

UCUENCA

Universidad de Cuenca

Facultad de Ciencias Químicas

Carrera de Ingeniería Química

Análisis descriptivo, predictivo y causal de la síntesis termocatalítica de CH_3OH a partir de CO_2 e H_2 mediante el empleo de inteligencia artificial para proveer nuevas perspectivas sobre el proceso.

Trabajo de titulación previo a la
obtención del título de Ingeniero
Químico

Autores:

Juan Diego Pulla Pasan

Cristhian Fernando Sarango Condolo

Director:

William Mejía Galarza

ORCID: 0000-0002-3224-8356

Cuenca, Ecuador

2023-06-05

Resumen

La hidrogenación termocatalítica de CO_2 a metanol, es una tecnología prometedora en la lucha contra el cambio climático. Este proceso ayuda a reducir las emisiones de CO_2 , transformándolo en compuestos químicos como el metanol, el cual se considera un combustible eficiente y sirve como precursor en la síntesis química. Para mejorar el proceso, se requieren nuevos materiales y condiciones operativas que puedan estar disponibles en plazos razonables, por lo que el uso de la inteligencia artificial para este fin puede brindar ventajas notables. En este contexto, el presente estudio permitió realizar un análisis descriptivo, predictivo y causal de la síntesis termocatalítica de metanol. Para ello, se elaboró una base de datos conformada por 3 011 puntos experimentales obtenidos mediante la revisión de 160 artículos científicos. El análisis descriptivo reveló que el proceso se encuentra termodinámicamente restringido, por lo que depende de las condiciones de reacción y de la influencia del catalizador. Para el análisis predictivo del rendimiento tiempo espacial de metanol (STY) a partir de descriptores experimentales, se evaluaron cinco algoritmos de inteligencia artificial (Random Forest, XGBoost, Neural Networks, k-Nearest Neighbors y Supporting Vector Machines). Los algoritmos XGBoost y Random Forest obtuvieron los coeficientes de validación cruzada más altos de 0.881 ± 0.013 y 0.862 ± 0.014 respectivamente. Una vez aplicado el algoritmo *SHAP*, se identificó que los descriptores más importantes en XGBoost y Random Forest, fueron la velocidad espacial horaria del gas (GHSV), la presión (P) y la temperatura de reacción (T).

Palabras clave: hidrogenación de CO_2 , metanol, rendimiento tiempo espacial (STY), Machine Learning

Abstract

Thermocatalytic hydrogenation of CO₂ to methanol is a promising technology in the fight against climate change. This process helps to reduce CO₂ emissions by transforming it into chemical compounds such as methanol, which is considered an efficient fuel and serves as a precursor in chemical synthesis. To improve the process, new materials and operating conditions are required that can be made available within reasonable time frames, so the use of artificial intelligence for this purpose can provide notable advantages. In this context, this study allowed for a descriptive, predictive and causal analysis of the thermocatalytic synthesis of methanol. For this purpose, a database made up of 3,011 experimental points obtained through the review of 160 scientific articles. The descriptive analysis revealed that the process is thermodynamically restricted, so it depends on both the reaction conditions and the influence of the catalyst. For predictive analysis of methanol space time yield (STY) from experimental descriptors, five artificial intelligence algorithms were evaluated (Random Forest, XGBoost, Neural Networks, k-Nearest Neighbors, and Supporting Vector Machines). The XGBoost and Random Forest algorithms obtained the highest cross-validation coefficients of 0.881 ± 0.013 and 0.862 ± 0.014 respectively. Once the SHAP algorithm was applied, it was identified that the most important descriptors in XGBoost and Random Forest were gas hourly space velocity (GHSV), pressure (P) and reaction temperature (T).

Keywords: CO₂ hydrogenation, methanol, space time yield (STY), Machine Learning

Índice de contenidos

Resumen.....	2
Abstract.....	3
Dedicatoria	10
Agradecimientos.....	12
Capítulo I.....	13
Introducción.....	13
Objetivos:	15
Objetivo General.	15
Objetivos Específicos.	15
Capítulo II.....	16
2 Marco teórico.....	16
2.1 Emisión de GEI y CO ₂ a nivel global.....	16
2.1.1 Tendencia a la emisión neta cero de gases de efecto invernadero (GEI).....	17
2.1.2 Estrategias para la mitigación del CO ₂	18
2.1.3 Metanol.....	21
2.2 Hidrogenación catalítica del CO ₂ para producir metanol.....	27
2.2.1 Consideraciones termodinámicas.....	28
2.2.2 Catalizadores heterogéneos.....	33
2.2.3 Desactivación del catalizador	39
2.3 Descripción de los algoritmos usados de Machine Learning.....	40
2.3.1 Machine Learning (ML)	40
2.3.2 Random Forest (RF)	42
2.3.3 XGBoost (XGB).....	42
2.3.4 Support Vector Machines (SVMs).....	43
2.3.5 k-Nearest Neighbors (k-NN)	44
2.3.6 Artificial Neural Networks (ANN).....	45

Capítulo III.....	46
3 Metodología.....	46
3.1 Selección de las variables del estudio	46
3.2 Construcción de la base de datos.....	47
3.3 Preprocesamiento de la base de datos.....	48
3.3.1 Tratamiento de datos faltantes del <i>DataFrame df</i>	50
3.3.2 Determinación de la cardinalidad de las variables categóricas	50
3.3.3 Identificación de relaciones lineales entre las variables independientes y la variable respuesta	50
3.3.4 Distribución estadística de las variables independientes	51
3.3.5 Identificación y eliminación de datos atípicos.....	51
3.3.6 División de la base de datos en dos subsets: entrenamiento y prueba.....	52
3.3.7 Escalado de variables con normalización o minmax scaling	52
3.4 Evaluación de los diferentes algoritmos de Machine Learning.....	53
3.5 Ajuste de hiperparámetros	54
3.6 Validación cruzada de los distintos algoritmos	54
3.7 Interpretación del algoritmo	55
Capítulo IV	55
4 Resultados y discusión	55
4.1 Análisis descriptivo	55
4.1.1 Base de datos.....	55
4.1.2 Relación entre el STY y el porcentaje en peso de los principales elementos de los catalizadores	57
4.1.3 Condiciones de síntesis no incluidas dentro de la base de datos.....	59
4.1.4 Condiciones de reacción	60
4.1.5 Selectividad a metanol vs conversión de CO ₂ de acuerdo al STY.....	68
4.2 Análisis predictivo	69
4.2.1 Preprocesamiento de datos.....	69
4.2.2 Evaluación de los diferentes algoritmos de Machine Learning	74

4.2.3	Ajuste de hiperparámetros	75
4.2.4	Validación cruzada de los distintos algoritmos	80
4.3	Análisis causal	80
4.3.1	Interpretación del algoritmo	80
Conclusiones.....		88
Recomendaciones.....		90
Bibliografía		91
Anexos		109

Índice de figuras

Figura 1. Distribución de GEI por fuente de emisión.	16
Figura 2. Principales sectores de emisión de CO ₂ en 2019.	17
Figura 3. Demanda global de metanol en 2022.....	23
Figura 4. Producción convencional de metanol a partir de carbón.	24
Figura 5. Variación de la energía libre de Gibbs respecto a la temperatura para la producción de metanol a partir de CO ₂ (línea azul), CO (línea gris) y la reacción RWGS (línea naranja).	31
Figura 6. Variación del $\ln(K)$ respecto a la temperatura para la producción de metanol a partir de CO ₂ (línea azul), CO (línea gris) y la reacción RWGS (línea naranja).	32
Figura 7. Esquema general de la síntesis de metanol sobre un catalizador Cu/ZnO.	35
Figura 8. Esquema de síntesis de metanol sobre un catalizador de In ₂ O ₃	36
Figura 9. Esquema de funcionamiento del algoritmo Random Forest (RF).	42
Figura 10. Esquema de funcionamiento del algoritmo XGBoost.	43
Figura 11. Esquema de funcionamiento del algoritmo Support Vector Machines.	44
Figura 12. Esquema de funcionamiento del algoritmo k-Nearest Neighbors (k-NN).	44
Figura 13. Esquema de funcionamiento del algoritmo Artificial Neural Networks (ANN).	45
Figura 14. Composición química de los catalizadores encontrados en la literatura.	56
Figura 15. Soportes encontrados en la literatura de los distintos catalizadores.	56
Figura 16. Distribución de los métodos de síntesis de catalizadores encontrados en la literatura.	57
Figura 17. Relación entre el STY y el porcentaje en masa de Cu (a), Zn (b) e In (c).	59
Figura 18. Selectividad a metanol vs conversión de CO ₂ por rangos de GHSV.	61
Figura 19. Selectividad a metanol vs conversión de CO ₂ por rangos de presión.	63
Figura 20. Selectividad a metanol vs conversión CO ₂ por rangos de temperatura.	64
Figura 21. Selectividad a metanol vs conversión CO ₂ por rangos de relación H ₂ /CO ₂	67
Figura 22. Selectividad a metanol y STY vs conversión del CO ₂	69
Figura 23. Variables cuantitativas con datos nulos.	70
Figura 24. Coeficiente de correlación de Pearson entre las variables correspondientes a las condiciones de reacción.	72
Figura 25. Variación de los puntos de control para la base de datos original y base de datos obtenida con el enfoque ingenieril y estadístico.	73
Figura 26. Número óptimo de estimadores (árboles) a) 90 para XGBoost y b)15 para Random Forest.	75

Figura 27. Porcentaje de mejora para los algoritmos XGB, KNN, SVM con ajuste de hiperparámetros.	77
Figura 28. Variación entre los valores predichos y reales del STY (transformado mediante raíz cúbica) para cada modelo sin y con la aplicación de hiperparámetros mediante RandomizeSearchCV (RS).	80
Figura 29. Validación cruzada del algoritmo XGBoost y Random forest.	80
Figura 30. Análisis SHAP del modelo obtenido con XGBoost (izquierda) y Random Forest (derecha).....	81

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del metanol.....	21
Tabla 2. Variables seleccionas para la construcción de la base de datos.	46
Tabla 3. Bibliotecas empleadas en este estudio.	49
Tabla 4. Variables seleccionadas a través del enfoque ingenieril con transformación por raíz cuadrada, cúbica y sin transformación.....	74
Tabla 5. Error cuadrático medio (MSE), raíz del error cuadrático medio (RMSE), error absoluto medio (MAE) y coeficiente de determinación (R^2) obtenidos para los algoritmos de Machine Learning.	74
Tabla 6. Hiperparámetros encontrados en los distintos algoritmos.	75
Tabla 7. Métricas obtenidas sin ajuste (MSE, RMSE, MAE, R^2) y con ajuste de hiperparámetros de los algoritmos mediante RandomizedSearchCV (RS).	76

Dedicatoria

A mi padre Mauricio Pulla quien ha sido siempre mi soporte, así como un ejemplo de lucha y superación, a mi madre Paola Pasan por su cariño y cuidados.

A mi abuelo Jorge Pulla que le hubiese gustado estar en estos momentos, esto es para ti. A mis abuelas Inés y Teresa que también son mis madres, a mis hermanos Francisco y María Paula, a mis tíos Iván, Ricardo, María José y Sandra por sus consejos y ejemplo.

A mis amigos Renato, Daniel, Henry, Horus, a mi buen amigo y mentor Ing. Andrés Bermeo, así como a Diana por su apoyo incondicional.

A la vida que con sus tropiezos y obstáculos nos hace más fuertes y mejores.

Diego

Dedicatoria

A Dios, por siempre estar presente en mi vida.

A mis padres, quienes han guiado mi vida, son mi orgullo y ejemplo a seguir. Gracias por su apoyo incondicional durante toda mi vida.

A mis abuelitos (†), quienes fueron como mis padres, gracias por haberme guiado y acompañado en cada momento de mi vida.

A mis hermanos, por su apoyo y consejos que me han permitido mejorar en muchos aspectos.

A toda mi familia y amigos, quienes me han brindado su ayuda durante toda mi carrera.

Cristhian

Agradecimientos

A la Universidad de Cuenca, por darnos la oportunidad de crecer personal y profesionalmente.

A nuestras familias, por impulsarnos a seguir adelante y por acompañarnos en cada momento de nuestras vidas.

A nuestro tutor, Ing. William Mejía, por compartir con nosotros sin mezquindad alguna sus conocimientos, por su dedicación y entrega durante todo el desarrollo de este proyecto, y por impulsarnos siempre a mejorar.

A nuestros amigos, quienes nos brindaron su apoyo en momentos difíciles tanto en nuestra vida personal como académica.

Diego - Cristhian

Capítulo I

Introducción

Se estima que los procesos de producción y transformación son causantes del aumento de la temperatura global en 1 ° C aproximadamente, por encima de los niveles pre industriales (IPCC, 2022, p. 4). Los gases de efecto invernadero (GEI) provenientes de actividades como la quema de combustibles fósiles, deforestación, agricultura intensiva, etc. (Gavurova et al., 2021), constituyen un factor relevante en el cambio climático, puesto que, al acumularse en la atmósfera, propician el aumento de la temperatura promedio del planeta (United States Environmental Protection Agency [EPA], 2022).

El dióxido de carbono (CO₂) es el GEI más importante y representa tres cuartas partes del total de las emisiones atmosféricas (Saravanan et al., 2021). La concentración de CO₂ en la atmósfera ha aumentado alrededor de 46% pasando de 287.5 ppm desde el inicio de la segunda revolución industrial (1870) (European Environment Agency [EEA], 2019) hasta aproximadamente 418 ppm en 2022 (NASA Global Climate Change, s. f.). En 2019, los países que emitieron más cantidad de CO₂ de origen fósil fueron China seguido de EE. UU, India y Rusia, colocando un total de 21 Gt de CO₂ en la atmósfera (European Commission, s. f.). Por ello, la separación, almacenamiento y utilización de CO₂ es una de las estrategias que ha ganado atención en el mundo para reducir el impacto ambiental ocasionado por el incremento en las emisiones de CO₂ (W. Wang et al., 2011).

La utilización del CO₂ se realiza convencionalmente en refrescos, extinguidores de fuego, propelentes, etc. Actualmente, los procesos de captura y utilización de CO₂ como materia prima para la elaboración de diversos productos químicos como úrea, dimetil éter, polímeros, metano y metanol, están ganando gran atención, puesto que contribuyen a reducir las emisiones de CO₂, constituyéndose en una herramienta valiosa en la lucha contra el cambio climático (Huang y Tan, 2014; International Energy Agency [IEA], 2021; Valluri et al., 2022). Dentro de los diversos productos que se pueden obtener a partir de CO₂ se encuentra el metanol, insumo químico prometedor, debido a que puede emplearse para la elaboración de innumerables productos además de ser usado como combustible, ya sea como sustituto o mezclado con otros combustibles fósiles (Methanol Institute, s. f.-a; Meunier et al., 2020; Zachopoulos y Heracleous, 2017). Es por esto que se estima que su mercado incrementará notablemente con una tasa compuesta de crecimiento anual (CAGR) de 5.42% al 2027 (Triton Market Research, 2019).

Tradicionalmente, el metanol es producido de manera industrial a partir de gas de síntesis, compuesto principalmente de CO e H₂, con una pequeña cantidad de CO₂. Tanto los catalizadores y las condiciones de reacción empleadas en este proceso pueden ser usadas de manera efectiva en la hidrogenación termocatalítica de CO₂ debido a la similitud que presentan (Himeda, 2021, p. 91; Ting et al., 2019). Sin embargo, éste último al utilizar exclusivamente CO₂ como materia prima en la producción de metanol, contribuye significativamente a reducir su concentración atmosférica y su impacto ambiental asociado, por lo que representa uno de los procesos químicos más prometedores que ha ganado gran popularidad en los últimos años (Kanuri et al., 2022; Zachopoulos y Heracleous, 2017).

Sin embargo, la hidrogenación termocatalítica de CO₂ a metanol conlleva retos importantes debido a la elevada estabilidad termodinámica del CO₂ (Jadhav et al., 2014), por lo que es necesario suministrar energía externa, contar con condiciones de reacción efectivas y catalizadores activos para lograr su conversión a metanol (Z. Jiang et al., 2010; Song, 2006). Además, aparte del metanol se generan otros productos (CO y H₂O) en el proceso, siendo el agua uno de los más relevantes, puesto que su producción implica un mayor consumo de hidrógeno y reduce la producción de metanol (Jadhav et al., 2014). Asimismo, puede provocar la desactivación del catalizador, como en aquellos basados en Cu/ZnO (Guil-López et al., 2019). Por lo que, la investigación relacionada a este proceso es clave para superar estas limitaciones y mejorar la producción de metanol.

La investigación exhaustiva en la hidrogenación de CO₂ a metanol aborda desde aspectos moleculares en el diseño de los catalizadores hasta el análisis de sensibilidad a los diferentes parámetros que controlan la cinética de la reacción, culminando en más de 1 000 publicaciones revisadas en los últimos veinte años. Sin embargo, analizar esta información a través de búsqueda bibliográfica convencional o incluso metaanálisis puede ser una tarea desalentadora (Suvarna et al., 2022). Por ello, el aprendizaje automático, denominado Machine Learning (ML) constituye una herramienta clave para extraer conocimientos valiosos, a través del análisis y procesamiento de una base de datos construida a partir de estas publicaciones, donde tanto una buena cantidad y calidad de datos influyen positivamente en la confiabilidad de las predicciones que realiza ML (Toyao et al., 2019). Por lo tanto, antes de aplicar el aprendizaje automático, es necesario realizar la adquisición de datos, seleccionar un algoritmo apropiado, entrenar el modelo y por último realizar la validación del modelo (Tian et al., 2022).

En este contexto, la presente investigación buscó en primer lugar crear una base de datos con información proveniente de la literatura científica de las principales variables del proceso de hidrogenación catalítica de CO_2 para producir metanol, así como aspectos relacionados con la síntesis y composición de los distintos catalizadores. Luego, a través del uso de las herramientas de inteligencia artificial se realizó un análisis descriptivo de los datos obtenidos, un análisis predictivo del comportamiento del proceso bajo determinadas condiciones de operación y tipo de catalizador, y finalmente un análisis causal que permitió determinar los descriptores más relevantes que afectaron el proceso de síntesis termocatalítica de metanol.

Objetivos:

Objetivo General.

Analizar de manera descriptiva, predictiva y causal la síntesis termocatalítica de CH_3OH a partir de CO_2 e H_2 mediante el empleo de inteligencia artificial para proveer nuevas perspectivas sobre el proceso.

Objetivos Específicos.

- Crear una base de datos que contenga información inherente a la síntesis termocatalítica de CH_3OH a partir de CO_2 e H_2 mediante la revisión de literatura científica especializada.
- Desarrollar un análisis descriptivo, predictivo y causal del proceso de síntesis termocatalítica de CH_3OH a partir de CO_2 e H_2 empleando algoritmos de inteligencia artificial.

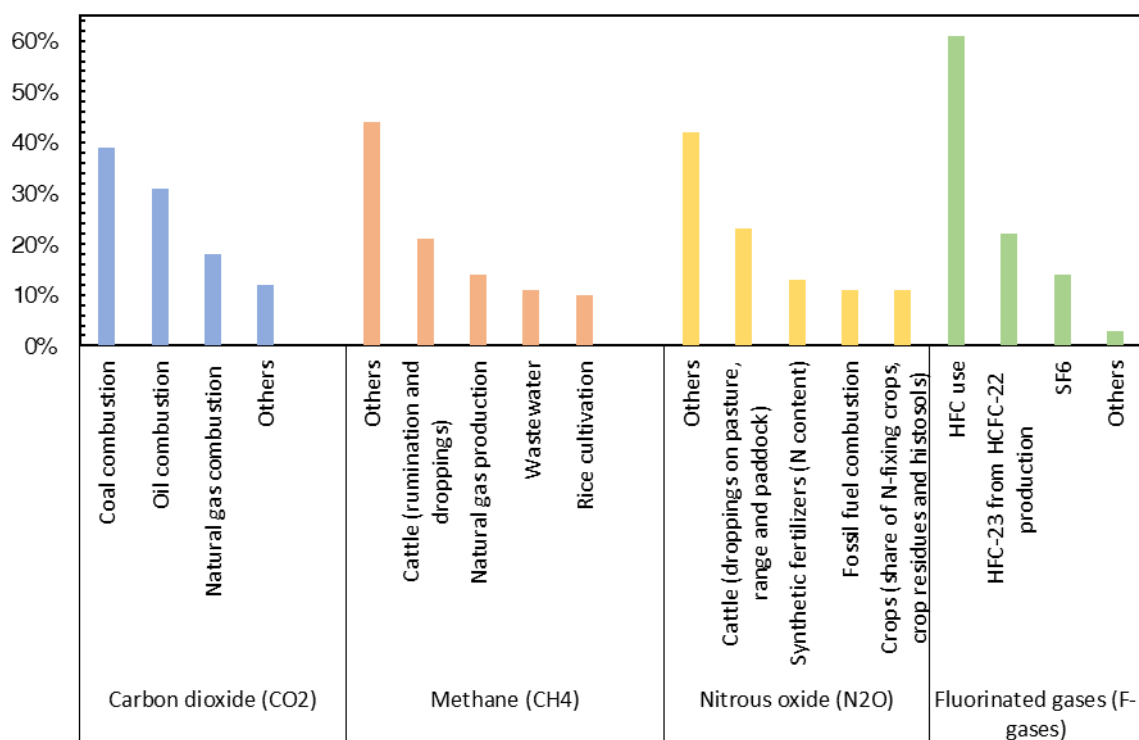
Capítulo II

2 Marco teórico

2.1 Emisión de GEI y CO₂ a nivel global

Se estima que los procesos de producción y transformación son causantes del aumento de la temperatura global en 1 °C aproximadamente, por encima de los niveles pre industriales (IPCC, 2022, p. 4). Los GEI provenientes de actividades como la quema de combustibles fósiles, deforestación, agricultura intensiva, etc. (Gavurova et al., 2021), constituyen un factor relevante en el cambio climático, puesto que, al acumularse en la atmósfera, propician el aumento de la temperatura promedio del planeta, afectando también a las generaciones futuras puesto que sus efectos persisten durante un largo periodo de tiempo (EPA, 2022).

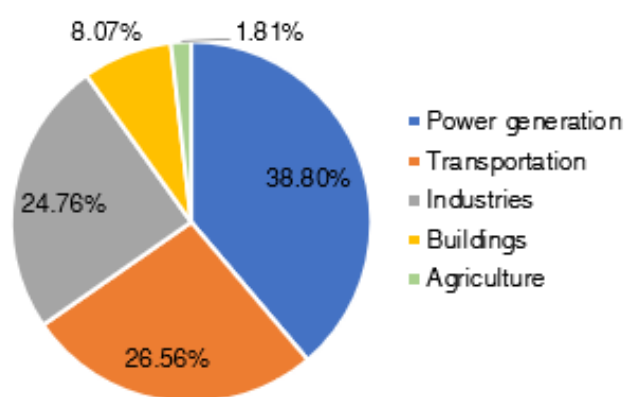
A partir del año 2015, se han registrado los 5 años más cálidos desde 1880, siendo el 2016 el año récord alcanzando una temperatura superficial (oceánica y terrestre) de 0.99 °C más alto que el promedio (Olivier y Peters, 2020, p. 15). Las fuentes más representativas de producción de GEI a nivel mundial se muestran en la Figura 1.



