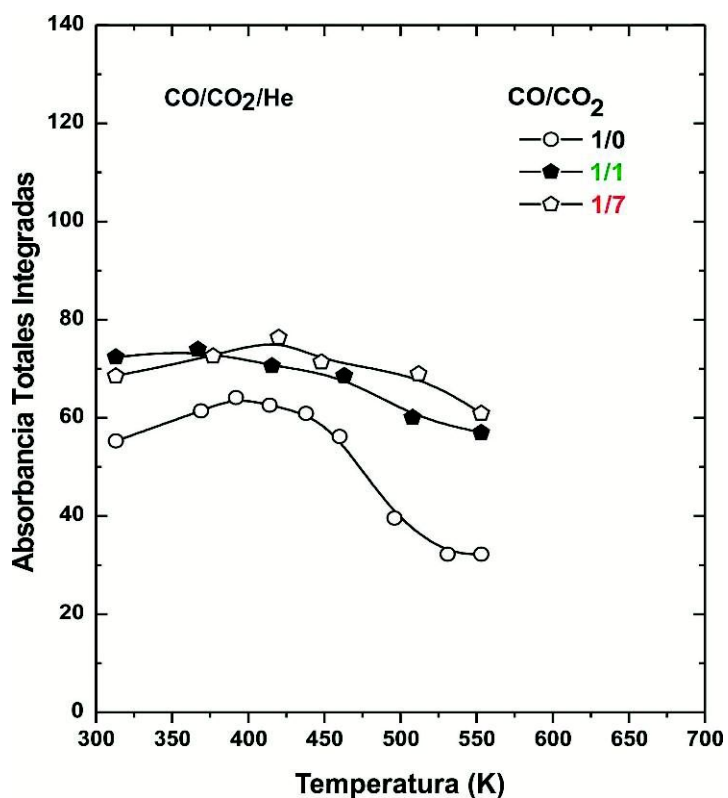


Figura A4.17: Evolución con la temperatura de las áreas totales integradas (2000-1200 cm⁻¹) correspondientes a los (bi)carbonatos formados sobre el IW Cu/ZrO₂ al exponerlo a mezclas CO/CO₂/He con relaciones CO/CO₂ de **1/0** (7 Torr CO), **1/1** (7 Torr c/u) y **1/7** (7 Torr CO y 49 Torr CO₂). (Espectros sustracción, tomados de las Figuras A4.9 y A4.16).

Pretratamiento del catalizador: 10% O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

Tabla A4.4: Absorbancias integradas, normalizadas por S_{BET} , correspondientes a los (bi)carbonatos formados ($2000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$) durante la exposición a $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{He}$ (313 K) sobre los catalizadores binarios oxidados/reducidos.*

Material	Relación molar CO/CO_2	Absorbancia total integrada	
		Inicial ^a	Final ^a
IW Cu/ZrO ₂	1/1	7.2	9.1 4.6 ^b
	1/7	6.9	8.9 2.4 ^b
IW Cu/Ga ₂ O ₃	1/7	1.2	1.8 1.2 ^b

* Pretratamiento de los catalizadores: 10% O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

^a Valores obtenidos de los espectros IR adquiridos a 313 K antes de calentar hasta 673 K (inicial) y luego de enfriar hasta 313 K (final), bajo flujo de la mezcla gaseosa $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{He}$ con relaciones CO/CO_2 iguales a 1/1 (7 Torr c/u) y 1/7 (7 Torr CO y 49 Torr CO₂), luego de sustraer el espectro primario obtenido al finalizar el pretratamiento de oxidación/reducción, bajo atmósfera inerte.

^b Valores obtenidos de los espectros IR post evacuación a 313 K.

(manteniendo constante la presión parcial de CO) produce solo un modesto incremento (aprox. 20 %) en la cantidad de especies carbonáceas que se forman sobre la superficie (comparar los valores consignados en las Tablas A4.2 y A4.4). Para ambas relaciones de CO/CO₂ la evacuación de la celda produjo la eliminación de un 50-70 % de las especies carbonatos presentes (ver Tabla A4.4), subsistiendo las especies p-CO₃²⁻, b-CO₃²⁻ y m-CO₃²⁻.

De igual modo, la Figura A4.18 muestra los espectros correspondientes del catalizador IW Cu/Ga₂O₃ pre-reducido con hidrógeno luego de su exposición a la corriente de 7 Torr de CO en presencia de 49 Torr de CO₂ (CO/CO₂: 1/7). Como ejemplo se muestra el espectro a 313 K deconvolucionado. Las intensas bandas ubicadas a 1630, 1435 y 1224 cm⁻¹ se asignaron a los modos $\nu_{as}(\text{OCO})$, $\nu_s(\text{OCO})$ y $\delta(\text{OH})$ de la especie bicarbonato monodentado (m-HCO₃⁻) sobre la superficie de la galia respectivamente, donde el $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s = 195 \text{ cm}^{-1}$ se halla en coherencia con lo reportado (ver refs. en la Figura A4.3). Con el aumento de la temperatura estas especies decrecieron monótonicamente en intensidad. Las bandas a 1455 y 1416 cm⁻¹ corresponderían a los modos de estiramiento $\nu_{as}(\text{OCO})$ y $\nu_s(\text{OCO})$ de la especie carbonato polidentado (p-CO₃²⁻) sobre Ga₂O₃, con un $\Delta\nu = 39 \text{ cm}^{-1}$ dentro de los valores de referencia ($\Delta\nu < 100 \text{ cm}^{-1}$) informados para estas especies (ver refs. en Figura A4.3).

Las señales a 1325 y 1586 cm⁻¹ se corresponden con los modos ν_s y ν_{as} de la especie b-CO₃²⁻. Con el incremento de la temperatura fue más fácil visualizar en los espectros la banda a 1586 cm⁻¹ y el decrecimiento de la banda asignada a la especie m-HCO₃⁻.

Las bandas a ~1670 y 1270 cm⁻¹ corresponderían a los modos de estiramiento $\nu_{as}(\text{OCO})$ y $\nu_s(\text{OCO})$, respectivamente, de la especie carbonato puenteado (br-CO₃²⁻) sobre la galia [1]. También se observó la evolución de bandas adicionales a 1511 y 1366 cm⁻¹ correspondientes a los modos $\nu_{as}(\text{OCO})$ y $\nu_s(\text{OCO})$ de la especie carbonato

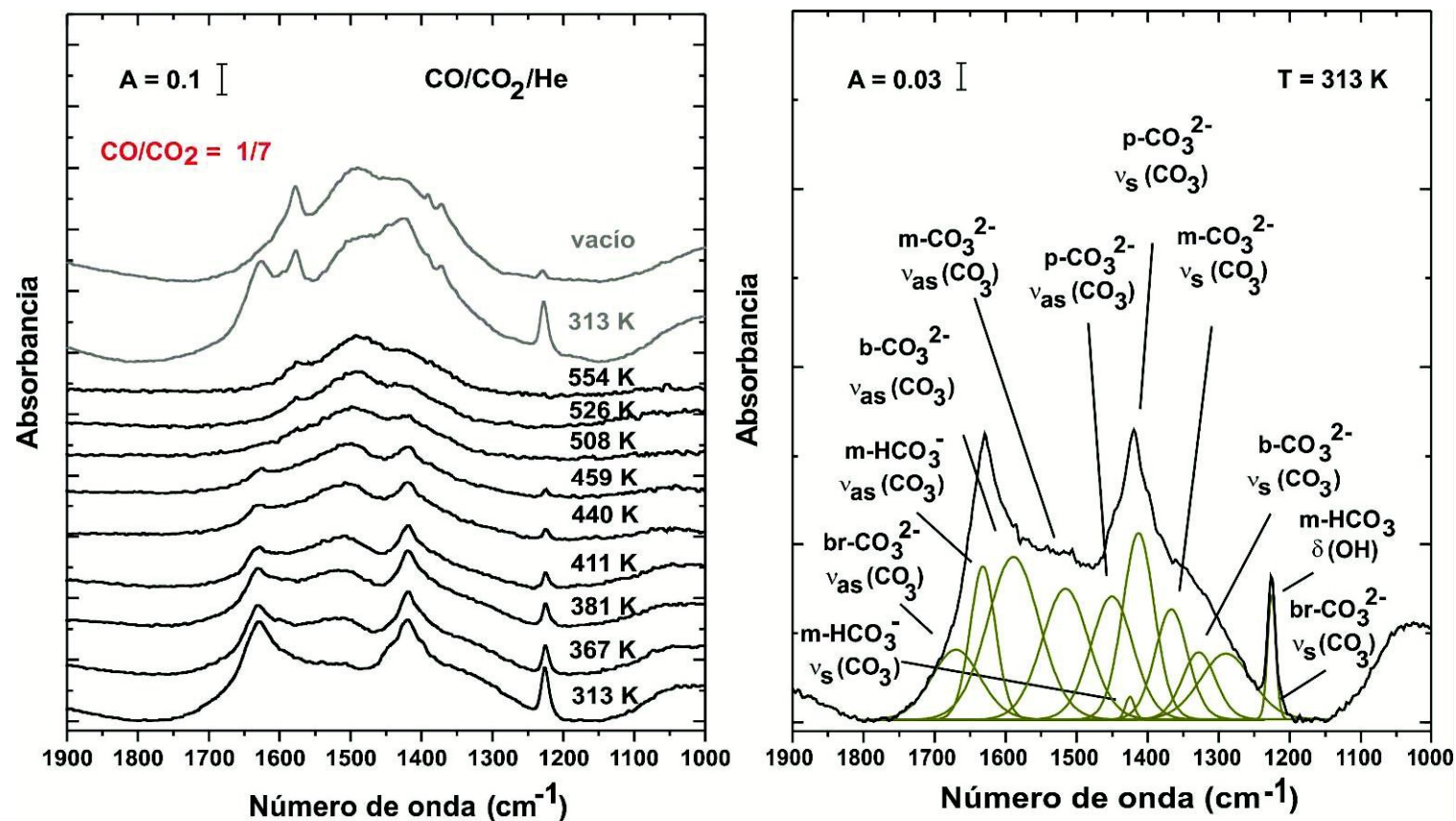


Figura A4.18: Espectros IR del catalizador IW Cu/Ga₂O₃ obtenidos al exponerlo a una mezcla CO/CO₂/He con una relación CO/CO₂ igual a **1/7** (7 Torr CO y 49 Torr CO₂) hasta 673 K (trazas negras) y al enfriar nuevamente hasta 313 K (trazas grises).

A todos los espectros primarios se les sustrajo el respectivo *background* del material luego del pretratamiento de oxidación/reducción –a cada temperatura-, bajo atmósfera inerte.

Pretratamiento: 10% O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

monodentado ($m\text{-CO}_3^{2-}$) sobre la galia, las cuales como en el caso del carbonato bidentado se distinguen más claramente con el incremento de la temperatura y al enfriar (ver trazas grises, Figura A4.18). Análogamente a lo encontrado en el catalizador IW Cu/ZrO₂, no se registraron bandas características de especies formiato en la región de los 2700-3000 cm⁻¹ (espectros no mostrados) sobre la superficie del catalizador IW Cu/Ga₂O₃ al exponerlo a las mezclas CO/CO₂/He.

La adición de una baja presión de CO₂ en la celda manteniendo constante la presión parcial de CO produjo un incremento de 17 veces en las áreas integradas de las especies carbonáceas (ver Figura A4.19 y valores Tablas A4.2 y A4.4). Esto evidencia la gran afinidad de la galia para adsorber dióxido de carbono. Sin embargo, es importante destacar que al exponer los materiales a las corrientes de CO/CO₂/He el catalizador IW Cu/Ga₂O₃ ($S_{\text{BET}} = 71 \text{ m}^2/\text{g}$) claramente adsorbió una menor cantidad de óxidos de carbono en comparación con el IW Cu/ZrO₂ ($S_{\text{BET}} = 10 \text{ m}^2/\text{g}$) (ver Figuras A4.17 y A4.19), como lo muestran las áreas totales integradas de las bandas de absorción IR de las especies bi(carbonatos) normalizadas por S_{BET} (ver Tabla A4.4). A 313 K, por ejemplo, la diferencia entre las áreas totales integradas de los catalizadores, ya sea iniciales o finales, fue de ~ 80 %. Esto revela la mayor acidez de la galia frente a la circonia en relación a la adsorción de CO₂.

La evacuación de la celda produjo la eliminación de aprox. un tercio de las especies carbonáceas formadas, con predominio de las especies $p\text{-CO}_3^{2-}$, $b\text{-CO}_3^{2-}$ y $m\text{-CO}_3^{2-}$ remanentes sobre la superficie de la galia, lo que sugiere una estabilidad superior de estas especies sobre este soporte respecto a la de los otros grupos carbonáceos.