*Figura 1. Distribución de GEI por fuente de emisión.
Fuente: (Olivier y Peters, 2020, p. 13)*

El CO₂ es el GEI más importante, y su concentración en la atmósfera ha aumentado alrededor de 46% pasando de 285.7 ppm desde el inicio de la segunda revolución industrial en 1870 (EEA, 2019) hasta aproximadamente 418 ppm. en 2022 (NASA Global Climate Change, s. f.).

En 2019, los países que emitieron más cantidad de CO₂ de origen fósil fueron China seguido de EE. UU, India y Rusia, colocando un total de 21 Gt de CO₂ en la atmósfera (European Commision, s. f.). En este mismo año, las emisiones de CO₂ fueron alrededor a 38 Gt (Olivier y Peters, 2020, p. 19), mismas que se distribuyeron en 5 sectores principales mostrados en la Figura 2:



*Figura 2. Principales sectores de emisión de CO₂ en 2019.
Fuente: (Yoro y Daramola, 2020, p. 13).*

2.1.1 Tendencia a la emisión neta cero de gases de efecto invernadero (GEI)

La emisión neta cero de GEI se refiere a mantener el equilibrio ecológico entre la producción de estos gases y la capacidad de la atmósfera para eliminarlos (Virmani et al., 2022). Por ello, con el fin abordar los impactos negativos del cambio climático se ha establecido el Acuerdo de Paris, el cual establece objetivos a largo plazo (2050) para reducir las emisiones de GEI y limitar el aumento de temperatura por debajo de 2° C, incluso alcanzar 1.5° C en comparación con los niveles pre industriales (United Nations, s. f.).

Para lograr los objetivos del Acuerdo de Paris, se han propuesto algunas acciones como el desarrollo de energías renovables y el aprovechamiento eficiente de la energía (Holechek et al., 2022). Esto permite reducir las emisiones de GEI en el sector energético, puesto que en él se generan tres cuartas partes de las emisiones (IEA, 2021, p. 13). De acuerdo a Azevedo et al. (2021), una de las condiciones para que los combustibles fósiles sigan siendo usados

en sistemas energéticos con emisión neta cero, es que estos deben capturar y almacenar el CO₂ que generan para evitar o reducir su liberación al ambiente. Cabe destacar que, el CO₂ es el GEI más importante y representa aproximadamente el 66 % del efecto invernadero (*World Meteorological Organization [WMO], 2021*).

Por ello, es importante que el sector energético alcance el cero neto de emisión de GEI para el año 2050, siendo la descarbonización una parte clave de esta tarea (IEA, 2021, pp. 47-64). En este contexto, cada vez más países, ciudades y empresas buscan alcanzar este objetivo, generando espacios para el desarrollo científico y tecnológico que aporten a este fin (United Nations Climate Change, s. f.).

2.1.2 Estrategias para la mitigación del CO₂

- *Sistemas de captura y almacenamiento de carbono (Carbon Capture and Storage, CCS)*

Representan una valiosa herramienta para la mitigación de emisiones de CO₂. Estas se pueden aplicar para capturar el CO₂ directamente de la atmósfera o en puntos de captación dentro de industrias cementeras, metalúrgicas, entre otras (Global CCS Institute, s. f.-a). Los sistemas de CCS se han aplicado desde 1972 en plantas de procesamiento de gas natural (Global CCS Institute, s. f.-b). Sin embargo, hoy en día diversas industrias las usan, permitiéndoles alcanzar una reducción del 85 a 90% de sus emisiones (Leung et al., 2014).

Los sistemas de CCS constan de tres etapas: captura, transporte y almacenamiento del CO₂ (Global CCS Institute, s. f.-a). De acuerdo al informe especial del Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC, 2005, pp. 107-109), el propósito de la primera etapa es concentrar el CO₂ para facilitar su transporte y almacenamiento. A continuación, se describen algunos métodos de captura de CO₂:

- *Captura de CO₂ mediante absorción*

Este método es ampliamente usado en el tratamiento de corrientes gaseosas. Para la captura de CO₂, se emplea solventes químicos en la postcombustión tales como soluciones de amoníaco o solventes a base de aminas, mientras que en la pre-combustión utiliza solventes físicos como selexol, rectisol, purisol. Cabe recalcar que la absorción es eficiente

en la captura de CO_2 , pero requiere mucha energía para regenerar los solventes utilizados (Al-Mamoori et al., 2017).

- *Captura de CO_2 mediante separación de membrana*

Es una técnica que comúnmente utiliza tubos de membrana para separar el CO_2 de una corriente gaseosa conduciéndolo hacia una solución de aminas que fluye a través del lado exterior del tubo (Alalwan y Alminshid, 2021). En esta técnica el material de membrana, su configuración morfológica y las condiciones de operación son factores clave que dictan su rendimiento en la captura de CO_2 . Las membranas inorgánicas porosas, zeolitas, metal *organic frameworks*, cerámicas y polímeros son ampliamente usados en este proceso. Si bien es una tecnología prometedora, aún se está optimizando para mejorar la selectividad de la membrana hacia el CO_2 y reducir los costos de operación (Al-Mamoori et al., 2017).

- *Captura de CO_2 mediante adsorción*

Se emplean materiales sólidos porosos los cuales permiten separar selectivamente el CO_2 de corrientes gaseosas. Los adsorbentes utilizados se clasifican como materiales de alta temperatura (quimisorbentes) o baja temperatura (fisorbentes). La eficiencia y economía de los procesos de adsorción dependen de las características de los adsorbentes, así como de los factores de diseño y operación del proceso. Por ejemplo, el uso de adsorbentes estructurados como monolitos o fibras huecas pueden prevenir los problemas de caída de presión y abrasión, permitiendo una operación rápida de los ciclos de remoción de CO_2 (Al-Mamoori et al., 2017).

- *La captura de CO_2 mediante ciclos químicos*

Es un proceso prometedor que utiliza comúnmente óxidos de metales de transición, los cuales gracias a su oxígeno reticular permiten una oxidación completa de los combustibles fósiles durante su quema. La fácil captura del CO_2 se logra mediante la condensación de H_2O , puesto que estos son productos generados después de la combustión completa del combustible. Los óxidos metálicos empleados en dicho proceso pueden regenerarse usando aire y su criterio de selección se enfoca en altos rendimientos de oxidación/reducción, estabilidad mecánica, resistencia a la aglomeración, así como el costo y los impactos ambientales (Alalwan y Alminshid, 2021).

Por otra parte, el transporte del CO₂ capturado se realiza mediante tuberías, camiones y barcos. El medio a emplear dependerá del sitio de captura y método de separación, atendiendo a las necesidades del sistema, tiempo de vida útil y rentabilidad económica (Shah, 2022, p. 40).

Finalmente, el almacenamiento del CO₂ se realiza en grandes formaciones geológicas subterráneas, con profundidades mayores a 1 kilómetro. Algunos ejemplos de estos son los pozos agotados de petróleo y gas, minas subterráneas de carbón, acuíferos salinos profundos, entre otros (Global CCS Institute, s. f.-a; Nocito y Dibenedetto, 2020) .

- *Sistemas de captura, utilización y almacenamiento del CO₂ (CCUS, por sus siglas en inglés)*

Debido a que las CCS operan en un margen de economía lineal, hoy en día se presta gran atención a los sistemas de CCUS, puesto que permiten dar distintos usos al CO₂, lo que representa un factor trascendental en la economía circular del proceso (Nocito y Dibenedetto, 2020). Además, la aplicación de los sistemas de CCUS serán clave para alcanzar el cero neto de emisiones (IEA, 2020, p. 13,14).

A pesar de las ventajas que tienen estos sistemas, se debe considerar que la utilización del CO₂ debe fomentarse únicamente cuando su disponibilidad como materia prima sea barata, o cuando el producto derivado evite el aumento de emisiones de CO₂ y sea competitivo en precio y características respecto a otros disponibles en el mercado (Mac Dowell et al., 2017).

La utilización del CO₂ se puede realizar de forma directa e indirecta por medio de su conversión. En su uso directo, se emplea como aditivo en alimentos y bebidas, extinguidores de fuego, recuperación mejorada de petróleo, solvente, etc., mientras que, en su uso indirecto, el CO₂ sirve como materia prima para la elaboración de productos químicos (carbonatos, urea, dimetil éter, etc.), materiales (polímeros, cemento, etc.) y combustibles (metano, diésel, gasolina, combustible para aviones y metanol). Actualmente, los procesos de captura y utilización de CO₂ como materia prima están ganando gran atención, puesto que contribuyen a reducir las emisiones de CO₂, constituyéndose en una herramienta valiosa en la lucha contra el cambio climático (Huang y Tan, 2014; IEA, 2021; Valluri et al., 2022). Cabe mencionar que la conversión del CO₂ a metanol ayudaría a reducir las emisiones de CO₂ y podría constituirse en un método potencialmente aplicable en los sistemas de CCUS (X. Jiang et al., 2020).

2.1.3 Metanol

2.1.3.1 Propiedades del metanol

El metanol o alcohol metílico, es el más simple de todos los alcoholes, con un peso molecular de $32.042 \text{ g mol}^{-1}$. A temperatura ambiente es líquido, incoloro, soluble en agua con un ligero olor alcohólico y posee una densidad de 791 kg m^{-3} a 20°C (Olah et al., 2018, p. 211). Además, es un solvente polar y se conoce también como alcohol de madera, puesto que inicialmente era producido por la destilación de este material (ChemAnalyst, 2022).

En la Tabla 1 se muestran algunas de las propiedades fisicoquímicas del metanol.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del metanol.

Propiedad	Descripción
Fórmula química	CH_3OH
Peso molecular (g/mol)	32.04
Composición química (%)	
Carbono	37.5
Hidrógeno	12.5
Oxígeno	50
Punto de fusión ($^\circ\text{C}$)	-97.6
Contenido energético	22.68 MJ kg^{-1}
Punto de ebullición ($^\circ\text{C}$)	64.6
Energía de evaporación (kcal/mol)	9.2
Límites explosivos en el aire (%)	7-36

Fuente: Olah et al. (2018, p. 212)

2.1.3.2 Aplicaciones del metanol

El metanol se utiliza principalmente en dos áreas: en la producción de insumos químicos y la síntesis o mezclas de combustibles (Roode-Gutzmer et al., 2019).

En el primer caso, el metanol se utiliza como materia para la producción de insumos como: formaldehído, ácido acético, compuestos aromáticos, olefinas, etc (G. Liu et al., 2023). Además, sirve como precursor de clorometanos, metilaminas, metacrilato de metilo (MMA),

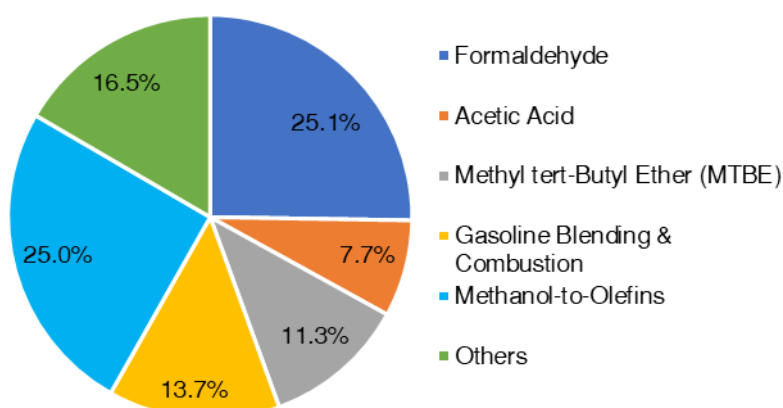
entre otros. Estos productos químicos intermedios se procesan para fabricar pinturas, resinas, siliconas, adhesivos, anticongelantes y plásticos (Olah et al., 2018, pp. 214-215).

Algunos de los combustibles producidos son: hidrógeno (Basile y Dalena, 2018, pp. 18-23), dimetil éter (como sustituto del gas licuado de petróleo, GLP) y compuestos como etanol y metil ter butil éter (MTBE). Estos últimos pueden ser mezclados con metanol para usarlos como combustibles en autos, barcos, y otros medios de transporte (Methanol Institute, s. f.-a; Iliev, 2018). La mezcla M15 (15% v/v de metanol y 85% v/v de gasolina) se emplea como estándar en la industria automovilística, sin necesidad de cambios en los motores, mientras que, al emplear 100% de metanol (M100) en motores de encendido de chispa (*spark-ignition engines*, SI) mejora la eficiencia térmica, pero presenta inconvenientes para el encendido en ambientes fríos, corrosión, entre otros (Roode-Gutzmer et al., 2019).

Es notable la importancia que tiene el metanol, puesto que se encuentra presente directa o indirectamente en distintas áreas como la agricultura, medicina, transporte, industria química, entre otras (G. Liu et al., 2023; Y. Liu et al., 2020; Methanol Institute, s. f.-a).

En el año 2022, la mayor parte de la demanda de metanol se destinó para la elaboración de formaldehído y olefinas (Figura 3). Cabe destacar que, desde el año 2017 el formaldehído ha sido el derivado de mayor producción, aunque no ha aumentado significativamente desde entonces, a diferencia de las olefinas, donde se evidencia un incremento de alrededor del 62%, pasando de 20.7 Mt en 2017 a 33.6 Mt en 2022 (Methanol Institute, s. f.-b).

La producción a gran escala de olefinas (también llamadas alquenos), a partir de metanol (methanol to olefins, MTO) está dominada por China. En el proceso MTO, inicialmente el metanol se convierte en dimetil éter, y luego en las correspondientes olefinas como etileno, propileno, buteno y olefinas con más de cuatro átomos de carbono (Methanol Market Services Asia, s. f.). Los cuatro primeros productos se emplean para la elaboración de polímeros (como materiales plásticos), cosméticos y medicamentos (Roode-Gutzmer et al., 2019).



*Figura 3. Demanda global de metanol en 2022.
Fuente: (Methanol Institute, s. f.-b)*

2.1.3.3 Producción de metanol

Alrededor del mundo existen más de 90 plantas dedicadas a su síntesis, de las cuales se estima que poseen una capacidad de producción combinada de 110 Mt/ año. Hoy en día la demanda mundial de metanol está siendo impulsada por el crecimiento del mercado asiático, de modo que en los últimos 15 años, la demanda de metanol ha aumentado en un 500 %, con una previsión de aumento aún mayor (Basile y Dalena, 2018, p. 30).

En los últimos cinco años la producción de metanol ha estado en constante crecimiento, alcanzando alrededor de 88 Mt en 2017 y 106 Mt en 2022, esto corresponde a una tasa de crecimiento anual compuesto (Compound Annual Growth Rate, CAGR) de 3.7% aproximadamente (Methanol Institute, s. f.-b).

Asimismo, los mayores productores de metanol en el mundo se ubican en la región de Medio Oriente y África, siendo Arabia Saudita el más importante, puesto que suministró a nivel global alrededor del 30% en 2021. Además, se estima que continúen dominando el mercado en los próximos años (ChemAnalyst, 2022).

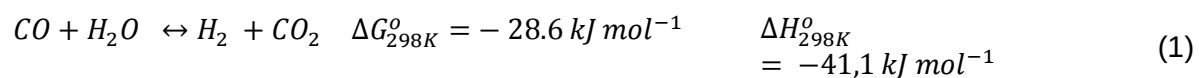
2.1.3.4 Métodos de síntesis de metanol

Gran parte de la producción convencional de metanol se basa en materias primas fósiles (gas natural y carbón principalmente). A partir de estos materiales, se obtiene un gas de síntesis (CO , CO_2 e H_2) que posteriormente es convertido a metanol utilizando diversas

tecnologías (Dimian et al., 2019). La más utilizada es la tecnología de gas natural a metanol (*natural gas to methanol*, NGTM) seguido de las tecnologías de carbón a metanol (*coal to methanol*, CTM). En el primer caso, comúnmente se aplica el reformado de metano con vapor (*steam methane reforming*, SMR) para obtener el gas de síntesis, mientras que, en las tecnologías CTM se aplica la gasificación del carbón para este propósito (Ahmed et al., 2020).

- *Producción convencional de metanol a partir de carbón mineral*

El proceso inicia con la etapa de extracción y procesamiento, donde el carbón crudo se extrae del suelo y se envía a una planta de preparación que elimina parte de las rocas, suciedad, cenizas y aumenta su poder calorífico. Luego, el carbón procesado será transportado a la planta de producción de metanol donde, después de la molienda y secado, pasa al gasificador de carbón para mezclarse con el oxígeno proveniente de una unidad de separación de aire. Para conseguir una relación molar adecuada para la síntesis de metanol (H_2-CO_2) / ($CO + CO_2$) de 2.05 a 2.15, el CO producido se conduce a una unidad de cambio *water gas shift* (WGS) para producir hidrógeno y CO_2 (ecuación 1) (Gao et al., 2018).



El gas de síntesis producido en la unidad WGS se trata en una unidad de remoción de gases ácidos que elimina CO_2 y H_2S . Posteriormente, ingresa a un reactor de lecho fijo cargado comúnmente con catalizadores de óxido a base de cobre/zinc, para la producción de metanol. Finalmente, el producto generado se purifica en columnas de rectificación para obtener metanol acorde a las especificaciones técnicas de comercialización (J. Li et al., 2018). El proceso se resume en la Figura 4.

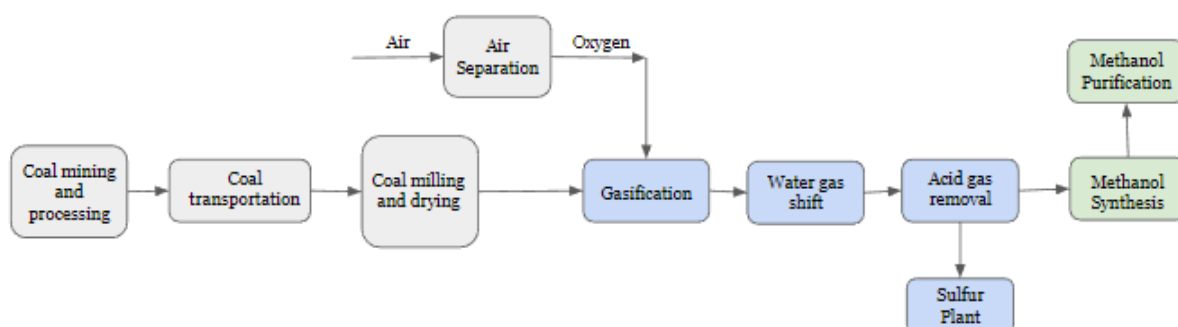
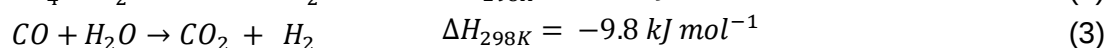
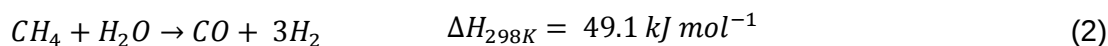


Figura 4. Producción convencional de metanol a partir de carbón.
Fuente: (J. Li et al., 2018).

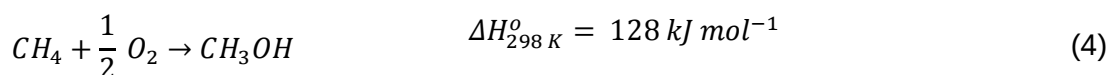
- *Producción de metanol a partir de metano*

El metano es abundante en la naturaleza (biogás, gas natural, fondos oceánicos, etc.), se usa mayormente como combustible e insumo en la industria química. Además, por el efecto invernadero que provoca su liberación directa a la atmósfera, se han desarrollado novedosas tecnologías para la transformación de metano en combustibles líquidos como el metanol (J.-T. Han et al., 2023). Entre ellas se encuentran:

- a) *Reformado con vapor de metano*: en este proceso, el metano reacciona con vapor sobre un catalizador basado en níquel, para formar CO e H₂. Adicionalmente, una parte del CO formado, reacciona con el vapor en la reacción WGS para producir CO₂ y más H₂. El gas obtenido es una mezcla de H₂, CO y CO₂ (gas de síntesis). Las condiciones de reacción comúnmente son a temperaturas entre 1 073 y 1 273 K y bajo presiones de 2 a 3 MPa. Al ser este proceso altamente endotérmico se debe suministrar calor al sistema, generalmente quemando una parte del gas natural que es utilizado como materia prima.



- a) *Oxidación parcial de metano*: es uno de los procesos de producción de metanol más utilizados. Este fue estudiado por primera vez por W.A. Bone alrededor de 1935, ganando mucha popularidad a partir de entonces (Deka et al., 2022).



- b) *Conversión fotocatalítica de metano a metanol*: utiliza radicales hidroxilos fotogenerados para reaccionar con CH₄ y generar radicales metilo (CH₃·), los cuales reaccionan con una molécula adicional de agua para producir metanol e hidrógeno (L. Yang et al., 2014).



c) *Conversión biológica*: la conversión biológica de metano a metanol es otro enfoque favorable el cual puede lograrse mediante dos grupos de bacterias:

- *Bacterias oxidantes de amoníaco*: estas utilizan amoníaco como fuente de energía y oxidan parcialmente el CH_4 a metanol produciendo solo una pequeña cantidad del mismo.
- *Bacterias metanótrofas*: al ser el metano la única fuente de energía y carbono para estas bacterias, estas utilizan la enzima metano monooxigenasa para producir metanol (Deka et al., 2022).
- *Síntesis de metanol verde o renovable*

La producción de metanol renovable está ganando gran atención, puesto que emplea biomasa como materia prima para obtener el gas de síntesis. Generalmente, esta biomasa proviene de la madera, paja agrícola y paja de arroz (Y. Liu et al., 2020). Además, el biogás obtenido a partir de residuos sólidos municipales también está siendo utilizado para este fin (Roode-Gutzmer et al., 2019). Si el metanol se obtiene a partir de biomasa se conoce como biometanol, mientras que si se produce a partir de la captura del CO_2 e hidrógeno verde (como el que se obtiene por electrólisis del agua) se conoce como e-metanol (Methanol Institute, s. f.-c).

El uso del metanol renovable elimina la emisión de óxido de azufre y partículas, además reduce las emisiones de CO_2 y óxido de nitrógeno (NO_2) en un 95% y 80% respectivamente, en comparación con combustibles convencionales (Methanol Institute, s. f.-c). De acuerdo a Roode-Gutzmer et al. (2019), existen tres condiciones para que el metanol sea considerado renovable:

1. La fuente de carbono debe provenir de productos de desechos
2. El Hidrógeno utilizado no debe provenir de fuentes fósiles
3. La energía utilizada debe provenir de fuentes renovables

- *Producción de metanol por gasificación de biomasa*

La producción de metanol a partir de fuentes de biomasa comienza con un pretratamiento de la materia prima (secado y astillado). Posteriormente, la biomasa procesada se gasifica mediante una oxidación parcial para producir gas de síntesis. El agente oxidante a emplear

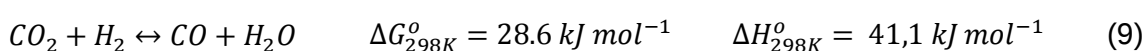
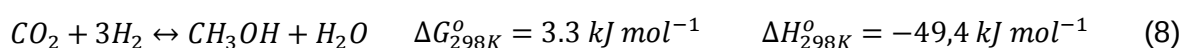
puede ser aire, oxígeno puro, vapor o mezclas de éstos. Las reacciones dentro de este proceso se realizan en un rango de temperatura entre 773 y 1 673 K, mientras que, su rango de presión, varía desde valores atmosféricos hasta los 3.3 MPa (Deka et al., 2022).