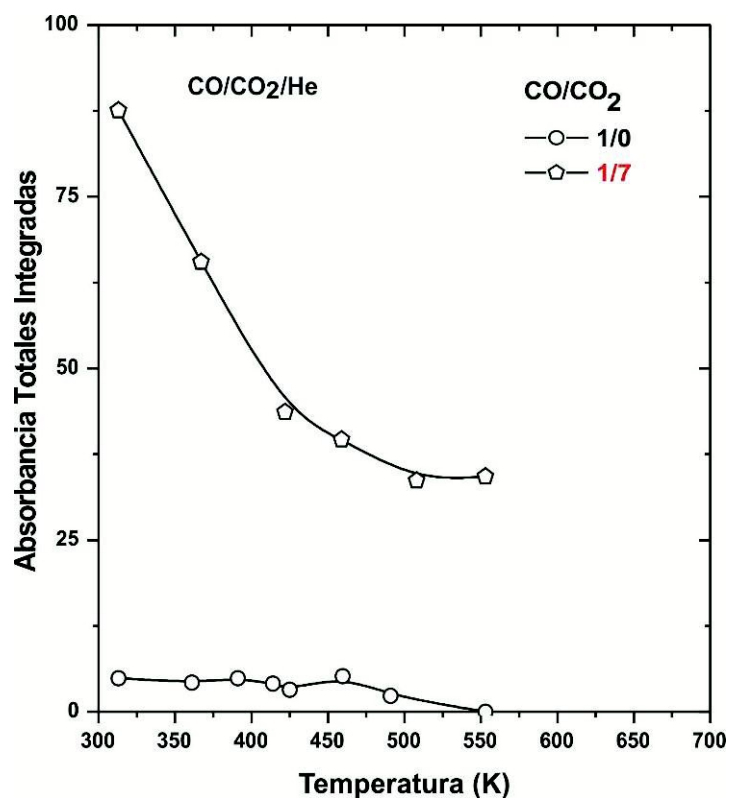


Figura A4.19: Evolución con la temperatura de las áreas totales integradas (2000-1200 cm^{-1}) correspondientes a los (bi)carbonatos formados sobre el IW Cu/Ga₂O₃ al exponerlo a mezclas CO/CO₂/He con relaciones CO/CO₂ de **1/0** (7 Torr CO) y **1/7** (7 Torr CO y 49 Torr CO₂). (Espectros sustracción, tomados de las Figuras A4.15 y A4.18).

Pretratamiento: 10% O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

Según se mencionara en el inciso 5.2.2 del Capítulo 5, se evaluaron también las especies carbonáceas formadas sobre la superficie de los catalizadores oxidados/reducidos binarios IW Cu/ZrO₂ e IW Cu/Ga₂O₃ y el ternario 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ al introducir en la celda mezclas de CO/CO₂ sin diluir (con las mismas relaciones molares de CO/CO₂ antes empleadas, es decir: 1/1 (380 Torr c/u) y 1/7 (95 Torr de CO y 665 Torr CO₂)), con el fin de evaluar el posible impacto del incremento de las presiones de CO y CO₂ sobrepuestas.

Los espectros del catalizador IW Cu/ZrO₂ mostrados en la Figura A4.20 indican que no hubo diferencias cualitativas significativas en el tipo de especies carbonáceas formadas sobre el soporte (b-HCO₃⁻, i-HCO₃⁻, m-CO₃⁻², b-CO₃⁻², p-CO₃⁻², br-CO₃⁻²) aunque, según lo esperado, la concentración de las especies aumentó sustancialmente con el incremento de las presiones, siendo esto evidente al contrastar los espectros para las mismas relaciones CO/CO₂ y/o al confrontar los valores de las áreas totales integradas de las bandas IR de las especies carbonáceas (ver Figuras A4.20 y A4.21 y Tablas A4.4 y A4.5). La ausencia de un cambio en las áreas integradas al variar la presión de CO₂ de 380 a 665 Torr indica que para el primer valor de presión parcial se habría alcanzado ya la saturación de la superficie. Cabe mencionar que, como antes, tampoco se observó la presencia de las bandas características de las especies formiato. La evacuación de la celda eliminó casi un 20-30 % de las especies (bi)carbonatos presentes, para ambas relaciones molares de CO/CO₂ sin diluir con He.

Al exponer la muestra del catalizador IW Cu/Ga₂O₃ a ambas relaciones CO/CO₂ se observó nuevamente la evolución de las bandas correspondientes a las especies m-HCO₃⁻, m-CO₃⁻², b-CO₃⁻², p-CO₃⁻² y br-CO₃⁻² sobre la superficie del óxido de galio (ver Figura A4.22). Sin embargo, a diferencia del catalizador IW Cu/ZrO₂ y del experimento previo realizado con la mezcla de CO y CO₂ diluida en He (7 Torr CO y 49 Torr CO₂), se observó la presencia de bandas a 2998 y 2921 cm⁻¹ durante el enfriamiento (ver trazas grises Figura A4.23), las cuales conjuntamente con las señales a 1580, 1390 y

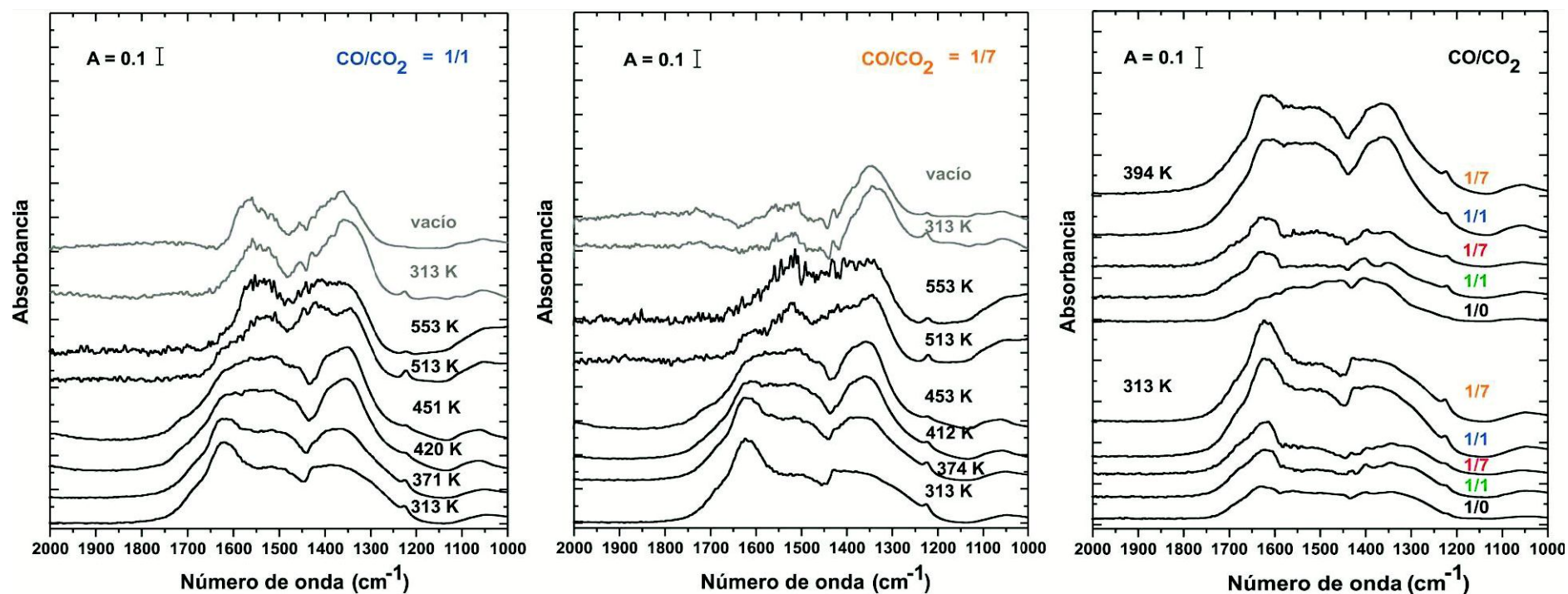


Figura A4.20: Espectros IR del catalizador IW Cu/ZrO₂ adquiridos bajo flujo de mezclas de CO/CO₂ sin diluir con relaciones CO/CO₂= **1/1** (380 Torr c/u) y **1/7** (95 Torr de CO y 665 Torr CO₂) hasta 673 K (trazas negras) y al enfriar nuevamente hasta 313 K (trazas grises).