Una vez obtenido el gas de síntesis, se procede a la eliminación de sus contaminantes e impurezas para optimizar su composición con al menos el doble de moléculas de hidrógeno que las moléculas de monóxido de carbono. Después de completar su acondicionamiento el gas de síntesis se convierte en metanol mediante una reacción termocatalítica empleando catalizadores como óxido de cromo, óxido de zinc u óxido de cobre (Deka et al., 2022).

2.2 Hidrogenación catalítica del CO₂ para producir metanol

Inicialmente, en los años 40 se empleaba gas de síntesis para la producción de metanol, misma que tuvo un mayor auge en la década de 1960. Hoy en día, se sigue empleando estos sistemas, pero también se han desarrollado otros que permiten la hidrogenación directa a partir de CO₂ puro a través del uso de catalizadores (Guil-López et al., 2019).

El proceso de síntesis de metanol por hidrogenación de CO₂ se compone de un sistema de tres reacciones reversibles: hidrogenación de CO₂ a metanol (ecuación 8), *reverse water gas shift* (RWGS) (ecuación 9) y producción de metanol a partir de CO (ecuación 10) (Roode-Gutzmer et al., 2019).



La reacción RWGS siempre está presente en los procesos de hidrogenación de CO₂, ya sea como un paso transitorio o como reacción secundaria (Desgagnés y Iliuta, 2023), por ello Guzmán et al. (2021) menciona que la reacción RWGS y la de hidrogenación de CO₂ son linealmente independientes. Por otra parte, la reacción de hidrogenación de CO a metanol (ecuación 10) se da como resultado del CO generado por la RWGS y se estima que se produce en menor medida en un proceso convencional de producción de metanol (Ahmad y Upadhyayula, 2020; Zachopoulos y Heracleous, 2017). Esta reacción es linealmente dependiente de la reacción de hidrogenación de CO₂ a metanol y la RWGS (Guzmán et al., 2021).

Cabe mencionar que, es necesario considerar las diversas variables que influyen en la hidrogenación catalítica del CO_2 para favorecer la producción de metanol. Tal es el caso de aquellas relacionadas a la operación del proceso, como la velocidad espacial horaria del gas (Gaseous Hour Space Velocity, GHSV), presión, temperatura, relación H_2/CO_2 , etc., así como la termodinámica de la reacción y las características del catalizador (tipo de catalizador, método de preparación, área superficial, etc.).

2.2.1 Consideraciones termodinámicas

Al analizar el proceso de hidrogenación de CO_2 a metanol desde un punto de vista químico y termodinámico se obtiene una valiosa herramienta para identificar sus características y así superar las barreras termodinámicas producto de la elevada estabilidad y baja reactividad del CO_2 (Jadhav et al., 2014). Estas características del CO_2 se le atribuyen a su alto valor negativo de entalpía de formación (ΔH_f° de $-393.5 \text{ KJ mol}^{-1}$) y energía libre de Gibbs de formación (ΔG_f° de $-394.4 \text{ KJ mol}^{-1}$) (Alcantara et al., 2021; Z. Jiang et al., 2010; Yao et al., 2017). Además, debido a la configuración geométrica lineal del CO_2 , al estado de oxidación más alto del carbono en esta molécula, así como a la elevada fuerza de enlace de 750 KJ mol^{-1} para cada doble enlace entre el oxígeno y el carbono (C=O), dificulta su activación y posterior conversión (Ren et al., 2022). La conversión de un mol de CO_2 a CH_3OH requiere alrededor de 228 KJ y seis electrones para reducir el C^{4+} del CO_2 a C^{2-} del CH_3OH (Ganesh, 2014).

Por lo antes mencionado, se pueden identificar algunas estrategias que ayudan a superar la barrera termodinámica que impone la conversión de CO_2 . Por ejemplo, al utilizar hidrógeno como co-reactante cuya una energía libre de Gibbs es cero (Yao et al., 2017) es más alta que la del CO_2 , cede su energía química intrínseca para favorecer la conversión de CO_2 (Z. Jiang et al., 2010). A pesar de ello, no es suficiente para alcanzar los niveles de energía deseados (Alper y Orhan, 2017), por lo que también es necesario suministrar energía externa (en este caso se suministra calor al tratarse de una conversión termocatalítica), contar con condiciones de reacción efectivas y catalizadores activos para lograr su conversión a metanol (Z. Jiang et al., 2010; Song, 2006).

Por otra parte, del sistema de reacciones se puede evidenciar que dos son de carácter exotérmico ($\Delta H < 0$) y presentan una reducción en el número de moléculas (ecuación 8 y 10),

mientras que la reacción RWGS (ecuación 9) es de carácter endotérmico ($\Delta H > 0$) y no presenta esta reducción.

Al aplicar el principio de Le Chatelier, el cual establece que si un sistema en equilibrio es alterado por un cambio en la concentración, presión o temperatura, éste desplazará su posición de equilibrio para contrarrestar esta perturbación (Brown et al., 2015), se puede detectar que al aplicar un aumento de la presión, el equilibrio de las reacciones de hidrogenación de CO_2 y CO (ecuación 8 y 10) cambiará hacia los productos, puesto que presentan reducción en el número de moléculas, lo cual incrementa la producción de metanol, mientras que en la reacción RWGS, un cambio en la presión no tiene efecto sobre su equilibrio (Kleiber et al., 2021; Roode-Gutzmer et al., 2019).

Asimismo, por este mismo principio, al retirar continuamente los productos de la reacción, así como los gases que no han reaccionado, favorecerá la producción de metanol. Es más, al introducir nuevamente al reactor los gases que no han reaccionado permitirán aumentar la conversión global de CO_2 (Himeda, 2021, p. 91; Roode-Gutzmer et al., 2019). Cabe mencionar que el agua es el principal subproducto, por lo que al retirarla del medio de reacción permitirá alcanzar mayores conversiones de CO_2 y alargará la vida útil del catalizador (Desgagnés y Iliuta, 2023). Tal es el caso de catalizadores basados en $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ donde el agua junto al CO_2 pueden provocar la oxidación del cobre y cristalización del ZnO (B. Liang et al., 2019).

Con respecto a las reacciones químicas, éstas se encuentran impulsadas por la diferencia en la energía libre de Gibbs entre reactivos y productos bajo ciertas condiciones (Z. Jiang et al., 2010; Song, 2006). La ecuación que define la energía libre de Gibbs es la siguiente:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11)$$

Esta ecuación ofrece información valiosa para evaluar la espontaneidad de una reacción. Por ejemplo, a presión y temperatura constante, el signo de ΔG indica la espontaneidad de la reacción. Si el signo es negativo ($\Delta G < 0$) la reacción es irreversible y espontánea hacia los productos, si es igual a cero ($\Delta G = 0$) la reacción es reversible y está en equilibrio, mientras que si es positiva ($\Delta G > 0$) la reacción no es espontánea hacia los productos, pero la reacción reversa si lo es y se debe realizar trabajo químico para que se lleve a cabo. En un sistema químico la energía libre de Gibbs disminuye hasta alcanzar un valor mínimo, en donde se alcanza el equilibrio (Brown et al., 2015, pp. 832-836).

La energía libre de Gibbs ΔG (ecuación 11), depende del término ΔH y $-T\Delta S$. Si ΔS es positivo, el estado final es más aleatorio (mayor cantidad de microestados) que el inicial (Brown et al., 2015, p. 837). Si ΔH es negativo significa que la reacción química libera calor durante la reacción (reacción exotérmica), por el contrario, si es positiva, absorbe calor (reacción endotérmica) (Brown et al., 2015, p. 177).

Por lo general, ambos términos (ΔH y ΔS) varían ligeramente con la temperatura (Brown et al., 2015, p. 837). Esto se observa en el trabajo de Ahmad y Upadhyayula (2020), quienes determinaron varias propiedades termodinámicas empleando el paquete de software HSC Chemistry. Sus resultados mostraron que bajo condiciones de 0.1 Mpa y relación CO_2/H_2 de 3, tanto ΔH y ΔS disminuyen levemente con el aumento de la temperatura (de 400 a 800 K) en la reacción de hidrogenación de CO_2 (ecuación 8) y la reacción RWGS. Para la primera reacción ΔH y ΔS son negativos en todo el rango de temperaturas, mientras que para la reacción RWGS ambos son positivos. Por ello, el término $-T\Delta S$ es el más significativo para determinar el signo y magnitud de ΔG . Esto indica que la energía libre de Gibbs varía con la temperatura.

Diversos investigadores han realizado la simulación del proceso de hidrogenación del CO_2 a metanol para evaluar la factibilidad termodinámica del proceso. Tal es el caso de Kanuri et al. (2022) quienes evaluaron el comportamiento de la energía libre de Gibbs respecto a la temperatura de las tres ecuaciones de hidrogenación de CO_2 usando la herramienta Requill (equilibrium reactor model) con el software Aspen plus V10 bajo condiciones de 0.1 MPa y temperaturas de 298 a 773 K (Figura 5). En el cálculo de la energía libre de Gibbs, utilizaron la ecuación Soave-Redlich-Kwong (SRK) para introducir comportamiento no ideal de la mezcla reaccionante.

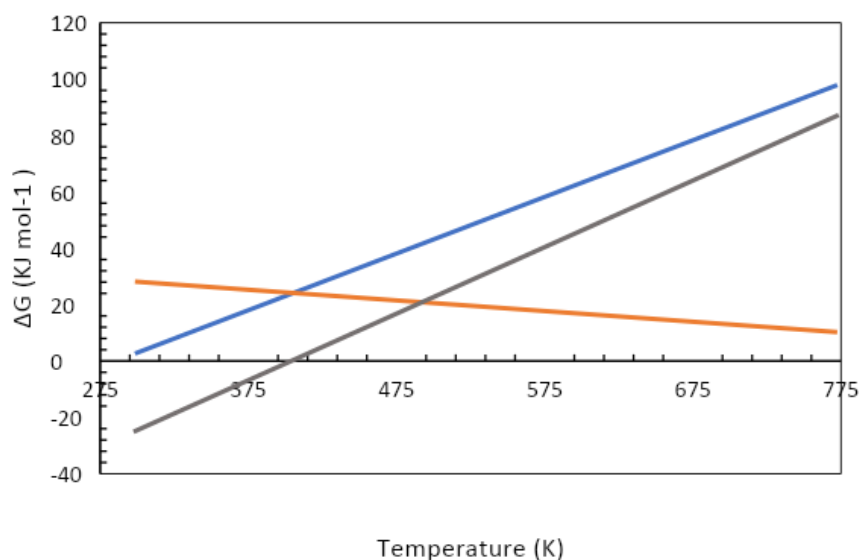


Figura 5. Variación de la energía libre de Gibbs respecto a la temperatura para la producción de metanol a partir de CO₂ (línea azul), CO (línea gris) y la reacción RWGS (línea naranja). Fuente: (Kanuri et al., 2022).

La variación de ΔG respecto a la temperatura confirma la naturaleza exotérmica de la reacción de producción de metanol a partir de CO₂ y CO (ecuación 8 y 10), puesto que al incrementar la temperatura ΔG aumenta, es decir, a temperaturas elevadas se vuelve no espontánea. La reacción RWGS disminuye su valor de ΔG con el aumento de la temperatura, lo que indica que se convierte en espontánea (Figura 5). Por lo tanto, existe un efecto opuesto entre estas reacciones, donde a mayores temperaturas favorecen la RWGS y por tanto habrá mayor cantidad de subproductos (CO y H₂O).

La relación que existe entre ΔG y la constante de equilibrio (K) puede analizarse a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta G = RT \ln(K) \quad (12)$$

Si ΔG es negativo entonces $\ln(K)$ es positivo, mientras que si ΔG es positivo, entonces $\ln(K)$ es negativo (Brown et al., 2015, pp. 840-841). Por lo tanto, como se vio en la Figura 5, el aumento de la temperatura hace que el ΔG en la reacción de producción de metanol a partir de CO₂ y CO (ecuación 8 y 10) aumente positivamente, por lo que sus constantes de equilibrio serían negativas, mientras que en la reacción RWGS tendría el efecto contrario. Esto se corrobora en el trabajo de Graaf y Winkelman (2016) quienes determinaron las constantes de equilibrio para la producción de metanol por hidrogenación de CO₂ (Figura 6) a partir de una búsqueda en la literatura para recolectar y calcular las constantes de equilibrio obtenidas experimentalmente. El cálculo y ajuste de dichos datos fue realizado

empleando una versión modificada de la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong. Sus resultados mostraron variación en las constantes de equilibrio calculadas de la literatura para la producción de metanol a partir de CO, mientras que para la reacción RWGS la variación fue menor.

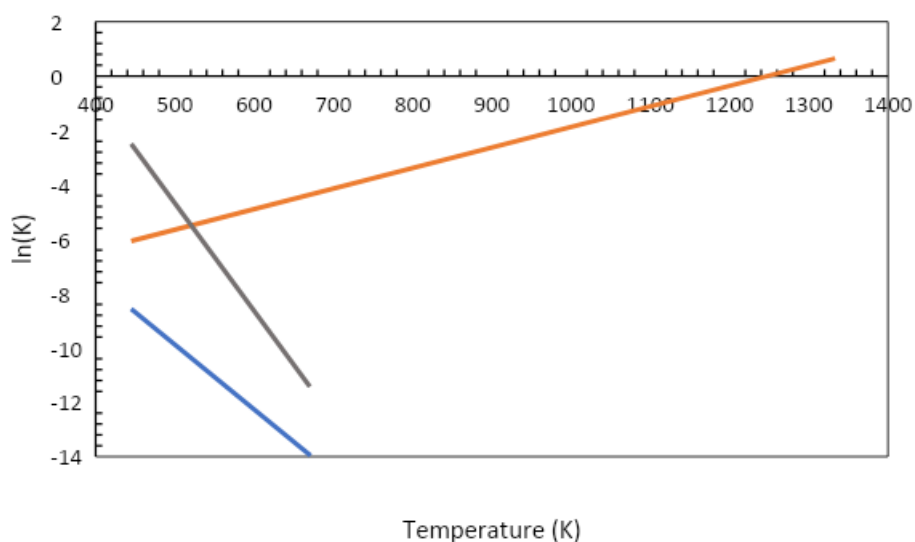


Figura 6. Variación del $\ln(K)$ respecto a la temperatura para la producción de metanol a partir de CO_2 (línea azul), CO (línea gris) y la reacción RWGS (línea naranja).

Fuente: (Graaf y Winkelman, 2016).

Como se observa en la Figura 6, con el aumento de la temperatura, la constante de equilibrio (k) para la reacción RWGS aumenta, es decir favorece el equilibrio (Kiss et al., 2016), lo que implica que su velocidad de formación sea más alta provocando una mayor formación de productos (CO y H_2O), haciendo que el rendimiento a metanol decrezca. En la producción de metanol a partir de CO_2 y CO sucede lo contrario, donde a medida que incrementa la temperatura la constante de equilibrio decrece, lo que afecta la formación de metanol y favorece la reacción reversa. Esto conlleva a que la producción de metanol mejora a bajas temperaturas (Kiss et al., 2016).

Al evaluar el comportamiento de la variación de $\ln(K)$ con la temperatura (Figura 6), se obtiene observaciones consistentes con las encontradas en la Figura 5, debido a la relación que existe entre ΔG y $\ln(K)$ mediante la ecuación 12. Por ello, ambos parámetros son útiles para evaluar el comportamiento de las reacciones involucradas en la producción de metanol.

Finalmente, se evidencia que el proceso se encuentra restringido por el equilibrio, lo que implica que la conversión de CO_2 se encuentra controlada por la interacción termodinámica del sistema de tres reacciones químicas (ecuaciones 8, 9 y 10) (Roy et al., 2018).

2.2.2 Catalizadores heterogéneos

Un catalizador convierte los reactivos en productos a través de un proceso cíclico compuesto de una serie de pasos elementales; al final de cada ciclo se regenera a su forma inicial hasta que cumple su vida útil. La presencia de un catalizador tiene influencia en la cinética de la reacción, pero no en su equilibrio termodinámico (Dumesic et al., 2008, p. 1). Actualmente, la mayoría de procesos de producción de insumos químicos, emplean catalizadores para incrementar la velocidad de reacción (principalmente catalizadores heterogéneos). Con ello, se acelera la formación de productos intermedios que posteriormente se convierten en los productos finales. Además, ayudan a controlar la selectividad y aumentan el rendimiento (Marchetti, 2021, p. 1).

Los catalizadores heterogéneos se caracterizan por estar en una fase distinta a los reactivos, por lo que se pueden distinguir sistemas sólido-líquido o gas-sólido, donde generalmente el catalizador se encuentra en estado sólido (Marchetti, 2021, p. 2). Una característica esencial en un catalizador heterogéneo son los sitios activos. Por ello, es de gran importancia que tengan una elevada área superficial puesto que aumenta el número de sitios activos en el catalizador. Comúnmente, estas áreas se encuentran entre 10 y 1 000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (Dumesic et al., 2008, p. 1). Hagen (2015, pp. 213-214) describe las características que se esperan de un buen catalizador; estas incluyen una alta actividad, alta selectividad a metanol, que sea química y mecánicamente estable, tiempo de vida útil prolongado y con una forma geométrica óptima.

Un catalizador heterogéneo puede contener tres partes: componente activo (fase activa), soporte y promotor (Lončarević y Čupić, 2019, p. 98). Además, existen diferentes tipos de catalizadores heterogéneos, principalmente catalizadores soportados y no soportados. Los primeros pueden contener metales preciosos (promotores), los cuales muestran una elevada actividad catalítica, pero resultan costosos para aplicaciones comerciales. Entre ellos se encuentran el rutenio (Ru), platino (Pt), paladio (Pd), oro (Au) y plata (Ag) (Marchetti, 2021, p. 5). Estos han sido empleados en la hidrogenación catalítica de CO_2 a metanol. En general, entre los tipos de metales que se pueden encontrar como promotores se

encuentran metales alcalinos, alcalinotérreos, tierras raras y metales de transición (X. Jiang et al., 2020).

Los soportes más utilizados en la hidrogenación catalítica de CO_2 se componen de óxidos metálicos (ZnO , Ga_2O_3 , In_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 y Al_2O_3), nanotubos de carbono (CNTs), y materiales mesoporosos (SBA-15, MCM-41/48) (Ojelade y Zaman, 2020). La función que cumplen es la de servir como plataforma para la dispersión de las partículas de los metales y la de separación estructural contra la sinterización. Además, se ha comprobado que la interacción metal soporte puede influir sobre las características físicas del catalizador y su actividad catalítica (Ren et al., 2022).

Otros catalizadores empleados en este proceso son los bimetálicos (Pd-Cu, Ni-Ga, etc.) y carburos de metales de transición (Mo_2C , Fe_3C) (Ojelade y Zaman, 2020). Los catalizadores bimetálicos como los de Cu-M (donde M puede ser In, Ga y Pd) pueden mostrar una mejor actividad catalítica y selectividad a metanol respecto al catalizador Cu/ZnO/ Al_2O_3 , puesto que inhiben la aglomeración de partículas y regulan la estructura electrónica del catalizador (Q. Wu et al., 2022). Además, se han desarrollado nanocatalizadores, cuyo tamaño de partícula varía de 1 a 100 nm. Estos exhiben muy buenas propiedades catalíticas, electrónicas, físicas, mecánicas y térmicas (Marchetti, 2021, p. 4). Tal es el caso de aquellos basados en cobre, donde tamaños de partículas entre 8 y 40 nm podrían ser útiles para lograr mejores rendimientos de metanol y reducir la presencia de reacciones secundarias (Murthy et al., 2021).

2.2.2.1 Efecto de la fase activa

- *Catalizadores a base de Cu*

El catalizador a base de Cu es el más utilizado en la síntesis de metanol a partir de la hidrogenación del CO_2 . Debido a que el cobre por sí solo no es eficiente, sus catalizadores poseen diferentes soportes y promotores para compensar sus deficiencias. En el catalizador, el Cu proporciona los sitios activos, mientras que el soporte facilita su dispersión. Durante la catálisis, existe una reducción donde se genera Cu^0 o Cu^+ , por lo que la reacción podría ocurrir en una o dos de esas superficies. Además, se ha reportado que otros centros activos pueden generarse a partir de la interacción entre el metal activo y su soporte, mejorando aún más el rendimiento catalítico (Azhari et al., 2022).

El catalizador Cu/ZnO, modificado es ampliamente utilizado tanto a nivel industrial como en investigación teórica. El ZnO contribuye a mejorar la estabilidad y dispersión del cobre en el catalizador, mientras que las vacantes de oxígeno en la red cristalina y un par de electrones en el ZnO son activos para la síntesis de metanol. Según múltiples autores, el sitio activo para la síntesis de metanol es una aleación de superficie Cu-Zn y una fase activa formada por difusión atómica de Zn desde ZnO a la superficie metálica de Cu. Además, se ha informado que modificadores como el Ga_2O_3 , mejoran aún más la actividad y la estabilidad del catalizador de Cu/ZnO (H. Yang et al., 2017).

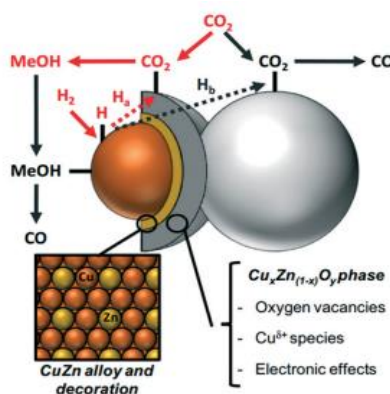


Figura 7. Esquema general de la síntesis de metanol sobre un catalizador Cu/ZnO.
Fuente: (H. Yang et al., 2017).

- Catalizadores de metales nobles

En la búsqueda de catalizadores altamente activos y selectivos, aquellos basados en metales nobles, como Pd, Au y Pt, han sido estudiados en profundidad debido a su alta capacidad para adsorber y disociar el H_2 , lo que puede mejorar la eficiencia de la síntesis de metanol (Azhari et al., 2022).

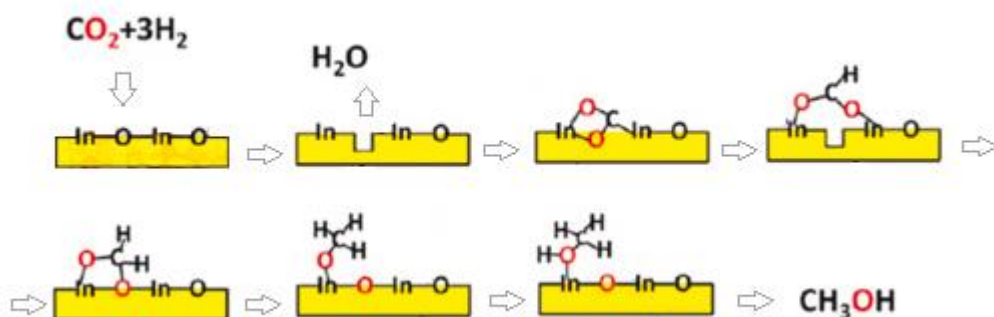
Dentro de la gama de catalizadores constituidos por metales nobles, aquellos basados en Pd son los más utilizados debido a su considerable actividad y selectividad para la hidrogenación de CO_2 a metanol. Diversas investigaciones concluyen que los catalizadores de Pd/ZnO preparados por diferentes métodos aumentan la selectividad a metanol cuando existe un menor contenido de Pd metálico en su superficie, su tamaño de partícula de aleación de PdZn es más pequeño y el área superficial de aleación es mayor (H. Yang et al., 2017).

El Au soportado por óxidos, ha demostrado ser un candidato prometedor debido a su capacidad para afectar la adsorción y activación de los reactivos con respecto a la actividad de hidrogenación. Rezvani et al. (2020) informó el notable desempeño de los catalizadores Au/CeO₂ en la síntesis termo catalítica de metanol, indicando su potencial para mejorar este proceso.

Otro catalizador de metal noble fue informado por Z. Han et al. (2021) quienes evaluaron el efecto de la cantidad de Pt en el rendimiento de In₂O₃ y su mecanismo para la síntesis de metanol. El resultado mostró que una pequeña cantidad de adición de Pt en In₂O₃ a través de la coprecipitación podría mejorar tanto la actividad como la selectividad a metanol.

- *Otros sistemas catalíticos*

El catalizador de óxido de indio (In₂O₃) muestra una selectividad a metanol notablemente alta. Además, tiene una buena actividad catalítica en diversas temperaturas con selectividades muy próximas al 100%, superando en las mismas condiciones al catalizador ternario convencional (Cu/ZnO/Al₂O₃). Su eficiencia se debe a que las vacantes de oxígeno en la superficie del óxido de indio promueven la selectividad de la hidrogenación de CO₂ a metanol, y podría aumentarse mediante la alimentación conjunta de CO en la corriente de alimentación o con la implementación del soporte ZrO₂ (Azhari et al., 2022).



*Figura 8. Esquema de síntesis de metanol sobre un catalizador de In₂O₃.
Fuente: (Azhari et al., 2022).*

2.2.2.2 Efecto del promotor

De acuerdo a Hagen (2015), los promotores se encargan de aumentar la actividad catalítica del catalizador y comúnmente se encuentran en pequeñas cantidades. Existen cuatro tipos de promotores:

1. *Promotores estructurales*: influyen en la estructura del catalizador aumentando la selectividad hacia ciertas reacciones y limitando otras que se pueden producir paralelamente. Un ejemplo de estos son los óxidos de zinc y galio (Ham et al., 2019).
2. *Promotores electrónicos*: intervienen sobre el carácter electrónico de la fase activa y, por tanto, en la unión química del adsorbato, puesto que, se dispersan en la fase activa. Los álcalis como Cs, K, Na y Li se consideran promotores efectivos (J. Guo et al., 2015).
3. *Promotores texturales*: evitan el crecimiento de las partículas del catalizador aumentando su estabilidad térmica, por lo que previenen la pérdida de superficie activa debido a la sinterización. Algunos promotores estructurales incluyen óxidos como ZrO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 y TiO_2 (Ermakova et al., 2001).
4. *Promotores resistentes a los venenos catalíticos*: evitan que el catalizador pierda su actividad debido al envenenamiento por impurezas. Por ejemplo, la adición de algunos promotores como Sn, Ge, Si, Ga, Zn y B ayudan a prevenir la desactivación del catalizador por formación de coque (Poths et al., 2023).

El uso de los distintos tipos de promotores para el desarrollo de catalizadores heterogéneos ha permitido mejorar sus propiedades catalíticas. Por ejemplo, la presencia de promotores en catalizadores basados en cobre, tales como metales nobles (Pt, Ru, Pd, Au, etc.) así como óxidos metálicos (Al_2O_3 , ZrO_2 , Ga_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , entre otros), provocan efectos positivos, tales como el aumento de la dispersión del cobre, mejora su actividad y estabilidad catalítica (Zhong et al., 2020).

Santana et al. (2022) evidenciaron que al introducir diferentes promotores (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 , ZrO_2) en un catalizador de Cu/ZnO, modifican sus características fisicoquímicas mejorando su actividad catalítica y selectividad a metanol. Además, observaron que con el uso de estos promotores se obtienen cristales y partículas más pequeñas de óxido de cobre, aumenta la basicidad y la superficie específica del cobre y del catalizador. En términos de conversión de CO_2 y selectividad a metanol el catalizador de Cu/ZnO/ Ga_2O_3 presentó los mejores resultados, logrando una conversión de 5.2 % y una selectividad a metanol de 50% a 473 K. Esto se le atribuye a la formación de partículas más pequeñas y mayor área superficial del cobre, lo que indica que es un buen promotor estructural.

X. Guo et al. (2011) mostraron que, a 493 K, 3 MPa, relación H_2/CO_2 de 3 y velocidad espacial horaria del gas de $3\,600\text{ h}^{-1}$, la conversión de CO_2 incrementa continuamente en un catalizador de Cu/ ZrO_2 conforme la carga de lantano (La) aumenta de 1 a 5%, luego

empieza a decrecer. Esto mantiene relación con el área superficial del cobre, puesto que con una carga de lantano mayor a 5% ésta también disminuye. El área superficial del cobre influye sobre la conversión de CO_2 , ya que interviene en la producción de hidrógeno atómico producto de la disociación del H_2 por adsorción sobre la superficie del cobre. Además, el lantano contribuye a crear más vacancias de oxígeno debido a la sustitución de Zr^{+4} por La^{+3} , esto ayuda a la adsorción y activación del CO_2 . La selectividad a metanol aumentó progresivamente al aumentar carga de La de 1 a 10%, mientras que la selectividad a CO el cual es el principal subproducto disminuyó. Esto puede deberse a que al introducir La en el catalizador aumenta los sitios básicos y el área superficial del catalizador, mejorando la selectividad a metanol.

2.2.2.3 Efecto del soporte

Se ha comprobado que el tipo de soporte utilizado tiene un impacto tanto positivo como negativo en la conversión, selectividad y, por lo tanto, en la producción de metanol. Hartadi et al. (2015), llevaron a cabo una investigación utilizando soportes de TiO_2 , ZrO_2 , ZnO y Al_2O_3 con oro disperso en porcentajes en peso de 2.7, 3, 0.9 y 1.1% respectivamente. Se obtuvieron mayores conversiones y menores selectividades a metanol en los catalizadores de Au/TiO_2 y Au/ZrO_2 , mientras que los de Au/ZnO y $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ la conversión fue menor respecto a los otros dos catalizadores, aunque tuvieron mayor selectividad a metanol. Esto se puede atribuir a que los dos primeros presentan un carácter más ácido en relación a la basicidad del ZnO y Al_2O_3 , donde los óxidos más ácidos favorecen la conversión a CO_2 , en especial debido a la reacción RWGS, lo que perjudica la selectividad a metanol. En este caso, el catalizador de Au/ZnO obtuvo la mayor selectividad a metanol (56%) a 493 K y 0.5 MPa, mientras que el de Au/TiO_2 obtuvo la selectividad más baja (0.7%).

Las investigaciones realizadas por J. Wang et al. (2021) y Q. Wu et al. (2021) obtuvieron resultados similares respecto al comportamiento de un catalizador soportado de $\text{Ru/In}_2\text{O}_3$ y el In_2O_3 . El catalizador soportado $\text{Ru/In}_2\text{O}_3$ mostró una mayor conversión respecto al In_2O_3 en un rango de temperaturas de 473 a 573 K y 5 Mpa. La selectividad fue similar para ambos catalizadores, alcanzado un valor cercano al 100 % para temperaturas de 473 K, luego empieza a disminuir con el aumento de la temperatura debido a la aparición de la reacción RWGS, cuyo principal subproducto fue el CO, mientras que la formación de metano fue despreciable. Además, se encontró que la producción de metanol para el catalizador de $\text{Ru/In}_2\text{O}_3$ fue superior al In_2O_3 en todos los casos bajo las mismas condiciones de reacción. La alta dispersión del Ru promueve la adsorción disociativa y la migración de átomos de

hidrógeno hacia el soporte, así como la adsorción y activación del CO_2 . Además, mejora las vacantes de oxígeno superficial sobre el In_2O_3 , lo cual puede mejorar la selectividad a metanol.

2.2.3 Desactivación del catalizador

Es inevitable que un catalizador pierda su actividad catalítica con el tiempo. De acuerdo a las investigaciones realizadas en este aspecto, se han determinado tres mecanismos principales por los que se desactiva un catalizador (Deraz, 2017):

- Sinterización
- Envenenamiento
- Formación de coque

La sinterización es un fenómeno físico y en gran parte se da por efecto de la temperatura, y de forma natural, debido al tamaño muy pequeño de cristales que causan pérdida de superficie activa (Hagen, 2015, p. 236). En aquellos catalizadores que usan soportes porosos puede darse una aglomeración o migración de pequeñas partículas, lo cual destruye su estructura porosa (Forzatti y Lietti, 1999). La sinterización también puede ocurrir en catalizadores no soportados y entre otros factores, los gases reactivos también producen sinterización (Hagen, 2015, p. 236).

El envenenamiento provoca que no haya sitios activos disponibles, puesto que, estas sustancias denominadas venenos forman fuertes enlaces con la superficie del catalizador. Algunos ejemplos de estas sustancias son el azufre, selenio, arsénico, mercurio, entre otros (Hagen, 2015, p. 229,230).

La formación de coque sobre la superficie del catalizador se da en catalizadores con propiedades ácidas o de hidrogenación/deshidrogenación (Hagen, 2015, p. 234). De acuerdo a las reacciones de hidrogenación de CO_2 y CO a metanol (ecuaciones 8 y 10), los productos de la reacción RWGS (CO y H_2O) son capaces de desactivar el catalizador puesto que propician condiciones adversas para su correcto desempeño. Hagen (2015, pp. 231-232) menciona que, el CO puede causar la desactivación de catalizadores que contienen Ni , Pt , Pd y Cu , puesto que los metales absorben con facilidad el CO formando compuestos volátiles; tal es el caso del Ni que forma carbonilos volátiles. Si esta adsorción es irreversible, causa el envenenamiento del catalizador y si se produce su disociación o

descomposición, puede dar lugar a la formación de coque y por tanto desactivar el catalizador por obstrucción de sus sitios activos.

Por otro lado, el H_2O producida en las reacciones de hidrogenación del CO_2 (ecuaciones 8 y 9) puede ser perjudicial para los catalizadores de $Cu/ZnO/Al_2O_3$, debido a que absorben el agua con facilidad por el carácter hidrofílico de la alúmina. Esto conduce a la desactivación progresiva del catalizador reduciendo el rendimiento de metanol (Bajzadeh et al., 2023). En catalizadores tipo $Cu-ZnO$ causa aglomeración de cristales de ZnO y oxidación de las especies activas de Cu , es decir, el catalizador se desactiva por efecto de la sinterización.

Por otra parte, se puede evitar este problema mediante la adición de otros compuestos. Por ejemplo, al añadir óxido de zirconio, por su carácter hidrofílico débil no permite la absorción de agua. Esto indica que las modificaciones de este tipo de catalizadores con compuestos hidrofílicos acortarán la vida útil del catalizador, tal es el caso de la alúmina (Guil-López et al., 2019). Sucede lo contrario con el Ga_2O_3 como aditivo en el catalizador de Cu/ZrO_2 , ya que, incrementa el carácter hidrofóbico, reduciendo la absorción de agua (Zhong et al., 2020). Otro óxido metálico que ha demostrado tolerancia al agua es el In_2O_3 (X. Jiang et al., 2020).

En general, para evitar la desactivación se podría minimizar las causas que la produce, ya sea optimizando las condiciones de operación o mejorando las características del catalizador. Por ello, la selección de una alimentación apropiada para el catalizador a utilizar, el pretratamiento de la alimentación (purificación), elección de buenas condiciones de operación en especial el uso de temperaturas adecuadas, así como la modificación del catalizador para mejorar sus propiedades fisicoquímicas mediante la adición de promotores ayudan a prevenir la desactivación del catalizador (Boskovic y Baerns, 2004, pp. 497-499).

2.3 Descripción de los algoritmos usados de Machine Learning

2.3.1 Machine Learning (ML)

El aprendizaje automático es una rama de la inteligencia artificial, cuyo propósito es desarrollar una serie de algoritmos que permitan el aprendizaje computacional. Se usa ampliamente para identificar patrones o hacer predicciones, mediante el uso de grandes conjuntos de datos. Antes de aplicar el aprendizaje automático, es necesario realizar la adquisición, normalización y escalado de datos, posteriormente se procede a seleccionar el

algoritmo adecuado para entrenar el modelo, seguido de su validación correspondiente (Tian et al., 2022).

Los algoritmos se dividen en tres clases: aprendizaje supervisado, no supervisado y reforzado. El primero realiza funciones predictivas mediante conjuntos de datos etiquetados. Cada instancia de entrenamiento incluye valores de entrada (variables independientes o características) y valores de salida (variable dependiente), en donde se identifican las relaciones existentes para así generar un modelo el cual permita obtener un resultado en función de los datos que se suministren a su entrada. El aprendizaje supervisado se puede usar para la clasificación y regresión de datos, siendo algunos de los algoritmos más comunes: XGBoost, redes neuronales artificiales (*Artificial Neural Networks, ANN*), árboles de decisión (*Decision Trees, DT*), máquinas de soporte vectorial (*Supporting Vector Machine, SVM*), Bosques aleatorios (*Random Forest, RF*) y k-vecinos más cercano (*K-Nearest Neighbor, KNN*) (Tian et al., 2022).

Por otra parte, el aprendizaje no supervisado se usa para manejar datos sin etiquetas, resolviendo varios problemas en el reconocimiento de patrones. Clasifica los datos de entrenamiento empleando estrategias geométricas que determinan la distancia entre ellos para así establecer a qué categoría pertenecen. Algunos de los algoritmos de aprendizaje automático no supervisados son: análisis de componentes principales (*Principal Component Analysis, PCA*), *K-means*, etc (Tian et al., 2022).

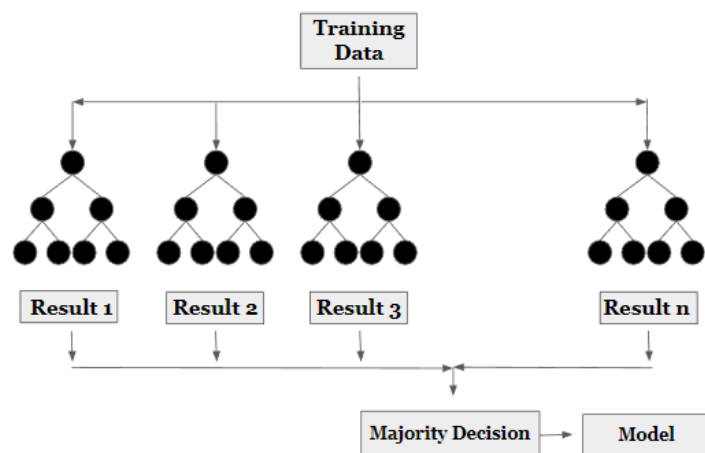
En el caso del aprendizaje reforzado, el algoritmo recibe una recompensa o penalización después de haber realizado una iteración matemática. De este modo su aprendizaje proviene de la retroalimentación recibida después de cada iteración, por lo que, mediante ensayo y error, aprenderá a tomar decisiones que maximicen la recompensa total, evitando aquellas que le otorgan una penalización (Singh et al., 2022).

Tanto la inteligencia artificial (IA) y el aprendizaje automático (ML) han ganado popularidad en varias industrias, universidades y grupos de investigación de todo el mundo. Esto debido a la aparición de nuevas tecnologías como sensores y servicios informáticos de alto rendimiento que permiten una mejor adquisición y almacenamiento de datos, lo cual mejora las capacidades predictivas de estos algoritmos (Belyadi y Haghighat, 2021, p. 2)

En el presente estudio, se empleó el aprendizaje supervisado para predecir el rendimiento tiempo espacio de metanol, obtenido a partir de la hidrogenación termocatalítica del CO₂. Para ello se emplearon los algoritmos detallados a continuación:

2.3.2 Random Forest (RF)

Random Forest es un algoritmo que construye múltiples árboles de decisión (estructuras jerárquicas de nodos que se utiliza para representar un conjunto de reglas de decisión) los cuales se combinan para obtener un modelo más preciso y estable. Este algoritmo mediante una extracción aleatoria del conjunto de datos original, genera n subconjuntos de características para el entrenamiento independiente de n árboles (Pal, 2016, p. 150). La predicción final del modelo, se calcula mediante el promedio de todas las respuestas o clases generadas por cada árbol (Figura 9) (Suenaga et al., 2023).

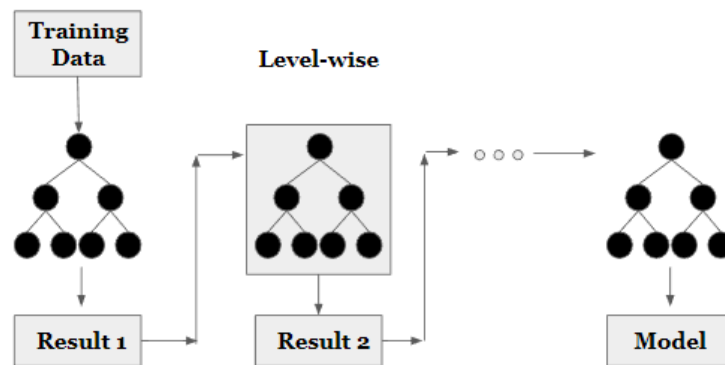


*Figura 9. Esquema de funcionamiento del algoritmo Random Forest (RF).
Fuente: (Suenaga et al., 2023).*

Una de las principales ventajas de los bosques aleatorios es su capacidad para modelar relaciones no lineales, manejar la multicolinealidad, reducir el sobreajuste del modelo y considerar variables tanto cualitativas como cuantitativas. Al construir varios árboles independientes, cada uno de ellos se enfoca en un subconjunto diferente de características, lo que ayuda a reducir su complejidad y a mejorar su precisión. Además, los bosques aleatorios también son menos propensos a sobreajuste, puesto que al combinar varios árboles se reduce la varianza (Pal, 2016, p. 150).

2.3.3 XGBoost (XGB)

XGBoost es un algoritmo de aprendizaje automático el cual genera modelos (árboles) preliminares que se usarán como base para el aprendizaje de los siguientes (Figura 10) (Brownlee, 2021, pp. 14-17). Cada uno de estos modelos se entrenan para corregir los errores cometidos por los anteriores, ajustando sus parámetros de manera eficiente para mejorar el rendimiento de la clasificación o regresión (Suenaga et al., 2023).



*Figura 10. Esquema de funcionamiento del algoritmo XGBoost.
Fuente: (Suenaga et al., 2023).*

XGBoost posee la capacidad de manejar datos con un gran número de características, puesto que automáticamente selecciona cuáles son las más importantes para la tarea de aprendizaje. Además, también tiene soporte para regularización y paralelización, lo que permite un entrenamiento más rápido con grandes conjuntos de datos. Otra característica importante es su capacidad para manejar datos faltantes en los datos de entrada y continuar con el entrenamiento del modelo sin problemas (Brownlee, 2021, pp. 14-17).

2.3.4 Support Vector Machines (SVMs)

El objetivo principal de SVMs es encontrar un hiperplano (función matemática), mediante la optimización de las distancias entre los puntos de datos más cercanos conocidos como vectores de soporte. En el caso de la clasificación el hiperplano permite distinguir entre distintos tipos de clases, mientras que, en el caso de la regresión encuentra una función que mejor se ajuste a los datos de entrenamiento y luego la utiliza para hacer predicciones sobre nuevos datos, para ello convierte problemas complejos de regresión no lineal en modelos lineales utilizando funciones matemáticas conocidas como Kernels (Seyedmohammadi et al., 2023).

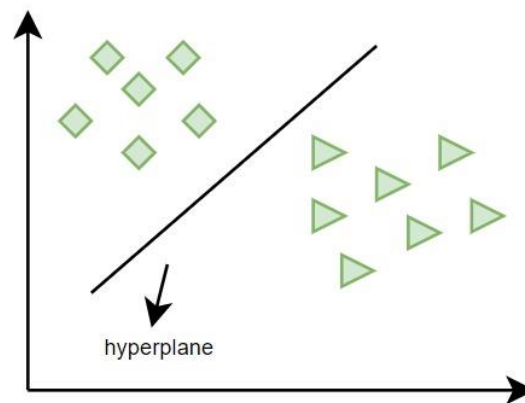


Figura 11. Esquema de funcionamiento del algoritmo Support Vector Machines. Elaboración propia.

Una de sus principales ventajas es su capacidad para manejar problemas de regresión o clasificación no lineal. Además, tienen una buena capacidad de generalización, lo que significa que son menos propensos al sobreajuste. Sin embargo, es importante tener en cuenta que SVMs pueden ser costosos en términos de tiempo de procesamiento y memoria, especialmente al tratar con grandes conjuntos de datos (Sayedmohammadi et al., 2023).

2.3.5 k-Nearest Neighbors (k-NN)

Es un algoritmo cuyo objetivo es encontrar los k puntos de datos más cercanos (conocidos como vecinos) a un nuevo punto de datos y determinar su valor con el promedio de los valores de sus K vecinos más cercanos (regresión), o su clase mediante el cálculo de su proximidad entre vecinos con la distancia euclidiana o Manhattan (clasificación) (Figura 12). El parámetro k es un hiperparámetro del algoritmo que se ajusta manualmente y determina el número de vecinos a considerar (Abubakar Mas'ud, 2022).

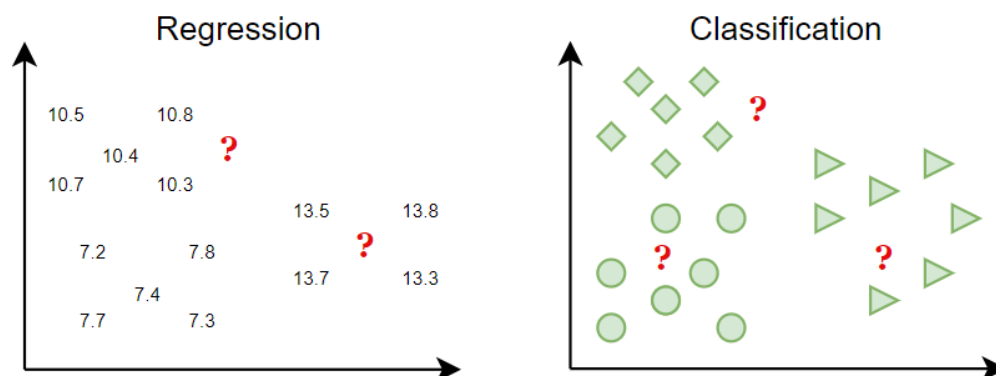


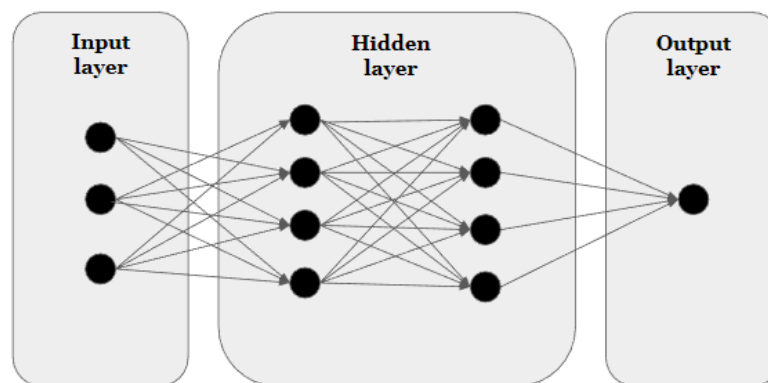
Figura 12. Esquema de funcionamiento del algoritmo k-Nearest Neighbors (k-NN).