A efectos comparativos se muestran también en el panel derecho los resultados correspondientes a la exposición del catalizador a mezclas CO/CO₂/He con relaciones CO/CO₂ de **1/0** (7 Torr CO), **1/1** (7 Torr CO c/u) y **1/7** (7 Torr CO y 49 Torr CO₂).

A todos los espectros primarios se les sustrajo el respectivo *background* del material luego del pretratamiento de oxidación/reducción –a cada temperatura-, bajo atmósfera inerte.

Pre-tratamiento catalizador: 10% O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

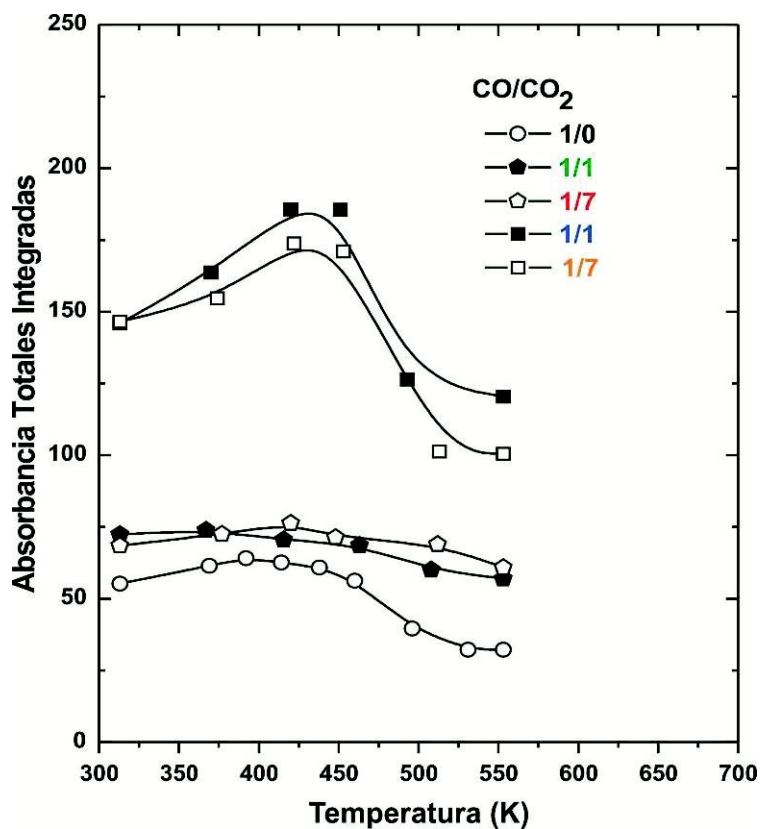


Figura A4.21: Evolución con la temperatura de las áreas totales integradas (2000-1200 cm^{-1}) correspondientes a los (bi)carbonatos formados sobre el catalizador IW Cu/ZrO₂ al exponerlo a mezclas de CO/CO₂ sin diluir, con relaciones CO/CO₂ de **1/1** (380 Torr c/u) y **1/7** (95 Torr de CO y 665 Torr CO₂), y mezclas CO/CO₂/He con relaciones CO/CO₂ de **1/0** (7 Torr CO), **1/1** (7 Torr c/u) y **1/7** (7 Torr CO y 49 Torr CO₂). (Espectros sustracción, tomados de las Figuras A4.9, A4.16 y A4.20).
Pre-tratamiento: 10% O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

Tabla A4.5: Absorbancias integradas, normalizadas por S_{BET} , correspondientes a los (bi)carbonatos formados ($2000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$) durante la exposición a mezclas de CO/CO_2 sin diluir (313 K) sobre los catalizadores oxidados/reducidos.*

Material	Relación molar CO/CO_2	Inicial ^a	Final ^a
IW Cu/ZrO ₂	1/1	14.6	9.9 6.9 ^b
	1/7	14.6	4.6 3.7 ^b
IW Cu/Ga ₂ O ₃	1/1	2.8	4.4 3.5 ^b
	1/7	2.2	3.4 2.9 ^b
6-Ga ₂ O ₃ /IE Cu/ZrO ₂	1/7	11.1	8.1 5.6 ^b

* Pretratamiento de los catalizadores: 10% O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

^a Valores obtenidos de los espectros IR adquiridos a 313 K antes de calentar hasta 673 K (inicial) y luego de enfriar hasta 313 K (final) bajo flujo de la mezcla gaseosa CO/CO_2 sin diluir, luego de sustraer el espectro primario obtenido al finalizar el pretratamiento de oxidación/reducción, bajo atmósfera inerte.

^b Valores obtenidos de los espectros IR adquiridos post-evacuación a 313 K.