Fuente: Elaboración propia.

Una de las principales ventajas de K-NN es su simplicidad y facilidad de entender. Además, es altamente escalable y puede manejar grandes conjuntos de datos sin una gran carga computacional. No obstante, una desventaja de k-NN es que el rendimiento del modelo puede ser afectado por la calidad y la distribución de los datos de entrenamiento. Además, también puede ser sensible a ruido y *outliers* en los datos (Abubakar Mas'ud, 2022).

2.3.6 Artificial Neural Networks (ANN)

Las Redes Neuronales (ANN) son un tipo de algoritmo de aprendizaje automático inspirado en el funcionamiento del cerebro humano. Se caracterizan por tener una estructura compuesta por capas de nodos interconectados, llamados neuronas, que procesan y transmiten información (Figura 13) (Suenaga et al., 2023). Mediante el ajuste de pesos y sesgos en cada una de las neuronas, aprende patrones y crea modelos capaces de ser generalizados con nuevos datos. Esto se logra mediante la retroalimentación (*feedback*) a través de un proceso iterativo de entrenamiento, en el cual se comparan los resultados obtenidos por la ANN con los resultados deseados y se ajustan los pesos y sesgos para minimizar la diferencia (Aggarwal, 2018, pp. 4-5).



*Figura 13. Esquema de funcionamiento del algoritmo Artificial Neural Networks (ANN).
Fuente: (Suenaga et al., 2023).*

Una de las principales ventajas de las ANN es su capacidad para manejar problemas complejos y su gran flexibilidad, ya que pueden adaptarse a una variedad de problemas y estructuras de datos. También son capaces de aprender patrones no lineales y de manejar datos con alta dimensionalidad (gran número de variables). Sin embargo, una de las principales desventajas de las ANN es su complejidad, lo que hace que sea difícil entender y explicar cómo funciona el modelo. Además, también requieren un gran número de datos de

entrenamiento y una gran cantidad de recursos computacionales, lo que puede ser un obstáculo para algunas aplicaciones (Aggarwal, 2018, pp. 4-5).

Capítulo III

3 Metodología

3.1 Selección de las variables del estudio

Para el desarrollo de esta actividad, se realizó una revisión exhaustiva de la literatura científica de dónde se seleccionaron las variables que permitieron comprender y evaluar el proceso de hidrogenación de CO_2 para la síntesis de CH_3OH , estas se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Variables seleccionas para la construcción de la base de datos.

Variable	Unidad	Descripción	Observaciones
Rendimiento tiempo espacial (<i>Space time yield, STY</i>)	$\text{g}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$	Es el caudal de metanol formado en la reacción por gramo de catalizador.	-Cuantitativa -Variable respuesta principal, dependiente
Rendimiento a CH_3OH ($Y_{\text{CH}_3\text{OH}}$)	[-], %	Es el caudal molar de CH_3OH producido por mol de CO_2 alimentado al reactor.	-Cuantitativa -Variable respuesta dependiente
Selectividad a CH_3OH ($S_{\text{CH}_3\text{OH}}$)	[-], %	Es el caudal molar de metanol formado por mol de CO_2 que ha reaccionado.	-Cuantitativa -Variable respuesta dependiente
Conversión de CO_2 (X_{CO_2})	[-], %	Es la cantidad de CO_2 que ha reaccionado por mol de CO_2 alimentado al reactor.	-Cuantitativa -Variable respuesta dependiente
Velocidad espacial horaria del gas (<i>Gaseous Hour Space Velocity, GHSV</i>)	$\text{cm}^3 \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$	Es el caudal volumétrico de alimentación ($\text{CO}_2 + \text{H}_2$) medido en condiciones estándar por gramo de catalizador.	-Cuantitativa -Variable independiente
Presión de reacción (P)	MPa	Es la presión absoluta que se alcanza en el lecho catalítico.	-Cuantitativa -Variable independiente

Temperatura de reacción (T)	K	Es el nivel térmico que alcanza el lecho catalítico.	-Cuantitativa -Variable independiente
Relación H_2/CO_2 (H/C)	[-]	Es el caudal molar de H_2 alimentado a l reactor por mol de CO_2 en la alimentación.	-Cuantitativa -Variable independiente
Composición de catalizador (wt%)	% en masa	Es el porcentaje en masa de los distintos elementos que componen el catalizador.	-Cuantitativa -Variable independiente
Soporte del catalizador	$g\ mol^{-1}$	Es el peso molecular del soporte.	-Cuantitativa -Variable independiente
Masa del catalizador (CM)	g	Es la cantidad en gramos de catalizador utilizado	-Cuantitativa -Variable independiente
Método de síntesis (PM)	[-]	Esta variable puede tener las siguientes categorías: • coprecipitación • deposición-precipitación • impregnación húmeda • Etc.	-Cualitativa -Variable usada exclusivamente en el análisis descriptivo.
Tiempo de calcinación (CD1)	h	Es el tiempo que demora el catalizador en alcanzar las condiciones de estabilidad estructural.	-Cuantitativa -Variable independiente
Temperatura de calcinación (TC1)	K	Es la temperatura que necesita el catalizador para alcanzar las condiciones de estabilidad estructural.	-Cualitativa -Variable independiente
Superficie específica del catalizador (SBET)	$m^2\ g_{cat}^{-1}$	Es la superficie que presenta el catalizador para la dispersión del metal/metales activos para la reacción.	-Cualitativa -Variable independiente

3.2 Construcción de la base de datos

La base datos fue construida en una hoja de cálculo de Excel. Para este proceso, se buscó información sobre las variables seleccionadas en la sección 3.1, a partir del año 2 001 hasta 2 023 en las plataformas *Science Direct*, *MDPI*, *ACS Publications*, *Scopus*, etc., empleando

búsquedas por palabra clave (CO_2 hydrogenation, methanol, catalysts, etc) y operadores booleanos como *AND* y *OR*.

La búsqueda de datos se realizó de manera imparcial, sin ningún juicio o sesgo inicial con respecto a su validez. Para aquellos datos que no se encontraron directamente en tablas o como texto, se usó el software de código abierto *WebPlotDigitizer* el cual permitió extraer datos a partir de gráficas.

En los artículos donde las variables cuantitativas presentaron unidades distintas a las seleccionadas en la sección 3.1, se efectuó las conversiones correspondientes. Asimismo, en los casos donde las variables STY , $GHSV$ y Y_{CH_3OH} no fueron reportadas, pero se contaba con la información necesaria para su determinación, se usó las ecuaciones 13, 14 y 15 para su respectivo cálculo. En última instancia, se descartaron los artículos cuya información fue insuficiente para la determinación o transformación de dichas variables.

$$STY = \frac{GHSV \left(\frac{X_{CO_2}}{100} \right) \left(\frac{S_{CH_3OH}}{100} \right)}{22400 m_{cat} \left(1 + \frac{H_2}{CO_2} \right)} \quad (13)$$

$$GHSV = \frac{\dot{V}}{m_{cat}} \quad (14)$$

$$Y_{CH_3OH} = X_{CO_2} S_{CH_3OH} \quad (15)$$

Donde, m_{cat} es la masa de catalizador en g, $\dot{V}$ es el flujo de entrada de gas en $cm^3 h^{-1}$.

3.3 Preprocesamiento de la base de datos

- *Conversión de la Base de datos a un DataFrame*

Para almacenar y manipular la base de datos de *Excel* con el lenguaje de programación *Python*, se la convirtió en un *DataFrame*, es decir, una estructura bidimensional que guarda distintos tipos de datos (caracteres, enteros, valores de punto flotante, factores, etc.), esto se realizó en un cuaderno de *Google Colab*. Dicho procedimiento se detalla a continuación:

- *Importación de bibliotecas*

Se importó las bibliotecas necesarias las cuales proporcionaron las herramientas para el desarrollo de este estudio (Tabla 3).

Tabla 3. Bibliotecas empleadas en este estudio.

Biblioteca	Funcionalidad
Pandas	Manipulación de datos y análisis de datos
Numpy	Cálculos numéricos
Matplotlib	Visualización de datos
Seaborn	Visualización de datos
Sklearn	Aprendizaje automático y minería de datos
Xgboost	Algoritmo de aprendizaje automático para regresión y clasificación
Scipy	Cálculos científicos y estadísticos
feature_engine	Manipulación de características
Shap	Interpretación de algoritmos
google.colab	Acceso a Google Colaboratory
Math	Funciones matemáticas estándar de Python

- *Lectura de archivo*

Se utilizó el método *read_excel* de la biblioteca *pandas* para leer el archivo de *Excel* que contiene la base de datos y se almacenó como un objeto *DataFrame* llamado *raw_data*. Luego, se renombraron sus columnas utilizando las abreviaturas descritas en la sección 3.1 mediante el método *rename* de *pandas*.

- *Creación de varios DataFrame para preprocesamiento de datos*

Se crearon tres *DataFrame*: *composition*, *elements* y *reaction_data*. Para el primero, se extrajeron las columnas con la información correspondiente a la composición del catalizador (elementos y soportes) de *raw_data* mediante el método *loc* de *pandas*. Luego, las columnas del *DataFrame composition* fueron agrupadas por cada elemento químico mediante *groupby* y *sum*.

En el segundo caso (*DataFrame elements*), se obtuvo una columna para cada elemento y soporte con sus respectivos valores. Para ello, se realizó el pivote de las filas del *DataFrame composition* para convertirlas en columnas individuales, utilizando la función *pivot()*. Luego, se creó una lista llamada *list_elements* que contiene todas las columnas pivotadas, y se usó

la función *concat()* para concatenarlas a todas en un solo *DataFrame* denominado *elements* para posteriormente aplicar *groupby* y *sum*.

En el tercer caso (*DataFrame* *reaction_data*), se extrajeron las variables CT1, CD1, Pm, SBET, H/C, GHSV, CM, P, T, X_{CO_2} , S_{CH_3OH} , Y_{CH_3OH} y STY de *raw_data*.

Finalmente, se concatenaron los *DataFrame* *elements* y *DataFrame* *reaction_data* en un solo *DataFrame* llamado *df*, para su posterior tratamiento de datos.

3.3.1 Tratamiento de datos faltantes del *DataFrame* *df*

Donde no se reportó una o más de las variables descritas en la sección 3.1 y tampoco se encontró los datos suficientes para su determinación mediante las ecuaciones presentadas en la sección 3.2, se efectuaron los siguientes procedimientos:

1. Cuantificación de datos faltantes

Para determinar la cantidad de valores nulos existentes en cada columna del *DataFrame* *df* se empleó el método *isnull()* para identificarlos y luego el método *sum()* para contarlos.

2. Imputación de datos faltantes con el promedio para variables cuantitativas

Para las columnas con variables cuantitativas del *DataFrame* *df* que poseen datos nulos, se procedió a imputarlos mediante el cálculo de su promedio. Para ello, se utilizó el método *mean()* que calcula el promedio de la columna y en conjunto con *fillna()*, el cual recibe como argumento el valor que se usará para reemplazar los valores faltantes. Finalmente, se corroboró la imputación mediante el comando *info()* que indica la cantidad de valores no nulos presentes en cada variable.

3.3.2 Determinación de la cardinalidad de las variables categóricas

A partir de la revisión de los métodos de síntesis de catalizadores descritos en los 160 artículos revisados, se encontró una extensa variedad de ellos, por lo que se agruparon en 13 categorías en función del análisis del procedimiento empleado. Aquellos métodos de preparación con una frecuencia inferior a 50 se incluyeron en la categoría "otros".

3.3.3 Identificación de relaciones lineales entre las variables independientes y la variable respuesta

Se realizó un análisis de correlación entre las variables CM, GHSV, H_2/CO_2 , P, S_{CH_3OH} , STY, T, X_{CO_2} , Y_{CH_3OH} , utilizando el coeficiente de correlación de Pearson para determinar relaciones lineales entre ellas.

De esta manera se seleccionó y eliminó las variables que podían ser reemplazadas por otras para reducir el conjunto de características sin perder información clave. Al realizar este procedimiento se evita la colinealidad entre las variables, es decir, se previene la redundancia de información, aumento de la varianza y la interpretación errónea de variables en los algoritmos de Machine Learning.

3.3.4 Distribución estadística de las variables independientes

Se representó la frecuencia de los datos correspondientes a las variables cuantitativas mediante histogramas. Al evaluar su distribución se encontró que dichas variables a excepción de la temperatura de reacción no poseen una distribución normal. Por ello, se aplicaron las siguientes transformaciones numéricas: logarítmica, inversa, Box-Cox, Yeo-Johnson, potencia, raíz cuadrada y raíz cúbica. Luego, se volvió a elaborar los histogramas, con el propósito de observar si alguna de estas transformaciones permite obtener una distribución próxima a una gaussiana. Esto es necesario puesto que los algoritmos de Machine Learning trabajan bajo el supuesto que los datos que procesan poseen una distribución normal.

3.3.5 Identificación y eliminación de datos atípicos

Los intervalos que afectaron la distribución normal en los histogramas obtenidos sin aplicar transformación numérica de la sección 3.3.4 se consideraron atípicos y se eliminaron a través dos enfoques: ingenieril y estadístico.

En el primero, se eliminaron los intervalos de las variables de acuerdo al siguiente criterio:

- $P > 10 \text{ MPa}$,
- $X_{CO_2} > 40\%$,
- $S_{CH_3OH} > 20\%$,
- $STY > 1000 \text{ g}_{CH_3OH} \text{ g}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$

En el segundo enfoque, se utilizó la regla de proximidad del rango intercuartílico para encontrar los límites de distribución superior e inferior y eliminar los datos fuera de ellos.

Posteriormente, con los datos obtenidos mediante ambos enfoques, se aplicaron las transformaciones de raíz cuadrada y cúbica a sus respectivas variables. Luego, se seleccionó el conjunto de datos entre el criterio ingenieril o estadístico mediante la evaluación de los histogramas de los Anexos B y C. Para ello, se aplicó un sistema de ponderación cuya escala va del 1 al 5, siendo 5 el mejor (más parecido a una distribución normal) y 1 el peor (menos parecido a una distribución normal). Finalmente, con el criterio seleccionado se elaboró el *df_final* utilizando las variables (con o sin transformación) que mejor se ajustaron a una distribución gaussiana.

3.3.6 División de la base de datos en dos subsets: entrenamiento y prueba

Se definió a la columna STY del *df_final* como la variable dependiente y a las variables independientes como 'X' que incluyeron las columnas restantes del conjunto de datos a excepción de las variables que fueron excluidas según lo expuesto en la sección 3.3.3.

Posteriormente, se dividieron los datos en dos conjuntos: entrenamiento (70%) y prueba (30%). Para ello, se especificó el tamaño del conjunto de prueba usando el argumento *test_size*. Luego, se estableció la semilla para la generación de números aleatorios con *random_state*, lo cual garantizó que en cada ejecución del código se obtenga el mismo resultado. Finalmente, con *shuffle* al establecer *true*, se ordenó mezclar aleatoriamente los datos antes de dividirlos.

El conjunto de entrenamiento se utilizó para entrenar a los algoritmos que se mostrarán en la sección 3.4, mientras que, el conjunto de prueba se utilizó para evaluar su capacidad de generalización.

3.3.7 Escalado de variables con normalización o minmax scaling

Debido a que las variables pertenecientes al *df_final*, construido en la sección 3.3.5, contienen diferentes magnitudes, se realizó el escalado solo a sus variables independientes con el propósito de evitar la sobrerrepresentación que surge cuando existen variables con magnitudes mucho mayores a otras lo que afecta la precisión de los algoritmos.

Para este proceso se consideró los siguientes métodos de la biblioteca *sklearn*:

- *MinMaxScaler*
- *StandardScaler*

El primero fue descartado porque transforma al valor máximo como uno y al valor mínimo como cero, existiendo la posibilidad que se pierda información clave en las variables que poseen valores pequeños, debido a que pueden ser transformados a cero reduciendo así su contribución en el algoritmo.

En el segundo método, los datos se normalizan de manera que tengan una media cero y una desviación estándar de uno, evitando que exista pérdida de información, por lo que se consideró como el más adecuado para realizar el escalado.

Para su ejecución, se creó la instancia *StandardScaler* (), luego se utilizó el método *fit_transform* () para ajustar y transformar los datos de entrenamiento y finalmente se transformó los datos de prueba usando el método *transform* ().

3.4 Evaluación de los diferentes algoritmos de Machine Learning

Se trabajó con los siguientes algoritmos:

- Supporting Vector Machines
- Random Forest
- k-Nearest Neighbors
- XGBoost
- Artificial Neural Networks (*Multilayer perceptron MLP*)

La evaluación de sus capacidades de generalización predictiva, se realizó utilizando la biblioteca *sklearn.metrics* con la cual se calculó, empleando los datos del conjunto de prueba, las métricas que se definen a continuación (Olofintuyi et al., 2023):

- Error cuadrático medio (*mean square error*, MSE): estima la desviación total entre los valores reales y los valores predichos.
- Raíz del error cuadrático medio (*root mean square error*, RMSE): se calcula mediante el promedio arraigado del error cuadrático medio y el promedio del error cuadrático.
- Error absoluto medio (*mean absolute error*, MAE): se obtiene mediante el promedio del error absoluto.

Las ecuaciones de estas métricas son las siguientes:

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Y_i - YP_i| \quad (16)$$

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - YP_i)^2 \quad (17)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - YP_i)^2} \quad (18)$$

Donde Y_i es el valor real, YP_i es el valor predicho y n es el número de muestras.

Adicionalmente, para los algoritmos XGBoost y Random Forest, se determinó el número óptimo de estimadores (árboles) evaluando el desempeño de los dos algoritmos con diferentes números de árboles. Para ello, primero se creó una lista de valores del 1 hasta 100, con aumentos de 5 en 5. Luego, se creó dos listas llamadas *scores_xgb* y *scores_rf* para almacenar los puntajes de cada algoritmo. Posteriormente, se realizó un bucle *for* que itera a través de la lista de números creada anteriormente. En cada iteración, se ajustó el algoritmo con su nuevo número de árboles, ajustando los datos de entrenamiento (X_{train_t} y y_{train}) y evaluando su desempeño (*score*) con los datos de prueba (X_{test_t} y y_{test}). Finalmente, se graficó la relación entre el número de árboles y los puntajes obtenidos, utilizando la biblioteca *matplotlib*. Las gráficas se utilizaron para identificar el número óptimo de árboles que maximizó el desempeño de cada algoritmo.

3.5 Ajuste de hiperparámetros

Con el propósito de mejorar las métricas (MSE, RMSE y MAE) obtenidas en la sección anterior, se usó *RandomizedSearchCV* para encontrar los mejores hiperparámetros en cada uno de los 5 algoritmos. Para cada uno de ellos se definió un diccionario con los hiperparámetros a ajustar junto con sus posibles valores. Posteriormente, con los datos de entrenamiento y prueba se creó un objeto *RandomizedSearchCV* y se ajustó cada algoritmo con los datos de entrenamiento y los hiperparámetros. Finalmente, se evaluó su rendimiento comparando las métricas obtenidas con las de la sección 3.4.

3.6 Validación cruzada de los distintos algoritmos

Se evaluó el desempeño de los 3 mejores algoritmos a través de una validación cruzada usando *k- cross-validation*. Para ello, mediante la función *cross_val_score()* de la librería

scikit-learn se dividió los datos en $k=5$ partes iguales. Con $k-1$ de estas partes, se entrenó el algoritmo y con la parte restante se evaluó su desempeño. Este proceso se repitió 5 veces, de manera que cada subconjunto se utilizó como conjunto de prueba exactamente una vez. Los resultados obtenidos de las diferentes evaluaciones se promediaron para obtener una estimación más precisa.

Adicionalmente, se representó la distribución de los puntajes de validación cruzada para cada algoritmo mediante diagramas de caja y bigotes con la biblioteca *seaborn*. Con ello, se determinó los dos mejores algoritmos haciendo énfasis aquellos que tengan un mayor valor en el coeficiente de validación cruzada.

3.7 Interpretación del algoritmo

Para comprender cómo los mejores algoritmos realizaron su predicción del STY (transformado con raíz cúbica), se usó el explicador agnóstico *SHAP TreeExplainer*, el cual calcula sus valores *SHAP* (*SHapley Additive exPlanations*), que son las contribuciones individuales de las características del conjunto de datos a la predicción. Estos valores se utilizaron para elaborar un gráfico de resumen con *summary_plot*, el cual permitió visualizar la importancia relativa de las variables al ubicar a la más importantes en las primeras posiciones del gráfico. Además, permitió observar cómo los valores altos (color rojo) y bajos (color azul) de cada variable afectan (tendencia a la izquierda) o favorecen (tendencia a la derecha) al STY.

Capítulo IV

4 Resultados y discusión

4.1 Análisis descriptivo

4.1.1 Base de datos

4.1.1.1 Composición elemental de los catalizadores

Se construyó una base de datos (S1) recopilando un total de 3011 puntos experimentales mediante la revisión exhaustiva de 160 artículos. Dentro de la composición química de los catalizadores se encontró que 1 889 puntos contienen cobre (Cu), 1 504 zinc (Zn), 800 indio

(In), 342 paladio (Pd). Mientras que, en menor cantidad se encontraron cationes activos como zirconio (Zr), galio (Ga), oro (Au), plata (Ag), platino (Pt), ente otros (Figura 14).

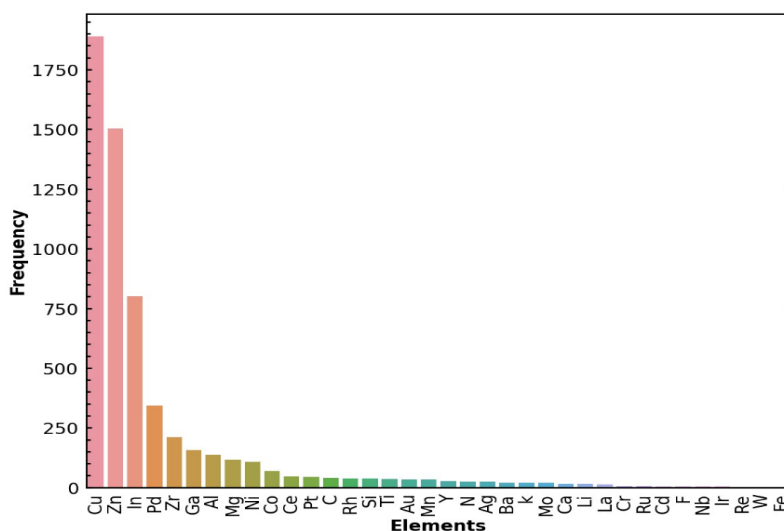


Figura 14. Composición química de los catalizadores encontrados en la literatura.

4.1.1.2 Soportes de los catalizadores

Con respecto a los soportes de los distintos catalizadores de la base de datos, existieron 962 puntos que contenían óxido de zirconio (ZrO_2), 465 alúmina (Al_2O_3), 433 óxido de indio (In_2O_3) el cual junto a 417 de óxido de zinc (ZnO) fueron considerados como soporte y catión activo en distintos catalizadores tales como Cu/ZnO , In_2O_3 , $\text{Ni/In}_2\text{O}_3$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, etc. Otros soportes con presencia significativa fueron el óxido de cerio (CeO_2), óxido de titanio (TiO_2) y sílice (SiO_2) (Figura 15).

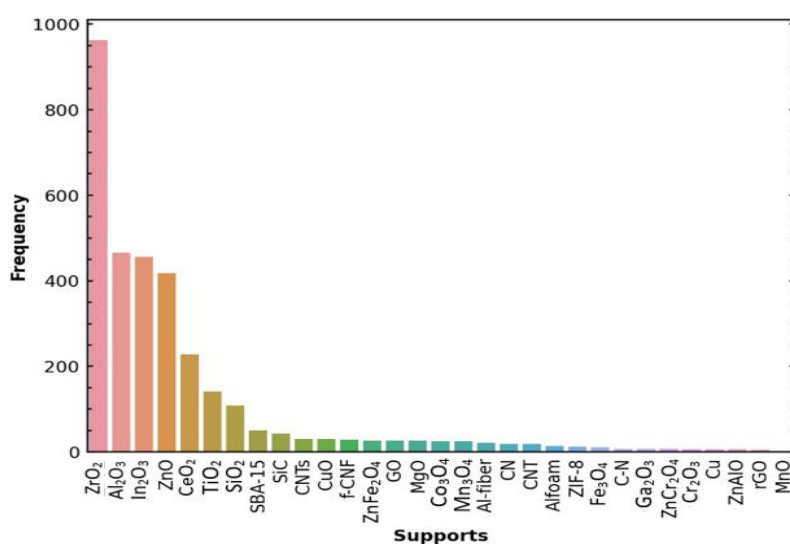


Figura 15. Soportes encontrados en la literatura de los distintos catalizadores.

4.1.1.3 Métodos de síntesis

Los métodos de síntesis de los catalizadores se agruparon en 13 categorías mostradas en la Figura 16. Los métodos de síntesis más utilizados fueron: coprecipitación (*co-precipitation method*) (28.5%) e impregnación húmeda incipiente (*incipient-wetness impregnation method*) (18.6%). Otros métodos destacados involucran impregnación húmeda (*wetness-impregnation method*) (9.1%), deposición-precipitación (*deposition-precipitation method*) (7.5%) y la categoría 'otros' (*others*) (8.7%) que incluyeron diversos métodos de síntesis descritos en la literatura.

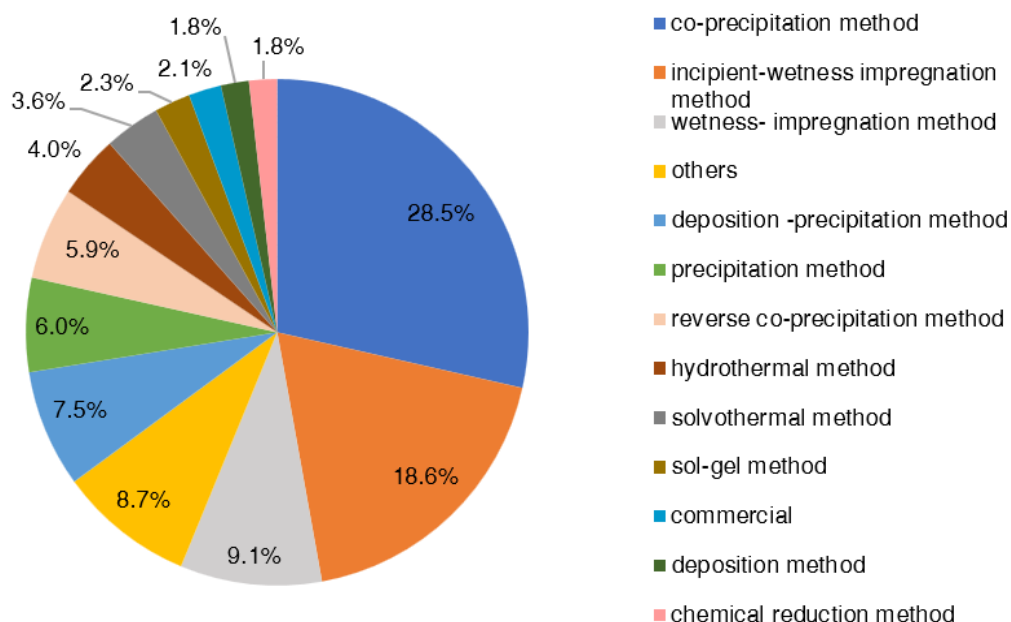


Figura 16. Distribución de los métodos de síntesis de catalizadores encontrados en la literatura.

4.1.2 Relación entre el STY y el porcentaje en peso de los principales elementos de los catalizadores

Con los elementos más representativos (Cu, Zn e In) de la base de datos identificados en la Figura 14, se elaboró diagramas de dispersión para observar el comportamiento del STY cuando varía el porcentaje en peso de los principales elementos en sus respectivos catalizadores (Figura 17).

El porcentaje en peso de los elementos Cu, Zn e In por sí solo no mantuvieron una relación directa con el STY, puesto que para un mismo porcentaje en peso se obtuvieron distintos valores de esta variable (Figura 17). Esto se debe a que dichos elementos se encuentran presentes en una gran variedad de catalizadores provocando distintos comportamientos

respecto a la interacción de estos metales con los demás componentes del catalizador, además de haber sido evaluados con diferentes condiciones de reacción (presión, temperatura, etc.).

Si bien dentro de un catalizador el metal proporciona los sitios activos para que la reacción de síntesis de metanol ocurra en su superficie, numerosos estudios han reportado que otros centros activos pueden generarse a partir de la interacción metal - soporte, mejorando el rendimiento catalítico a metanol y aún más cuando se introducen promotores como Au, Pt, Pd, y Ag en ciertas proporciones y bajo condiciones específicas (Arena et al., 2007).

En el estudio realizado por T. Shi et al. (2022) se demostró que al introducir Pt sobre In_2O_3 este se dispersa eficientemente, lo cual junto a las vacancias de oxígeno favorecen la formación de estructuras interfaciales (Pt-O-In) sobre el catalizador, ejerciendo un efecto sinérgico en la activación de CO_2 y la hidrogenación de especies intermedias, mejorando significativamente la tasa de formación de metanol.

Asimismo, Arena et al. (2007) demostraron el efecto sinérgico entre las interfaces metal-soporte usando un catalizador de Cu-ZnO/ZrO₂, donde la mejora se relacionó con la capacidad de ZrO₂ y ZnO para incrementar la afinidad del CO_2 y la disponibilidad superficial para generar precursores del metanol.

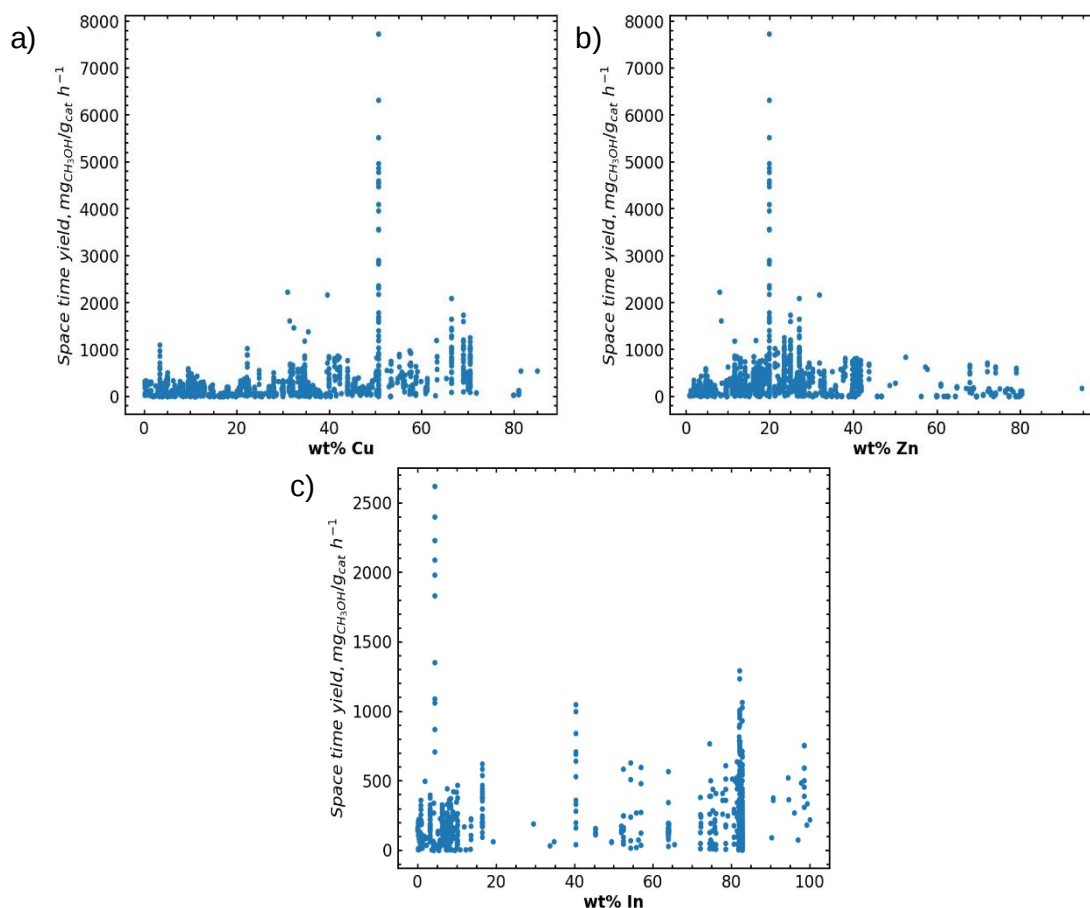


Figura 17. Relación entre el STY y el porcentaje en masa de Cu (a), Zn (b) e In (c).

4.1.3 Condiciones de síntesis no incluidas dentro de la base de datos

Es importante destacar que se hizo un gran esfuerzo para incluir diversas condiciones operativas y de síntesis de catalizadores en el conjunto de datos, lo que aumenta su confiabilidad. Sin embargo, es posible que el conjunto de datos no sea completamente representativo y esto podría afectar la capacidad de generalización de los algoritmos a otras condiciones operativas, puesto que no se incluyeron ciertas variables involucradas en las condiciones de síntesis de los catalizadores tales como la temperatura de reducción y la concentración de los precursores, debido a que un gran número de artículos no presenta la información correspondiente a las variables antes mencionadas. Por ello, estas variables fueron descartadas puesto que, a pesar de ser influyentes en el proceso de síntesis de metanol, si se incluyeran se tendría una baja cantidad de datos disponibles, lo cual podría introducir sesgos al realizar futuras imputaciones.

En el estudio realizado por Díez-Ramírez et al. (2017), se evidenció que la temperatura de reducción del catalizador influye sobre la conversión y selectividad en el proceso de

hidrogenación del CO_2 a metanol. Para ello, utilizaron varios catalizadores de Cu/ZnO con la misma composición química y condiciones de operación, variando únicamente su temperatura de reducción. Los resultados mostraron que las conversiones y selectividades de los catalizadores variaban en función de su temperatura de reducción, por ejemplo, el catalizador reducido a 673 K obtuvo una conversión de CO_2 y selectividad a metanol de 0.91% y 17.52% respectivamente, mientras que, a 473 K alcanzó 3.6% y 5.84% respectivamente. Los autores atribuyen dicho comportamiento a la reducción del CuO del catalizador a Cu^0 y la formación de la aleación CuZn, consecuencia de incrementos graduales en la temperatura de reducción, los cuales influyen en la síntesis de metanol.

Adicionalmente, Z. Shi et al. (2019) demostró que el catalizador CuO- In_2O_3 , tras la reducción a 350 °C, forma la aleación $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$, la cual modula la estructura electrónica del Cu y mejora la fuerza de adsorción de H_2 . Además, la interfaz $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ - In_2O_3 generada, mejora la fuerza de adsorción de CO_2 y actúa como sitio catalítico. Debido a estos factores, se demuestra que la temperatura de reducción modifica los estados de oxidación de los componentes del catalizador afectando su selectividad y STY.

Asimismo, en la investigación realizada por Y. Shi et al. (2023) se demostró que la concentración de los precursores en la síntesis de catalizadores también influye en su actividad catalítica. Para esto, evaluaron la actividad catalítica de nanotubos huecos de In_2O_3 preparados con diferentes concentraciones molares de NaOAc (0.2, 0.4, 0.5, 0.65 y 1) bajo las mismas condiciones de reacción. Con ello se observó que al aumentar la concentración de NaOAc de 0.2 a 0.5 M, la conversión de CO_2 también aumenta, alcanzando su máximo de 21% a 450 °C con 0.5 M de NaOAc, mientras que, en concentraciones de 0.65 y 1 M de NaOAc la conversión disminuyó a 450 °C.

4.1.4 Condiciones de reacción

Entre los parámetros de operación que se consideraron en este trabajo para la reacción de hidrogenación de CO_2 se encuentran GHSV, temperatura, presión y relación H_2/CO_2 .

4.1.4.1 GHSV

De la base de datos, se observó que el rango de GHSV oscila entre 100 y 200 000 $\text{cm}^3 \text{h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, cuya mediana es de 10 800 $\text{cm}^3 \text{h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. La mayor cantidad de datos (79.67%) se centran en un rango entre 100 y 22 000 $\text{cm}^3 \text{h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ (Figura 18), estos valores se concentraron en conversiones menores a 20% y selectividad a metanol mayor a 20%.

Valores de GHSV que son menores a 500 y superiores a 30 000 $\text{cm}^3 \text{h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ se encontraron en menor cantidad. Aquellos casos donde se observaron valores de GHSV bajos, pero con altos valores de conversión de CO_2 y selectividades a metanol, se debieron a condiciones no habituales de reacción.

Por ejemplo, en el estudio Gaikwad et al. (2016), se evidenció que al utilizar un catalizador de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ a 553 K y relación H_2/CO_2 de 3, existió una tendencia decreciente en la conversión de CO_2 conforme aumentó el valor de GHSV de 650 a 100 000 h^{-1} . A 44.2 MPa y GHSV de 650 h^{-1} , obtuvieron una conversión cercana a 90% y selectividad a metanol de 87.6%, mientras que, a GHSV de 100 000 h^{-1} , disminuyeron a 31.8% y 57.2% respectivamente. La caída significativa en la conversión de CO_2 podría deberse a la formación de una sola fase densa entre los reactivos y productos bajo tales condiciones de reacción. Esto conlleva a una limitación en la transferencia de masa a GHSV más altos por la baja difusión de los reactivos y productos a través del cuerpo del catalizador. Cabe destacar que el principal subproducto fue CO, el cual aumentó progresivamente su selectividad con el incremento del GHSV.

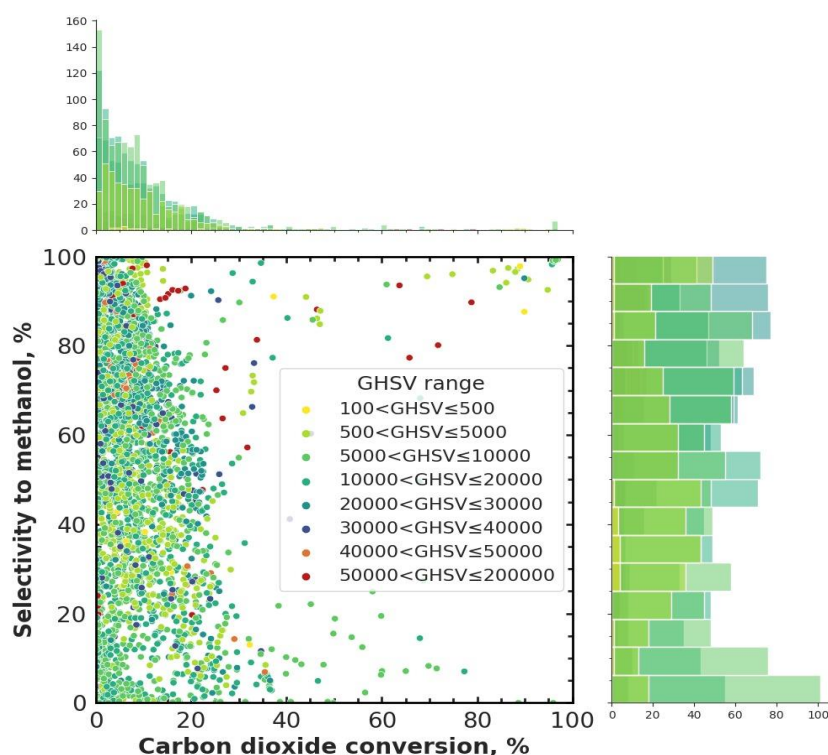


Figura 18. Selectividad a metanol vs conversión de CO_2 por rangos de GHSV.

La relación entre el GHSV y la conversión de CO_2 es estrecha. Cuando se reduce la cantidad de alimentación, el metanol producido se acumula en exceso en la superficie del

catalizador. Esto ocasiona que el tiempo de contacto entre los reactantes, el metanol generado y sitios activos aumente, propiciando la síntesis de productos no deseados, lo que a su vez aumenta la conversión de CO_2 . Por el contrario, cuando se utilizan GHSV altos, el metanol producido puede desorberse con facilidad en la fase gaseosa sin transformarse en productos no deseados. Esto aumenta la selectividad a metanol y disminuye la conversión de CO_2 (Suvana et al., 2022).

Esta influencia del GHSV sobre la conversión y selectividad a metanol se vio reflejado en el estudio realizado por Z. Han et al. (2021), donde el aumento del GHSV de 24 000 a 54 000 $\text{cm}^3 \text{h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ para un catalizador de $\text{Pt}/\text{In}_2\text{O}_3$ con 0.58 wt. % de Pt, a 573 K y 4 MPa, produjo un aumento progresivo de la selectividad a metanol y el STY, mientras que, la conversión del CO_2 disminuyó a medida que incrementó el GHSV.

Un caso similar se observó en el trabajo de Z. Liang et al. (2017), donde se evaluó un catalizador de Cu-Zn/Al foam variando el GHSV de 5 000 a 20 000 $\text{cm}^3 \text{h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ a 3 MPa, 523 K y relación H_2/CO_2 igual a 3. En este caso, a medida que aumenta el GHSV, la conversión disminuyó de 15.1 a 9.9% y la selectividad aumentó de 46.2 a 82.7%. Asimismo, Chen et al. (2019) evidenció que para un catalizador de CuO-ZnO-ZrO₂ calcinado a 673 K y probado a 513 K, 3 MPa y relación H_2/CO_2 igual a 3, conforme aumentó el GHSV desde un valor cercano a 2 000 hasta 6 000 $\text{mL g}^{-1} \text{h}^{-1}$, la conversión del CO_2 disminuyó progresivamente, mientras que la selectividad aumentó. Esto se debió a que velocidades de alimentación elevadas disminuyen el tiempo de contacto de los reactivos con los sitios activos del catalizador, pero favorece la selectividad puesto que la tasa de formación de la reacción RWGS (ecuación 9) es menor que la de síntesis de metanol (ecuación 8).

4.1.4.2 Presión

Los valores de presión registrados en la base de datos van desde la presión atmosférica hasta 44 MPa. Las presiones más utilizadas se encontraron en un rango entre 2 y 5 MPa, mismas que se ubicaron principalmente en valores de conversión de CO_2 menores a 20% y selectividades a metanol mayores a 20% (Figura 19). Para presiones mayores a 5 MPa, se observó que la selectividad se ve favorecida, puesto que aumentó excepto en unos pocos casos y la conversión varía de valores mayores a 10% hasta cercanos a 100%.

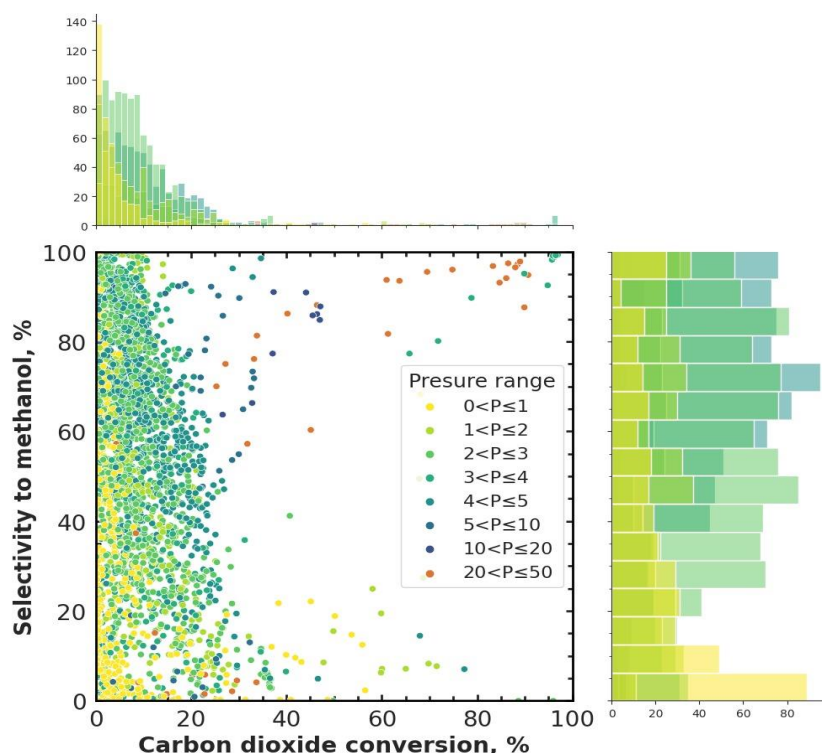


Figura 19. Selectividad a metanol vs conversión de CO₂ por rangos de presión.

En la reacción de hidrogenación del CO₂ (ecuación 8), se evidenció una disminución en el número de moles de los productos, esto indica de manera implícita una reducción en el volumen del sistema. Para favorecer la reacción deberá existir un aumento de la presión. Esto concuerda con el principio de Le Châtelier el cual establece que, si una variable (presión, temperatura o la concentración de un componente) altera el estado de equilibrio de un sistema, este cambiará su posición de equilibrio para contrarrestar esta perturbación (Brown et al., 2015, p. 651). En este caso, el aumento de la presión desplazará el equilibrio de la reacción hacia la derecha, es decir favorecerá la producción de metanol.

Esto se corrobora en el estudio realizado por Gaikwad et al. (2016) quienes probaron un catalizador comercial de Cu/ZnO/Al₂O₃ a una temperatura de reacción de 553 K y GHSV de 1000 h⁻¹, encontrando que la conversión de CO₂ y selectividad a metanol es más alta a medida que se emplea una presión más alta (de 4.6 a 44.2 MPa) en un rango de temperatura de 493 a 573, lo cual confirmó el efecto positivo de la presión sobre el rendimiento catalítico del proceso.