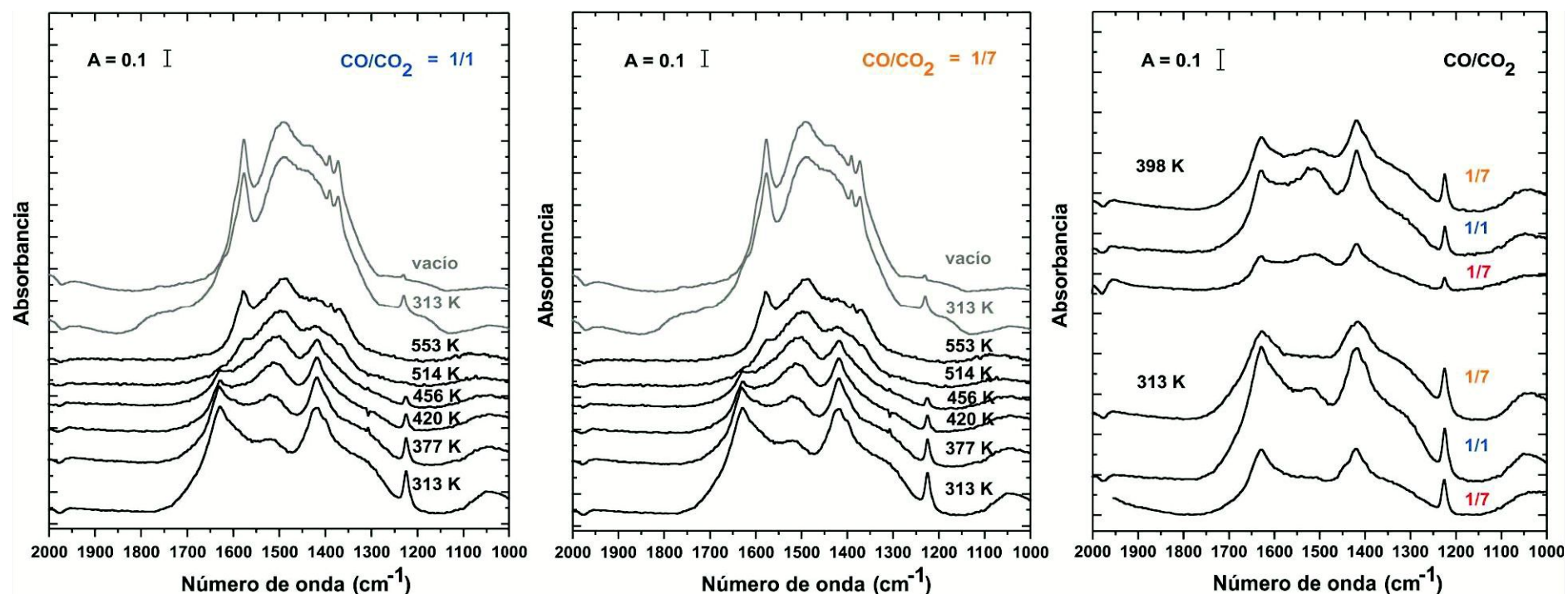


Figura A4.22: Espectros IR del catalizador IW Cu/Ga₂O₃ adquiridos bajo flujo de mezclas de CO/CO₂ sin diluir, con relaciones CO/CO₂ de **1/1** (380 Torr c/u) y **1/7** (95 Torr de CO y 665 Torr CO₂), hasta 673 K (trazas negras) y al enfriar nuevamente hasta 313 K (trazas grises).

A efectos comparativos se muestran también en el panel derecho los resultados correspondientes a la exposición del catalizador a una mezcla CO/CO₂/He con relación CO/CO₂ de **1/7** (7 Torr CO y 49 Torr CO₂).

A todos los espectros primarios se les sustrajo el respectivo *background* del material luego del pretratamiento de oxidación/reducción –a cada temperatura-, bajo atmósfera inerte.

Pre-tratamiento del catalizador: 10% O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

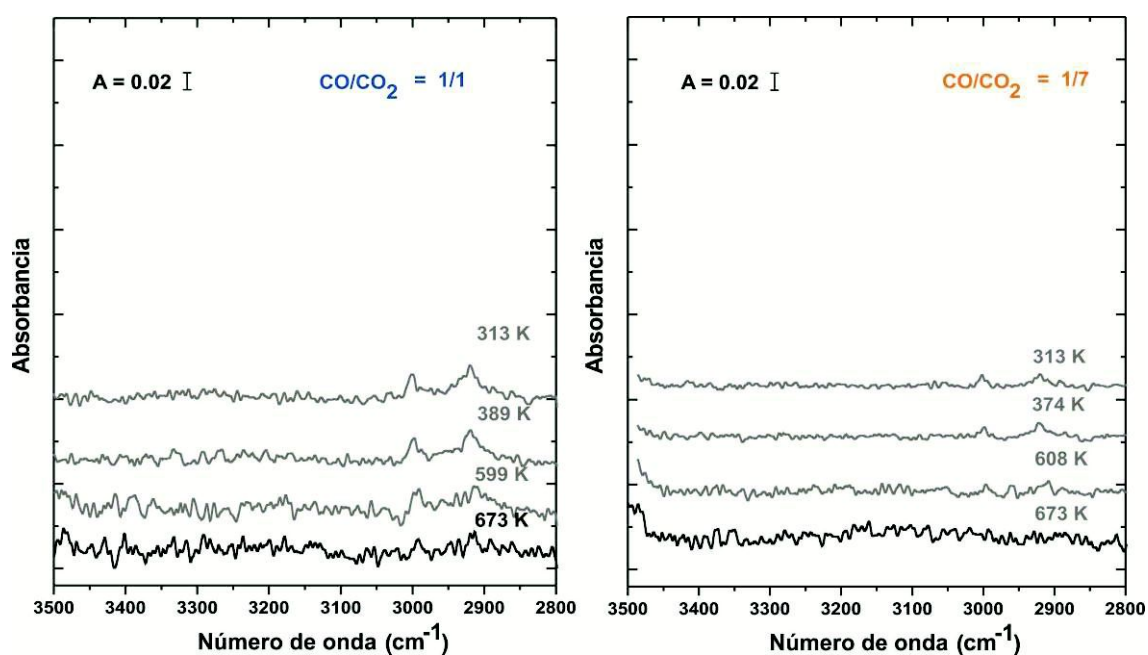


Figura A4.23: Espectros IR del catalizador IW Cu/Ga₂O₃ adquiridos bajo flujo de mezclas de CO/CO₂ sin diluir con relaciones CO/CO₂ de **1/1** (380 Torr c/u) y **1/7** (95 Torr de CO y 665 Torr CO₂) hasta 673 K (trazas negras) y al enfriar nuevamente hasta 313 K (trazas grises).

A todos los espectros primarios se les sustrajo el respectivo *background* del material luego del pretratamiento de oxidación/reducción -a cada temperatura-, bajo atmósfera inerte.

Pre-tratamiento: 10% O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

1368 cm^{-1} (ver Figura A4.22) se asignan a los modos vibracionales $\nu_{\text{as}}(\text{OCO}) + \delta(\text{CH})$, $\nu(\text{CH})$, $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$, $\delta(\text{CH})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$, respectivamente, de especies formiato puenteado (br-HCOO^-) sobre la galia [23,37,38].

Las señales de las especies carbonáceas presentaron una mayor intensidad cuando se introdujo la mezcla pura de CO/CO_2 respecto de la mezcla diluida $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{He}$ (ver Figura A4.24). Sin embargo, se apreció una disminución de casi un 20 % en las áreas totales integradas al variar la presión de CO_2 de 380 a 665 Torr. Esto quizá sea consecuencia de que, estando la superficie ya saturada de CO_2 –es decir insensible al incremento de la presión del mismo–, el aumento de la presión parcial de CO (380 versus 95 Torr) posibilitase un incremento de la concentración de especies (bi)carbonatos habilitado por spillover de CO desde los sitios cobre. Al evacuar la celda se eliminó un 20-30 % de las especies carbonáceas.