Otro caso similar que evidencia la influencia de la presión sobre la conversión y selectividad a metanol lo muestra Z. Liang et al. (2017). Para ello, el catalizador de Cu-Zn/Al *foam* fue probado a 523 K, GHSV de 10 000 cm³ h⁻¹ g_{cat}⁻¹ y relación H₂/CO₂ de 73/24. Al variar la

presión de 2 a 5 MPa, aumentó el rendimiento de metanol, de igual manera tanto la conversión como la selectividad aumentaron de 12.1 a 19.7 % y de 45.4 a 77.9% respectivamente. Esto evidencia que el equilibrio se desplazó hacia donde existe contracción del volumen, es decir, la síntesis de metanol (ecuación 8 y 10).

Marcos et al. (2022) encontraron que en catalizadores de Cu-ZnO-ZrO₂, conforme incrementa la presión de 1 a 4 MPa tanto la conversión de CO₂, selectividad a metanol y STY aumentan, debido a que, a mayores presiones hay una mejor adsorción del H₂ y CO₂ sobre la superficie del catalizador, por lo que dichas variables se vieron favorecidas.

4.1.4.3 Temperatura

La Figura 20 revela que los valores de temperatura de operación mayormente se encuentran entre 450 K y 600 K. Estos valores se concentran en conversiones menores a 20% y selectividades mayores a 20%. Además, para las temperaturas menores a 450 K y superiores a 600 K, el número de datos es reducido. Para este último caso, una de las razones por las que no se trabaja a altas temperaturas es el favorecimiento de la reacción RWGS, cuyos subproductos afectan a los catalizadores y la selectividad a metanol.

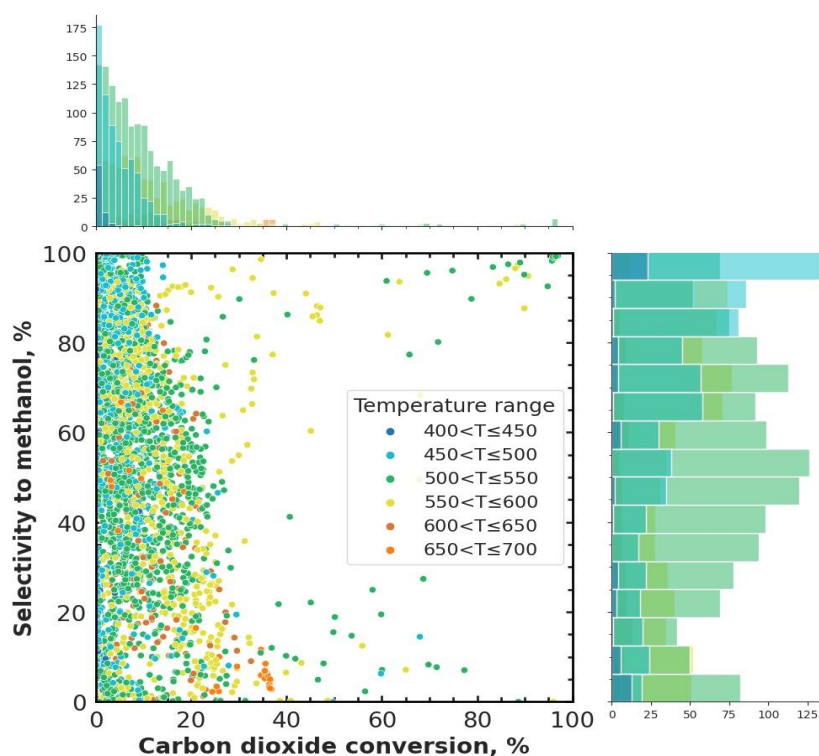


Figura 20. Selectividad a metanol vs conversión CO₂ por rangos de temperatura.

Los valores de temperatura mínimos y máximos encontrados en la base de datos fueron de 413 K y 723 K respectivamente, mientras que, un 36.41% del total de datos se encontraron en un rango de 513 K a 523 K. Este rango de temperatura se considera adecuado para la reacción de hidrogenación del CO_2 (ecuación 8), puesto que según Zhong et al. (2020), una temperatura superior a 513 K favorece la activación del CO_2 y la formación de metanol, por lo que temperaturas cercanas a esta son comúnmente usadas dentro de este proceso. Además, en catalizadores que muestran una alta actividad y selectividad a metanol como aquellos convencionales basados en Cu, trabajan generalmente con temperaturas entre 493 K y 523 K (Numpilai et al., 2021).

Hay que entender la naturaleza del proceso como tres reacciones simultáneas donde el control de la temperatura es un factor clave, puesto que las reacciones de hidrogenación de CO_2 (ecuación 8 y 10) son de carácter exotérmico, por ello, la conversión de equilibrio del CO_2 es favorecido a bajas temperaturas. Por otra parte, la reacción RWGS (ecuación 9) es endotérmica, siendo favorecida a temperaturas elevadas (Gaikwad et al., 2016). Esto conlleva a que se genere un efecto opuesto entre dichas reacciones, por lo que es necesario encontrar las temperaturas que permitan obtener mejores resultados en la producción de metanol, evitando en lo posible la generación de los subproductos (CO y H_2O) de la reacción RWGS. La generación de agua implica un mayor consumo de hidrógeno y reduce la producción de metanol (Jadhav et al., 2014). Además, puede provocar la desactivación en catalizadores basados en Cu/ZnO, puesto que acelera la cristalización de estos componentes (J. Wu et al., 2001).

Debido a la elevada estabilidad del CO_2 , es necesario tener buenas condiciones de reacción, catalizadores efectivos y un aporte energético externo para lograr su activación (Song, 2006). Este último conlleva a usar altas temperaturas debido a que se debe suministrar calor al tratarse de un proceso termocatalítico (Alper y Orhan, 2017). Por ello, la presencia de un catalizador permitirá reducir la energía de activación, requiriendo un menor aporte energético (por medio de calor) y por ende menores temperaturas para la producción de metanol. De este modo, las moléculas superarán más fácilmente la barrera de energía de activación haciendo que la velocidad de reacción incremente. Además, los catalizadores ayudan a controlar la selectividad y aumenta el rendimiento (Marchetti, 2021, p. 1). Esto es beneficioso, puesto que menores temperaturas son desfavorables para que la reacción endotérmica RWGS se produzca (Y.-N. Yang et al., 2022).

Sin embargo, existen catalizadores que muestran buenos resultados al trabajar con temperaturas superiores a 513 K, tal es el caso de catalizadores basados en In_2O_3 . En el trabajo realizado por Sun et al. (2015) se demostró que en un catalizador de In_2O_3 , la conversión de CO_2 aumentó con el incremento de la temperatura de reacción (de 523 K a 623 K), lo mismo sucedió con el STY, el cual alcanzó su valor más alto a 603 K y 4 MPa. A partir de 603 K hasta 623 K, el rendimiento y la velocidad de formación de metanol comenzaron a disminuir, mientras que la conversión continuó creciendo. Esto se debió a que las altas temperaturas favorecen la reacción RWGS, por lo que habrá mayor producción de subproductos (CO y H_2O) en lugar de metanol, es decir, disminuye la selectividad a metanol.

Otro caso similar se observó en los catalizadores de In_2O_3 , $\text{Ni}/\text{In}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Ni}/\text{In}_2\text{O}_3$ usados en el estudio de Z. Zhang et al. (2022), donde la conversión y STY aumentaron en todos los casos con el incremento de la temperatura de reacción alcanzando su máximo a 573 K, mientras que la selectividad a metanol disminuyó conforme aumentó la temperatura.

Este comportamiento también se ve reflejado en el trabajo de Lu et al. (2022), quienes probaron tres catalizadores (In_2O_3 , $\text{Rh}/\text{In}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}/\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) a 5 MPa y GHSV de $21\,000\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}_{\text{cat}}\text{ h}^{-1}$, encontrando que en todos los casos la conversión de CO_2 y STY aumentaron con el incremento de la temperatura de 473 a 573 K, pero la selectividad disminuyó progresivamente a partir de 498 K en todos los casos. Esta disminución en la selectividad fue consecuencia de la reacción RWGS, debido al aumento de temperatura, por lo que la producción y selectividad al CO incrementaron a partir de 498 K. En general, el catalizador de $\text{Rh}/\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ fue el que presentó los mejores resultados (mayor conversión, selectividad a metanol y STY) seguido del $\text{Rh}/\text{In}_2\text{O}_3$ y finalmente In_2O_3 . Esto se debió a que el ZrO_2 mejora y estabiliza las vacantes de oxígeno del In_2O_3 lo que conlleva a una mejora adsorción y activación del CO_2 .

4.1.4.4 Relación H_2/CO_2

Dentro de la base de datos se encontró relaciones de H_2/CO_2 entre 0.3 a 20; de ellos, el mayor porcentaje (74%) posee un valor de 3 (Figura 21). Dicha proporción coincide con los coeficientes estequiométricos del H_2 y CO_2 que exhibe la reacción de producción de metanol (ecuación 8), mismos que son necesarios para completar la reacción. Para la relación H_2/CO_2 de tres, se encontraron tanto valores bajos y altos de selectividad a metanol y conversión de CO_2 , lo cual se debió a la amplia variedad de catalizadores encontrados, así

como las distintas condiciones de reacción en las que se evaluaron dichos catalizadores. La mayor cantidad de datos se encontraron en conversiones menores a 20% y selectividades mayores a 20%.

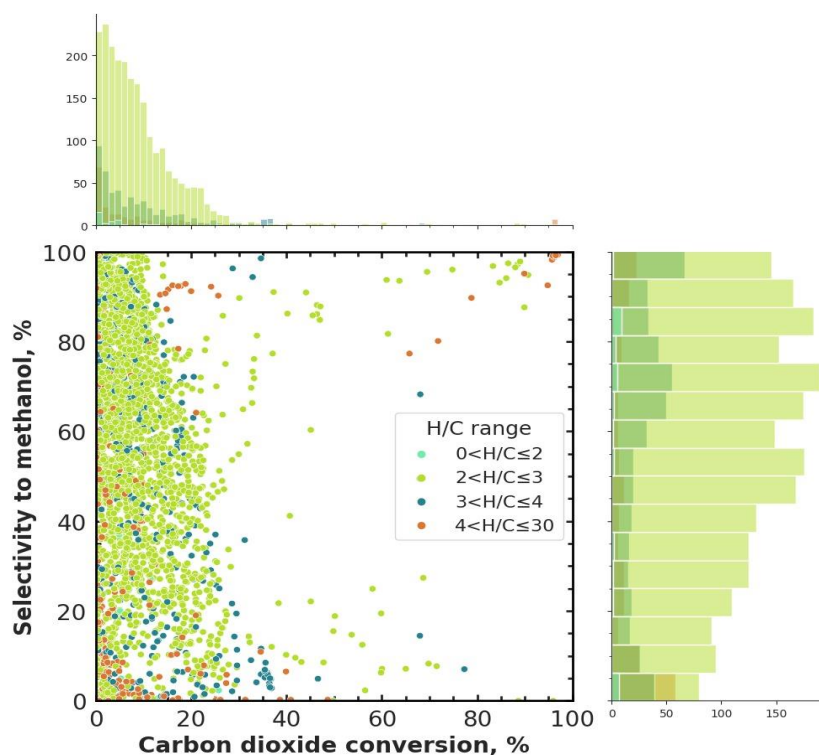


Figura 21. Selectividad a metanol vs conversión CO₂ por rangos de relación H₂/CO₂.

Bansode y Urakawa (2014) mostraron que en un catalizador de Cu/ZnO/Al₂O₃ evaluado a 533 K, 36 MPa, GHSV de 10 471 h⁻¹ y relación H₂/CO₂ de 3, la conversión de CO₂ fue de 37% y la selectividad a metanol fue 72%, mientras que, al aumentar esta relación hasta un valor de 10, se observó un aumento progresivo alcanzando alrededor de 95 y 98% respectivamente. Al aumentar aún más la relación H₂/CO₂ (hasta 14), la conversión de CO₂ y la selectividad a metanol tuvieron un comportamiento constante. Esto indicó que a medida que aumenta la presión parcial del hidrógeno (es decir, mayor relación H₂/CO₂) se reduce la formación de los subproductos de la reacción RWGS. Esto se comprobó, puesto que a medida que aumentó la selectividad a metanol, la selectividad al CO disminuyó. Cabe recalcar que, conforme incrementó la relación H₂/CO₂ el STY es menor, puesto que existió una menor cantidad de CO₂ en la corriente de alimentación.

Otro caso parecido se observa en el estudio de Frei et al. (2019), quienes encontraron que al utilizar un catalizador de Pd/In₂O₃ con 0.75 wt% de Pd, en condiciones de reacción de 5 MPa, 553 K y GHSV de 48 000 cm³ h⁻¹ g_{cat}⁻¹, tanto la conversión del CO₂, la selectividad a

metanol aumentó conforme la relación H_2/CO_2 incrementó de 1.8 a 5.6. El STY se mantuvo casi constante cuando alcanzó la relación H_2/CO_2 de 5.6, incluso en este punto se observó una ligera tendencia a disminuir, indicando que la cantidad de CO_2 es menor que la H_2 .

Ahmad y Upadhyayula (2020) comprobaron que en un catalizador de Ga_3Ni_5/SiO_2 , probado a 0.1 Mpa y temperaturas de 423 a 523 K, a mayor relación H_2/CO_2 mayor conversión de CO_2 y selectividad a metanol, lo cual indicó que el aumento de la presión parcial del H_2 favorece la producción de metanol según el principio de Le Chatelier. Además, se evidenció que para cada relación H_2/CO_2 , con el aumento de la temperatura la conversión de CO_2 aumentó continuamente, mientras que la selectividad a metanol disminuyó debido al incremento de la selectividad a CO. Esto indicó que la reacción RWGS se ve favorecida a mayores temperaturas, por ende, la producción y selectividad de CO aumentaron. Por ello, encontrar la relación adecuada para el tipo de catalizador es una necesidad que debe ser cubierta para favorecer la conversión de CO_2 , la selectividad a metanol y el STY.

4.1.5 Selectividad a metanol vs conversión de CO_2 de acuerdo al STY

Mediante la revisión de la Figura 22, se pudo observar que la mayor cantidad de datos recopilados se encuentran dentro del rango de conversión de CO_2 menores a 20%, mientras que, aquellos datos que superan dicho rango, poseen valores de selectividad dispersos, los cuales se encuentran entre 0 y 100 %. Esto es beneficioso para un mejor aprendizaje de los algoritmos de Machine Learning, puesto que requieren grandes cantidades de datos, así como diversidad dentro de los mismos.

Para ciertos valores de conversión elevada se pudo evidenciar una baja selectividad a metanol y en casos particulares, se observó una alta selectividad (Figura 22) la cual obedece a condiciones no habituales de reacción (temperaturas y presiones elevadas) así como también al tipo de catalizador empleado en el proceso.

Con respecto a la variable STY, la mayor cantidad de datos poseen valores menores a 1 000 $g_{CH_3OH} g_{cat}^{-1} h^{-1}$ y estos se encuentran agrupados dentro de los valores de conversión menores a 20%, así como en todo el rango de selectividad. Por el contrario, valores de STY mayores a 1 000 $g_{CH_3OH} g_{cat}^{-1} h^{-1}$ se observan en menor cantidad y su dispersión dentro de todo el rango de conversión y selectividad indican que podrían ser experimentos únicos o

datos atípicos, los cuales podrían afectar las predicciones de los algoritmos de inteligencia artificial.

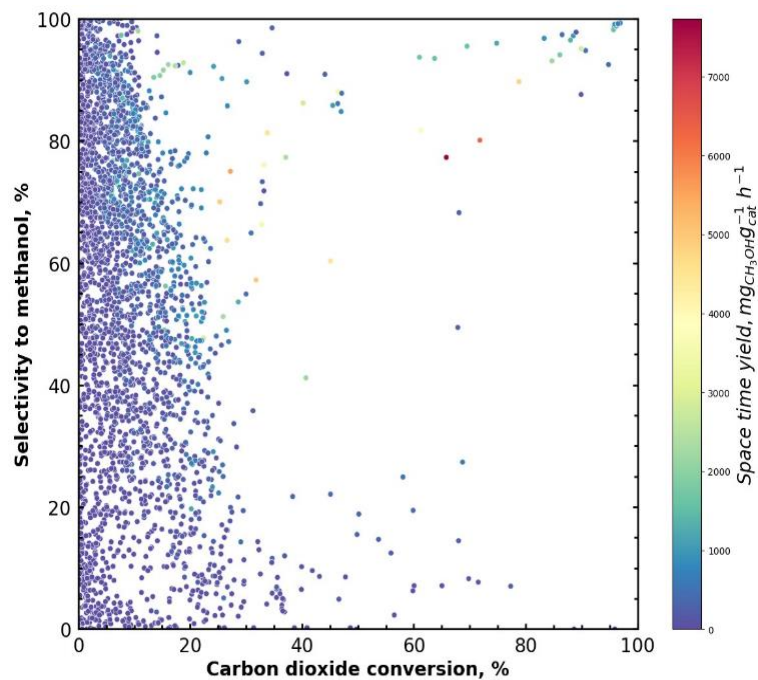


Figura 22. Selectividad a metanol y STY vs conversión del CO₂.

4.2 Análisis predictivo

4.2.1 Preprocesamiento de datos

4.2.1.1 Tratamiento de datos faltantes

La Figura 23 muestra la frecuencia de las variables detectadas con datos nulos. La variable superficie específica del catalizador (SBET) mostró la mayor cantidad de valores nulos, seguido de temperatura y tiempo de calcinación, mientras que la presión y selectividad a metanol fueron las variables con menos datos faltantes.

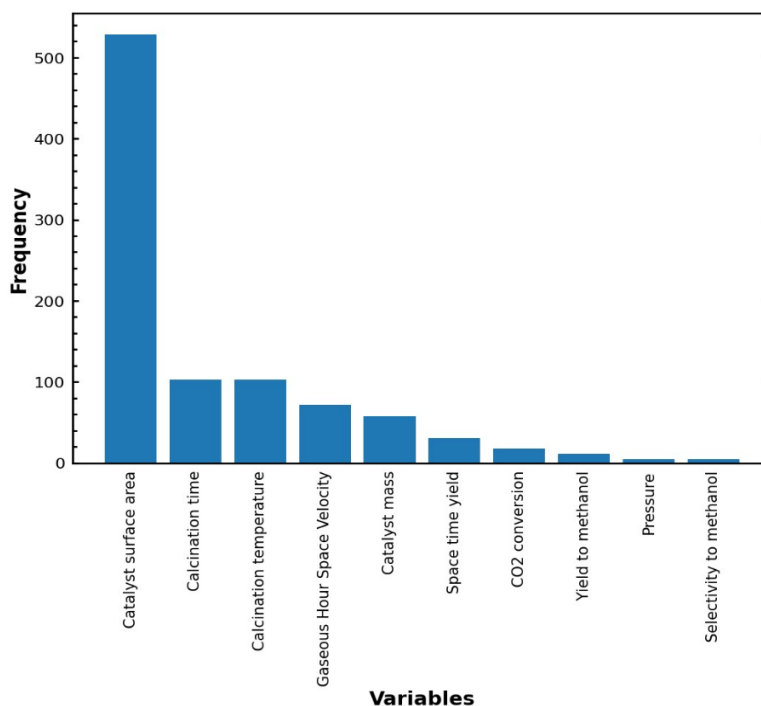


Figura 23. Variables cuantitativas con datos nulos.

Una vez identificadas las variables con datos nulos en la Figura 23, se logró realizar su imputación con la media aritmética de dichas variables. Posteriormente, se corroboró a través del método *info()*, el cual indicó que estas variables ya cuentan con los 3011 datos no nulos equivalentes al 100% de datos registrados.

4.2.1.2 Identificación de relaciones lineales entre las variables involucradas en el proceso

Para evitar el efecto de superposición de características y desarrollar modelos predictivos efectivos para estimar el STY de metanol, se evaluó la colinealidad entre variables independientes y dependientes en términos del coeficiente de correlación de Pearson (CCP). Cabe mencionar que, la colinealidad de variables se refiere a la existencia de una relación lineal perfecta o cercana entre dos o más variables explicativas en un modelo de regresión. Para ello se adoptó el criterio Hai et al. (2023) el cual considera que dos variables que tienen un valor absoluto de CCP mayor a 0.6 son entidades correlacionadas. Además, debido a la gran cantidad de elementos y soportes que contienen los catalizadores, se asume que estos no presentan correlación entre sí.

Mediante el análisis de la Figura 24 se determinó que la variable dependiente 'rendimiento a metanol (Y_{CH_3OH})' mostró correlación lineal positiva de 0.71 respecto a conversión de CO_2

(X_{CO_2}), esto se sustenta debido a que su cálculo se realiza mediante el producto de selectividad a metanol (S_{CH_3OH}) y conversión de CO_2 según la ecuación 15. Adicionalmente, el rendimiento a metanol (Y_{CH_3OH}) mostró una correlación de 0.77 con el STY, a causa de que se encuentran implícitamente relacionadas mediante la ecuación 13. Estos resultados implican que, en principio, las variables respuesta S_{CH_3OH} , X_{CO_2} y Y_{CH_3OH} pueden ser reemplazadas por STY para reducir el conjunto de características sin perder información clave.

Por otra parte, se evidenció una correlación inversa de -0.46 entre la velocidad espacial horaria del gas (GHSV) y la masa del catalizador (CM). Este valor acorde al criterio de Hai et al. (2023) no muestra correlación, no obstante, debido a que estas dos variables se encuentran relacionadas inversamente mediante la ecuación 14, se optó por ignorar CM en este estudio.

Esta reducción de descriptores mediante el coeficiente de correlación ha permitido obtener buenos modelos predictivos según lo reporta la literatura científica. En el estudio realizado por Jebli et al. (2021) para la predicción de energía solar, se encontró que, al eliminar las variables correlacionadas, se suprime un sobreajuste del modelo encontrado, obteniendo métricas más confiables como lo indican sus resultados.

Otro caso lo presenta He et al. (2023) quienes realizaron la predicción de rendimiento termoeléctrico superior en BiCuSeO. Para seleccionar las variables con la que se entrenaron los algoritmos de inteligencia artificial empleados en su estudio, se realizó un análisis de correlación mediante el coeficiente de correlación de Pearson para eliminar características redundantes. Al identificar dos variables correlacionadas se eliminó una de ellas cuando el valor absoluto del coeficiente de correlación de Pearson fue superior a 0.8. Los resultados obtenidos con sus distintos modelos mostraron alta precisión y bajos valores de RMSE, demostrando la solidez de los mismos.

En este sentido, la detección de las correlaciones lineales entre variables es crucial para garantizar la validez de los resultados, puesto que puede generar una inestabilidad en las estimaciones de los coeficientes y una sobrestimación del efecto de las variables.