Nuevamente, de manera similar a lo sucedido en los experimentos realizados a bajas presiones de CO y CO_2 , el catalizador IW $\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ adsorbió una menor cantidad de óxidos de carbono en comparación al catalizador IW Cu/ZrO_2 , para ambas relaciones CO/CO_2 empleadas (ver Figuras A4.21 y A4.24), lo cual se evidencia claramente al comparar los valores de las áreas totales integradas iniciales normalizadas por S_{BET} presentadas en la Tabla A4.5. La diferencia observada entre estas áreas totales integradas, de aprox. 5 veces, advierte sobre las diferentes características ácido/base de los soportes galia y circonia. Esta mayor concentración de especies carbonáceas superficiales sobre la superficie del catalizador IW Cu/ZrO_2 podría explicar -en parte- la mayor actividad a metanol de éste respecto del IW $\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3$, ya que a mayor concentración de especies (bi)carbonato (y bajo la premisa de que la provisión de hidrógeno atómico no fuese una limitante) sería entonces mayor la cantidad pasible de ser hidrogenada, siempre y cuando la etapa limitante de la velocidad de reacción dependiera de la concentración superficial de dichas especies. También es interesante considerar que si dicha velocidad de reacción hacia la síntesis

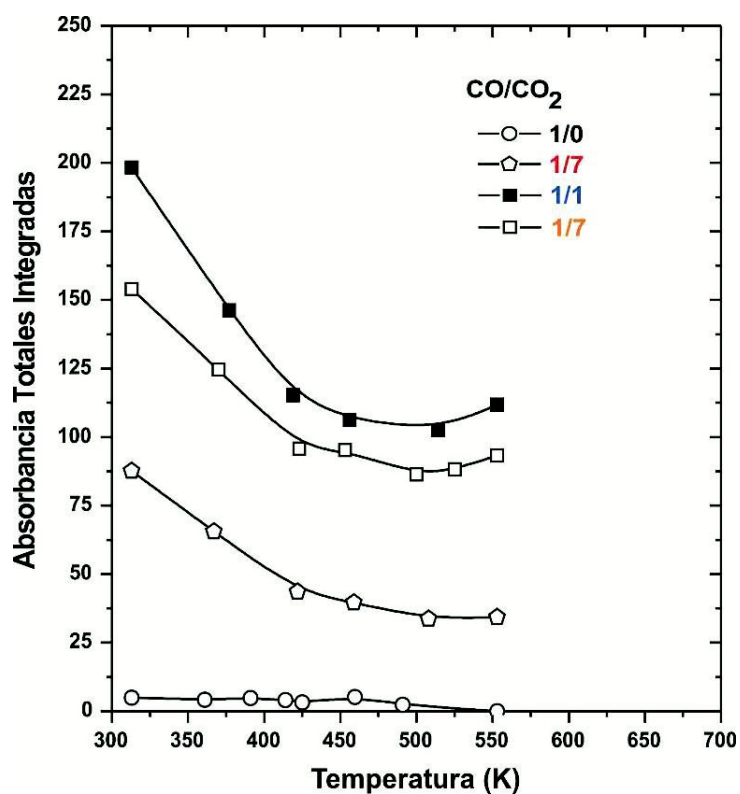


Figura A4.24: Evolución con la temperatura de las áreas totales integradas (2000-1200 cm^{-1}) correspondientes a los (bi)carbonatos formados sobre el catalizador IW $\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ empleando diferentes mezclas de CO/CO_2 sin diluir, con relaciones CO/CO_2 de **1/1** (380 Torr c/u) y **1/7** (95 Torr de CO y 665 Torr CO_2), y mezclas $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{He}$ con relaciones CO/CO_2 de **1/0** (7 Torr CO) y **1/7** (7 Torr CO y 49 Torr CO_2). (Espectros sustracción, tomados de las Figuras A4.15, A4.18 y A4.22).

Pre-tratamiento del catalizador: 10% O_2/He a 673 K (5 min) seguido de H_2 puro a 553 K (30 min).

de metanol dependiera de algún tipo de especie formiato, por ejemplo de formiato monodentado como es el caso del sistema Pd-Ga₂O₃ [9,37], estos experimentos pueden potencialmente brindar una evidencia indirecta adicional si se considera la interconversión de especies formiatos como relevante [40]. Así, la detección de especies formiatos puenteados sobre el catalizador IW Cu/Ga₂O₃, pero no sobre IW Cu/ZrO₂, podría deberse a una formación y liberación (vía interconversión a monodentado) más rápida de estas especies a la corriente gaseosa en el segundo catalizador.

Ahora bien, la Figura A4.25 muestra los espectros infrarrojos del catalizador ternario 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂. En la zona 2000-1200 cm⁻¹ de estos espectros, al igual que en los de las muestras de los catalizadores binarios, se observa un conjunto convolucionado de bandas las que abarcarían las siguientes especies superficiales: bicarbonato m-HCO₃⁻ (1628, 1432 y 1224 cm⁻¹) sobre la superficie de la galia y b-HCO₃⁻ sobre la circonia (1628, 1450 y 1224 cm⁻¹), b-CO₃²⁻ (1590, 1570, 1325 cm⁻¹), m-CO₃²⁻ (1478, 1520 y 1367 cm⁻¹), p-CO₃²⁻ (1450 y 1411 cm⁻¹) sobre ZrO₂ y Ga₂O₃, lo que es propio de la existencia de una superficie mixta de galia y circonia, como ya se viera al emplear la mezcla de 1%CO/He. La deconvolución completa incluye, además, las bandas a 1660 y 1280 cm⁻¹ asociadas a la especie carbonato puenteado (br-CO₃²⁻) sobre la galia.

Claramente, con la introducción adicional de CO₂ en la celda la concentración de las especies carbonáceas superficiales creció considerablemente (ver Figura A4.26). Los valores de las áreas integradas a 313 K halladas sobre el catalizador ternario respecto del IW Cu/ZrO₂, una vez normalizadas por S_{BET}, indican una diferencia de -20% (ver Tabla A4.5) lo que se asociaría a la mayor acidez de los sitios de adsorción de la galia.

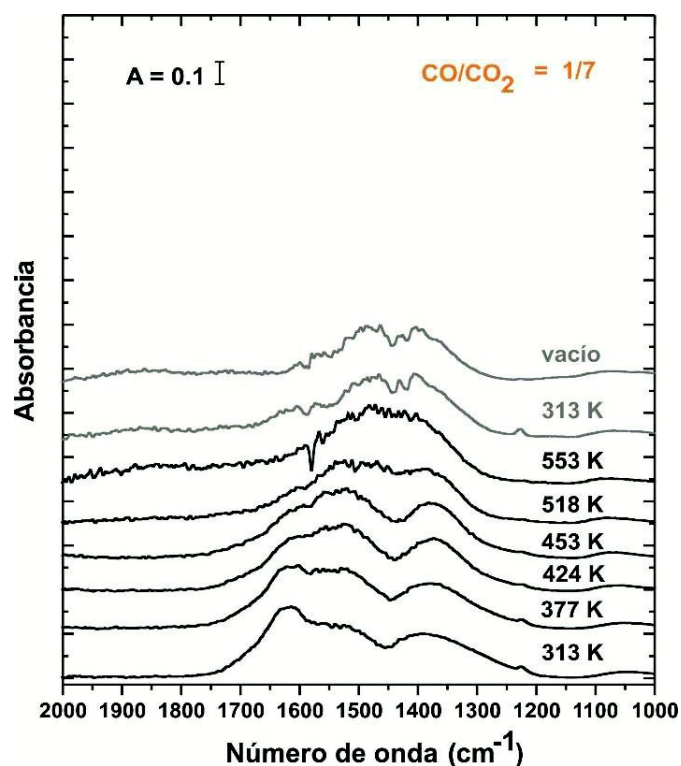


Figura A4.25: Espectros IR del catalizador 6-Ga₂O₃/IE Cu/ZrO₂ adquiridos bajo flujo de CO/CO₂ sin diluir con una relación CO/CO₂ igual a 1/7 (95 Torr de CO y 665 Torr CO₂) hasta 673 K (trazas negras) y al enfriar nuevamente hasta 313 K (trazas grises).

A todos los espectros primarios se les sustrajo el respectivo *background* del material luego del pretratamiento de oxidación/reducción –a cada temperatura-, bajo atmósfera inerte.

Pretratamiento del catalizador: 10% O₂/He a 673 K (5 min) seguido de H₂ puro a 553 K (30 min).

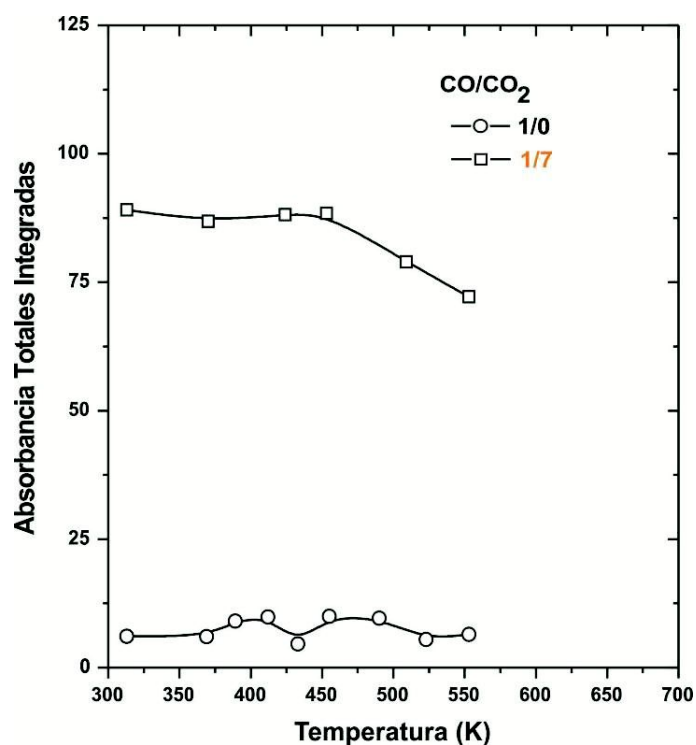


Figura A4.26: Evolución con la temperatura de las áreas totales integradas ($2000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$) correspondientes a los (bi)carbonatos formados sobre el catalizador $6\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu/ZrO}_2$ al exponerlo a mezclas $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{He}$ con relaciones CO/CO_2 de **1/0** (7 Torr CO) y mezclas de CO/CO_2 sin diluir con relaciones CO/CO_2 de **1/7** (95 Torr de CO y 665 Torr CO_2).

A todos los espectros primarios se les sustrajo el respectivo *background* del material luego del pretratamiento de oxidación/reducción –a cada temperatura-, bajo atmósfera inerte.

Pretratamiento del catalizador: 10% O_2/He a 673 K (5 min) seguido de H_2 puro a 553 K (30 min).

De igual modo, el comportamiento intermedio observado respecto de la estabilidad térmica de las especies (bi)carbonato para el catalizador ternario $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{IE Cu/ZrO}_2$ sugiere que estamos frente a un “promedio” de lo ya registrado para los materiales binarios de referencia (IW Cu/ZrO_2 e $\text{IW Cu/Ga}_2\text{O}_3$).

A4.4 Referencias

- [1] S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; Infrared spectroscopic study of the carbon dioxide adsorption on the surface of Ga₂O₃ polymorphs; *J. Phys. Chem. B*, 110, **2006**, 5498-5507.
- [2] I. A. Fisher, A. T. Bell; In situ infrared study of methanol synthesis from H₂/CO over Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂/SiO₂; *J. Catal.*, 178, **1998**, 153-173.
- [3] F. Boccuzzi, A. Chiorino; FTIR study of carbon monoxide oxidation and scrambling at room temperature over copper supported on ZnO and TiO₂. 1; *J. Phys. Chem.*, 196, 1996, 3617-3624.
- [4] D. Bianchi, T. Chafik, M. Khalfallah, S. J. Teichner; Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts: III adsorption of carbon monoxide on copper containing solids; *Appl. Catal., A*, 112, **1994**, 57-73.
- [5] K. Pokrovski, K. T. Jung, A. T. Bell; Investigation of CO and CO₂ adsorption on tetragonal and monoclinic zirconia; *Langmuir*, 17, **2001**, 4297-4303.
- [6] E. Guglielminotti; Infrared study of syngas adsorption on zirconia; *Langmuir*, 6, **1990**, 1455-1460.
- [7] B. Bachiller Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero Ruiz; Interaction of carbon dioxide with the surface of zirconia polymorphs; *Langmuir*, 14, **1998**, 3556-3564.
- [8] S. Collins, G. Finos, R. Alcántara, E. del Río, S. Bernal, A. Bonivardi; Effect of gallia doping on the acid-base and redox properties of ceria; *Appl. Catal., A*, 388, **2010**, 202-210.
- [9] S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; An infrared study of the intermediates of methanol synthesis from carbon dioxide over Pd/β-Ga₂O₃; *J. Catal.*, 226, **2004**, 410-421.
- [10] V. Bolis, G. Magnacca, G. Cerrato, C. Morterra; Microcalorimetric and IR-spectroscopic study of the room temperature adsorption of CO₂ on pure and sulphated t-ZrO₂; *Thermochim. Acta*, 379, **2001**, 147-161.
- [11] X. Mugniery, T. Chafik, M. Primet, D. Bianchi; Characterization of the sites involved in the adsorption of CO on ZrO₂ and ZnO/ZrO₂ methanol synthesis aerogel catalysts; *Catal. Today*, 52, **1999**, 15-22.

- [12] W. Hertl; Surface chemistry of zirconia polymorphs; *Langmuir*, 5, **1989**, 96-100.
- [13] C. Morterra, L. Orto; Surface characterization of zirconium oxide. II. The interaction with carbon dioxide at ambient temperature; *Mater. Chem. Phys.*, 24, **1990**, 247-268.
- [14] C. Morterra, R. Aschieri, M. Volante; Surface characterization of zirconium oxide. I. Surface activation and the development of a strong Lewis acidity; *Mater. Chem. Phys.*, 20, **1988**, 539-557.
- [15] K. Pokrovski, M. D. Rhodes, A. T. Bell; Effects of cerium incorporation into zirconia on the activity of Cu/ZrO₂ for methanol synthesis via CO hydrogenation; *J. Catal.*, 235, **2005**, 368-377.
- [16] M. D. Rhodes, K. A. Pokrovski, A. T. Bell; The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H₂ over Cu/ZrO₂ catalysts. Part II. Transient-response infrared studies; *J. Catal.*, 233, **2005**, 210-220.
- [17] D. Bianchi, T. Chafik, M. Khalfallah, S. J. Teichner; Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts: II. Adsorption of carbon monoxide on pure zirconia and on zirconia containing zinc oxide; *Appl. Catal., A*, 105, **1994**, 223-249.
- [18] G. J. Millar, C. H. Rochester; An in situ high pressure FT-IR study of CO₂/H₂ interactions with model ZnO/SiO₂, Cu/SiO₂ and Cu/ZnO/SiO₂ methanol synthesis catalysts; *Catal. Letters*, 14, **1992**, 289-295.
- [19] M. Kilo, J. Weigel, A. Wokaun, R. A. Koeppel, A. Stoeckli, A. Baiker; Effect of the addition of chromium and manganese oxides on structural and catalytic properties of copper/zirconia catalysts for the synthesis of methanol from carbon dioxide; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 126, **1997**, 169-184.
- [20] J. Kondo, H. Abe, Y. Sakata, K. Maruya, K. Domen, T. Onishi; Infrared studies of adsorbed species of H₂, CO and CO₂ over ZrO₂; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 84, **1988**, 511-519.
- [21] P. Bera, A. L. Cámara, A. Hornés, A. Martínez-Arias; Comparative in situ DRIFTS-MS study of ¹²CO- and ¹³CO-TPR on CuO/CeO₂ catalyst; *J. Phys. Chem. C*, 113, **2009**, 10689-10695.
- [22] T. C. Schilke, I. A. Fisher, A. T. Bell; *In Situ* infrared study of methanol synthesis from CO₂/H₂ on titania and zirconia promoted Cu/SiO₂; *J. Catal.*, 184, **1999**, 144-156.

- [23] S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; Heats of adsorption and activation energies of surface processes measured by infrared spectroscopy; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 281, **2008**, 73-78.
- [24] M. D. Rhodes, A. T. Bell; The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H₂ over Cu/ZrO₂ catalysts. Part I. Steady-state studies; *J. Catal.*, 233, **2005**, 198-209.
- [25] K. D. Jung, A. T. Bell; Role of hydrogen spillover in methanol synthesis over Cu/ZrO₂; *J. Catal.*, 193, **2000**, 207-223.
- [26] S. T. Korhonen, M. Calatayud, A. O. I. Krause; Structure and stability of formates and carbonates on monoclinic zirconia: a combined study by density functional theory and infrared spectroscopy; *J. Phys. Chem. C*, 112, **2008**, 16096-16102.
- [27] E. Guglielminotti, E. Giamello, F. Pinna, G. Strukul, S. Martinengo, L. Zanderighi; Elementary steps in CO hydrogenation on Rh catalysts supported on ZrO₂ and Mo/ZrO₂; *J. Catal.*, 146, **1994**, 422-436.
- [28] D. Bianchi, T. Chafik, M. Khalfallah, S. J. Teichner; Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts: IV. Adsorption of carbon dioxide; *Appl. Catal., A*, 112, **1994**, 219-235.
- [29] I. Fisher, A. T. Bell; In-situ infrared study of methanol synthesis from H₂/CO₂ over Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂/SiO₂; *J. Catal.*, 172, **1997**, 222-237.
- [30] R. A. Koeppel, A. Baiker, C. Schild, A. Wokaun; Carbon dioxide hydrogenation over Au/ZrO₂ catalysts from amorphous precursors: catalytic reaction mechanism; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87(17), **1991**, 2821-2828.
- [31] M. Y. He, J. G. Ekerdt; Methanol formation on zirconium dioxide; *J. Catal.*, 90, **1984**, 17-23.
- [32] J. Weigel, R. A. Koeppel, A. Baiker, A. Wokaun, Surface species in CO and CO₂ hydrogenation over Copper/Zirconia: on the methanol synthesis mechanism; *Langmuir*, 12, **1996**, 5319-5329.
- [33] H. Kalies, N. Pinto, G. M. Pajonk, D. Bianchi; Hydrogenation of formate species formed by CO chemisorption on a zirconia aerogel in the presence of platinum; *Appl. Catal., A*, 202, **2000**, 197-205.

- [34] C. Schild, A. Wokaun, A. Baiker; On the mechanism of CO and CO₂ hydrogenation reactions on zirconia-supported catalysts: a diffuse reflectance FTIR study. Part II. Surface species on copper/zirconia catalysts: implications for methanol synthesis selectivity; *J. Mol. Catal.*, 63, **1990**, 243-254.
- [35] K. Samson, M. S'liwa, R. P. Socha, K. Góra-Marek, D. Mucha, D. Rutkowska-Zbik, J-F. Paul, M. Ruggiero-Mikołajczyk, R. Grabowski, J. Słoczyn'ski; Influence of ZrO₂ structure and copper electronic state on activity of Cu/ZrO₂ catalysts in methanol synthesis from CO₂; *ACS Catal.*, 4, **2014**, 3730-3741.
- [36] G. Finos, S. Collins, G. Blanco, E. del Río, J. M. Cies, S. Bernal, A. Bonivardi; Infrared spectroscopic study of carbon dioxide adsorption on the surface of cerium-gallium mixed oxides; *Catal. Today*, 180, **2012**, 9-18.
- [37] S. E. Collins, J. J. Delgado, C. Mira, J. J. Calvino, S. Bernal, D. L. Chiavassa, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; The role of Pd-Ga bimetallic particles in the bifunctional mechanism of selective methanol synthesis via CO₂ hydrogenation on a Pd/Ga₂O₃ catalyst; *J. Catal.*, 292, **2012**, 90-98.
- [38] A. Aguirre, S. E. Collins; Selective detection of reaction intermediates using concentration-modulation excitation DRIFT spectroscopy; *Catal. Today*, 205, **2013**, 34-40.
- [39] S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; Mechanism of the decomposition of adsorbed methanol over a Pd/ α,β -Ga₂O₃ catalyst; *Appl. Catal., A*, 295, **2005**, 126-133.
- [40] M. Calatayud, S. E. Collins, M. A. Baltanas, A. L. Bonivardi; Stability of formate species on β -Ga₂O₃; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, **2009**, 1397-1405.