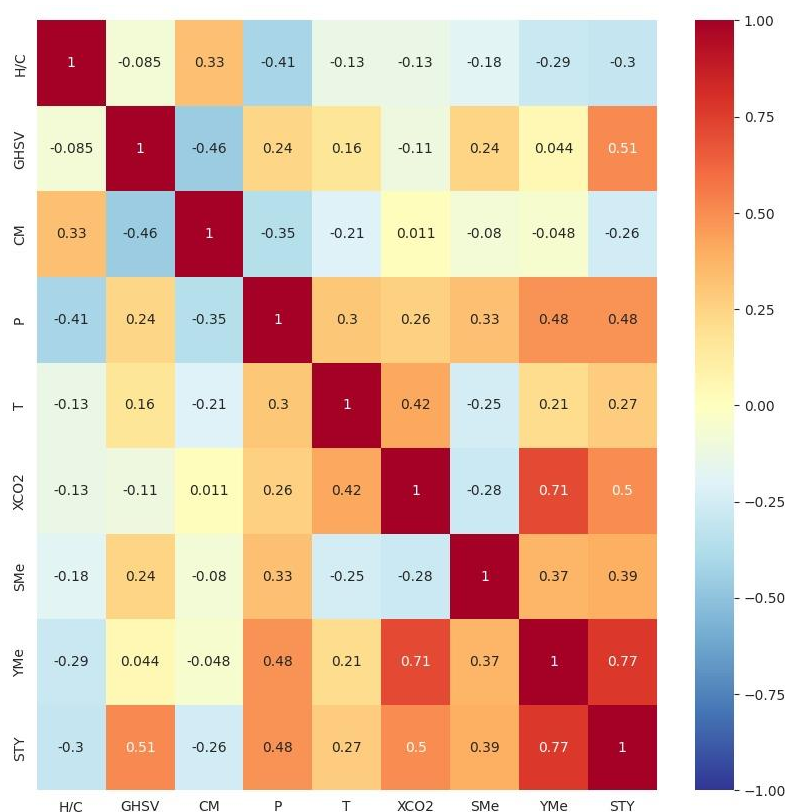


Figura 24. Coeficiente de correlación de Pearson entre las variables correspondientes a las condiciones de reacción.

4.2.1.3 Distribución estadística de las variables independientes

En el Anexo A se muestran los histogramas obtenidos con las transformaciones por raíz cuadrada, cúbica y sin transformación para las variables cuantitativas de los 3011 puntos de control. Cabe mencionar que, las transformaciones logarítmicas, inversa, Box-Cox y Yeo-Johnson fueron descartadas debido a que la base de datos creada contiene valores de cero, lo cual generó indeterminaciones matemáticas en cada una de estas transformaciones.

En dichos histogramas se observó que todas las variables cuantitativas, a excepción de la temperatura de reacción, no muestran una distribución normal. Esto se debe a que los histogramas obtenidos directamente de la base de datos (sin aplicar transformación) mostraron intervalos considerados atípicos. Esto es perjudicial, puesto que los algoritmos de Machine Learning trabajan bajo el supuesto que las variables que procesan poseen una distribución normal, por lo que se optó por eliminar dichos intervalos mediante un enfoque ingenieril y otro estadístico.

Con el primer enfoque, los puntos de control disminuyeron de 3 011 a 2 793, mientras que, en el segundo enfoque, con la aplicación de la regla de proximidad del rango intercuartil los puntos de control disminuyeron de 3 011 a 2 524 (Figura 26). Luego, con los datos obtenidos mediante ambos enfoques, se aplicaron las transformaciones numéricas de raíz cuadrada y cúbica a las distintas variables, las cuales en algunos casos se aproximaron a una distribución normal como se observa en los nuevos histogramas (Anexo B y C). Con estos resultados, se utilizó el sistema de ponderación descrito en la sección 3.3.5 y se seleccionó al enfoque ingenieril, puesto que a pesar de tener la misma puntuación que el enfoque estadístico (Anexo E), contiene una mayor cantidad de puntos de control.

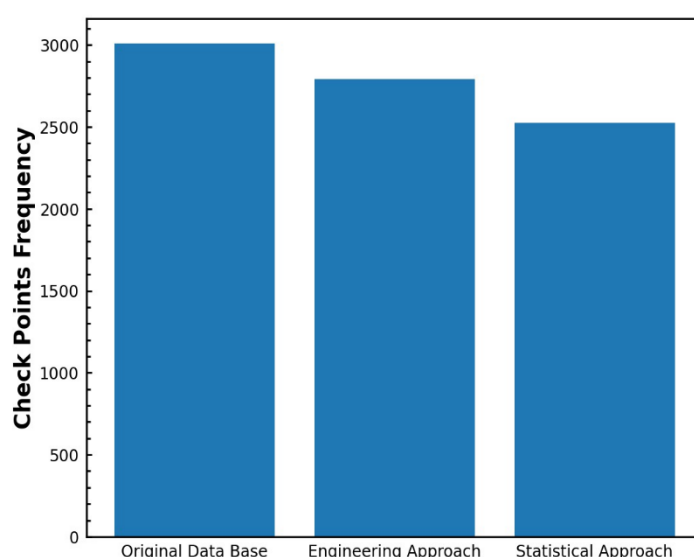


Figura 25. Variación de los puntos de control para la base de datos original y base de datos obtenida con el enfoque ingenieril y estadístico.

Finalmente, con las variables (con o sin transformación) que mejor se ajustaron a una distribución gaussiana del conjunto de datos obtenido con el enfoque ingenieril (Tabla 4), se creó el *DataFrame* final '*df_final*'. Cabe recalcar que, debido a la abundancia de elementos y soportes que componen los catalizadores identificados en la base de datos (ver Figura 14 y 15), se dificulta su análisis y dado que, en la mayoría de los casos, la frecuencia del porcentaje en peso (wt%) de estos elementos se concentra en un solo intervalo (ver Anexo D), se decidió incluir esta información sin su transformación matemática.

Tabla 4. Variables seleccionadas a través del enfoque ingenieril con transformación por raíz cuadrada, cúbica y sin transformación.

Ajuste	Variables			
Sin transformación	CT1	T	wt%	
Transformación por raíz cuadrada	H ₂ /CO ₂	GHSV	CD1	P
Transformación por raíz cúbica	SBET	STY		

4.2.2 Evaluación de los diferentes algoritmos de Machine Learning

Una vez definidas las variables del conjunto de datos *df_final*, escalado sus variables independientes y dividido sus datos en dos conjuntos: uno de entrenamiento y otro de prueba, se evaluó la capacidad predictiva de los diferentes algoritmos. Esta resultó adecuada para el análisis predictivo del STY (transformado mediante raíz cubica), especialmente en los algoritmos Random Forest y XGBoost, puesto que sus métricas de error fueron bajas (Uddin et al., 2022). Por el contrario, Support Vector Machines (SVMs) mostró las métricas de error más altas seguido del algoritmo K-Nearest Neighbors (K-NN) (Tabla 5).

Tabla 5. Error cuadrático medio (MSE), raíz del error cuadrático medio (RMSE), error absoluto medio (MAE) y coeficiente de determinación (R^2) obtenidos para los algoritmos de Machine Learning.

Algoritmos	Artificial	K-	Support
	Neural	Nearest	Vector
	Networks	neighbor	Machine
Métricas	(ANN)	s (K-NN)	s (SVMs)
Error cuadrático medio (MSE)	0.774	1.123	2.041
Raíz del error cuadrático medio (RMSE)	0.880	1.060	1.428
Error absoluto medio (MAE)	0.556	0.718	1.050

Estos resultados fueron esperados, dado que XGBoost tiene la capacidad para procesar datos de manera eficiente, otorgando un buen rendimiento general del modelo. De igual manera, los algoritmos de Random Forest dan buenos resultados en problemas no lineales

de alta dimensión (Kiangala y Wang, 2021). Adicionalmente, la determinación del número óptimo de estimadores (árboles) 90 para XGB y 15 para Random Forest (Figura 26), fue un factor importante que permitió obtener valores bajos en sus métricas de error.

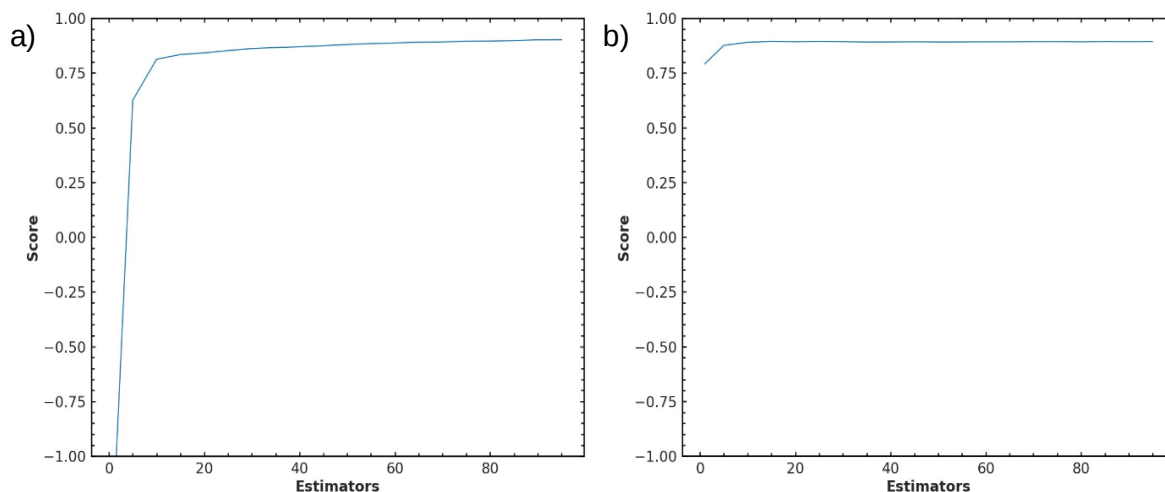


Figura 26. Número óptimo de estimadores (árboles) a) 90 para XGBoost y b) 15 para Random Forest.

4.2.3 Ajuste de hiperparámetros

En el presente estudio se aplicó la técnica de ajuste de hiperparámetros con la herramienta RandomizedSearchCV (RS) en los cinco algoritmos de aprendizaje automático (Tabla 6). El objetivo fue determinar si con esta búsqueda aleatoria de parámetros, se puede optimizar la precisión de las predicciones.

Tabla 6. Hiperparámetros encontrados en los distintos algoritmos.

Algoritmos	Mejores Hiperparámetros
XGBoost (XGB)	'n_estimators': 90, 'learning_rate': 0.5, 'gamma': 0.0001
Random Forest (RF)	'max_depth': 9, 'max_features': 0.5, 'min_samples_leaf': 1, 'min_samples_split': 2, 'n_estimators': 156
Artificial Neural Networks (ANN)	'activation': 'relu', 'alpha': 0.6689882547142286, 'hidden_layer_sizes': (50, 100, 50), 'learning_rate_init': 0.009197051616629648, 'solver': 'adam'
K-Nearest neighbors (K-NN)	'n_neighbors': 2, 'p': 1, 'weights': 'distance'

Support Vector
Machines (SVMs) 'kernel': 'rbf', 'epsilon': 0.1, 'C': 100

Con los parámetros encontrados se calcularon los nuevos valores de error cuadrático medio (MSE), error cuadrático medio de la raíz (RMSE) y error absoluto medio (MAE). Los resultados mostraron cambios respecto a las métricas obtenidas en la sección 3.4. Esto pudo deberse a la naturaleza de esta técnica debido a que encuentra los mejores hiperparámetros dentro de un subconjunto aleatorio de combinaciones favoreciendo la mejora de estas métricas en algunos casos.

La Tabla 7 muestra de manera comparativa la variación de las métricas para cada uno de los algoritmos probados en este estudio.

Tabla 7. Métricas obtenidas sin ajuste (MSE, RMSE, MAE, R2) y con ajuste de hiperparámetros de los algoritmos mediante RandomizedSearchCV (RS).

Algoritmos			Métricas	MSE		RMSE		MAE	
			MSE	(RS)	RMSE	(RS)	MAE	(RS)	
XGBoost (XGB)			0.723	0.511	0.850	0.715	0.610	0.458	
Random forest (RF)			0.580	1.031	0.761	1.015	0.510	0.751	
Artificial (ANN)	neural	networks	0.774	1.369	0.880	1.170	0.556	0.641	
K-Nearest neighbors (K-NN)			1.123	0.017	1.060	0.131	0.718	0.022	
Support (SVMs)	vector	machines	2.041	0.908	1.428	0.953	1.050	0.589	

Los algoritmos Random Forest y Artificial Neural Networks se vieron afectados al aplicar el ajuste de hiperparámetros, puesto que sus métricas de error aumentaron. En el primer caso, se atribuyó este deterioro a que la búsqueda obtuvo un número de estimadores (árboles) de 156, esto contrasta fuertemente con el número óptimo (15) determinado en la sección anterior. Además, según Virro et al. (2022) un número alto de estimadores dificulta las capacidades de generalización del Random Forest puesto que se estarían usando

demasiados árboles los cuales sobrepasan la regla general sugerida por Oshiro et al., 2012 (pp. 154-163), la cual establece que se pueden usar hasta 128. No obstante, esta última regla es una convención la cual puede variar según cada conjunto de datos.

En el caso de Artificial Neural Networks se puede atribuir el deterioro de sus métricas a que los hiperparámetros encontrados por *RandomizeSearchCV* realizaron un sobreajuste de los datos de entrenamiento por lo que al emplear los datos de prueba para su correspondiente evaluación, no obtuvieron un buen rendimiento consiguiendo capacidades de generalización bajas (Paper, 2020).

Las mejoras pudieron observarse en los algoritmos XGboost, Suporting Vector Machines, y k-Nearest Neighbors. En este último se evidenció el cambio más notable en sus métricas (Figura 27). De acuerdo a Jebli et al. (2021), este comportamiento muestra las características de un modelo sobre ajustado, puesto que, al poseer métricas de error muy cercanas a cero, podría tratarse de un modelo muy complejo por lo que su capacidad de generalización hacia nuevos conjuntos de datos podría verse comprometida.

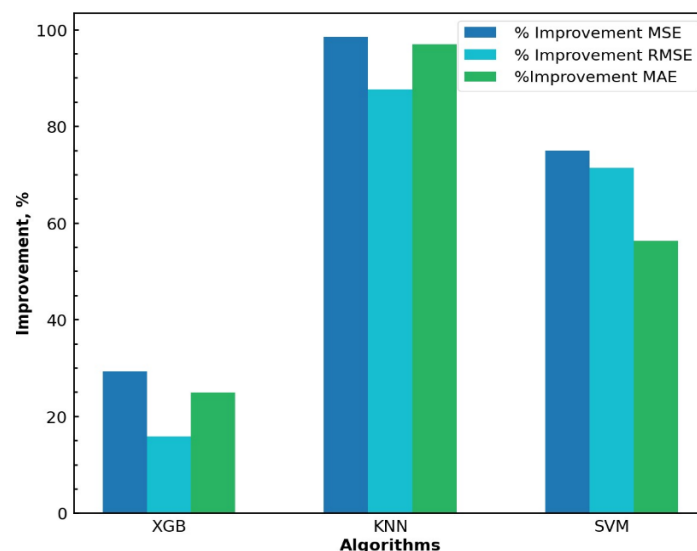
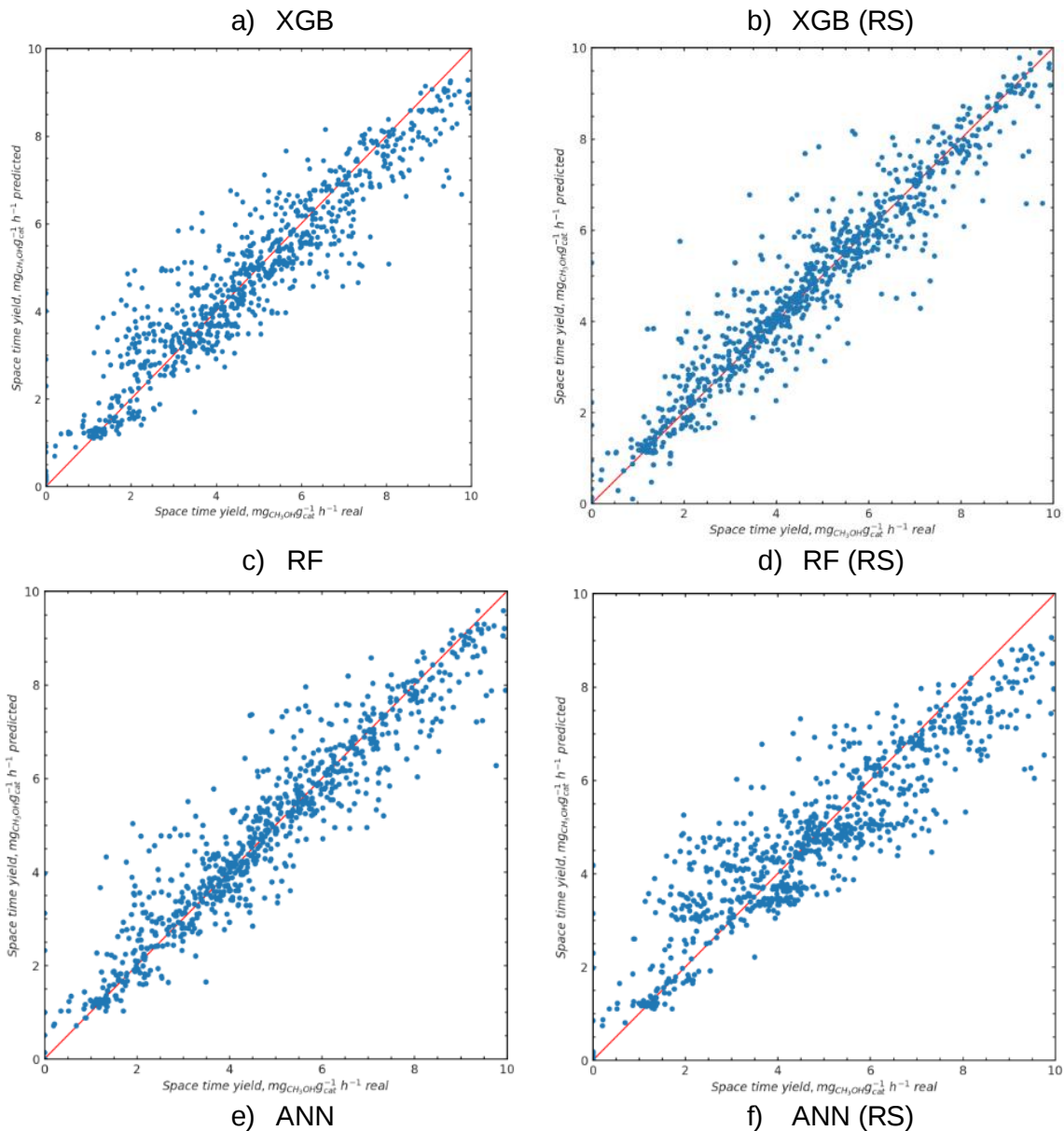
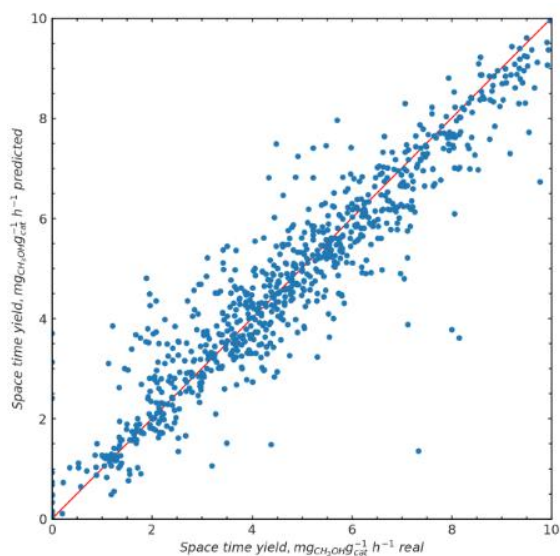


Figura 27. Porcentaje de mejora para los algoritmos XGB, KNN, SVM con ajuste de hiperparámetros.

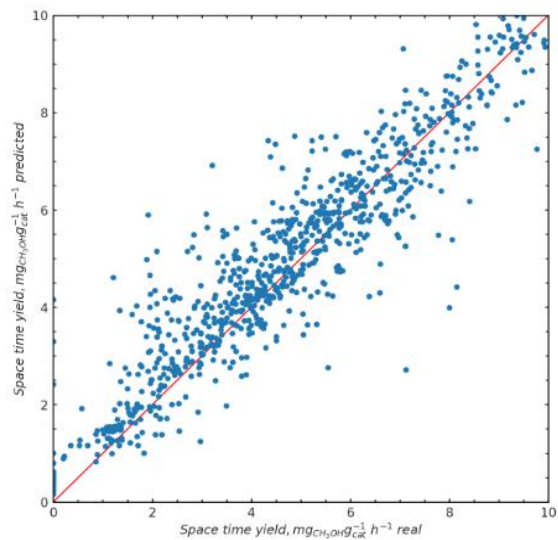
En la Figura 28 se comparan los resultados reales de STY frente a los resultados predichos por cada uno de los modelos elaborados sin y con ajuste de hiperparámetros. Los diagramas de dispersión indicaron que K-Nearest Neighbors (RS) muestra la distribución más estrecha y cercana a la línea correspondiente a $y = x$, esto confirma el sobreajuste de este modelo el cual fue mencionado con anterioridad.

Los diagramas correspondientes a XGBoost, Random Forest con y sin ajuste mostraron un buen desempeño puesto que su dispersión respecto a la línea $y = x$, no es muy amplia en contraste con las gráficas para los dos modelos de Support Vector Machines en las cuales su dispersión es notable. Con respecto a los gráficos de dispersión de Artificial Neural Networks, se pudo evidenciar que su dispersión respecto a la línea $y = x$, mostró una amplitud intermedia entre la amplitud mostrada por XGBoost y Support Vector Machines.

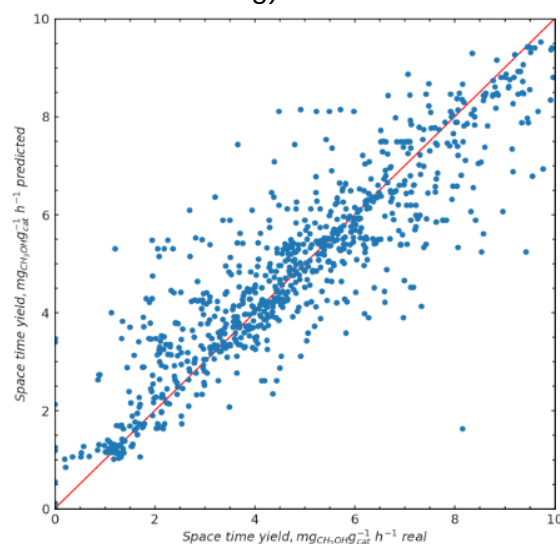




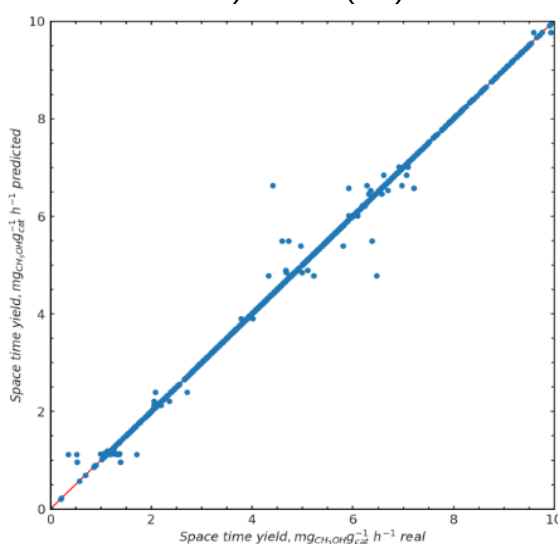
g) K-NN



h) K-NN (RS)



i) SVM's



j) SVM's (RS)

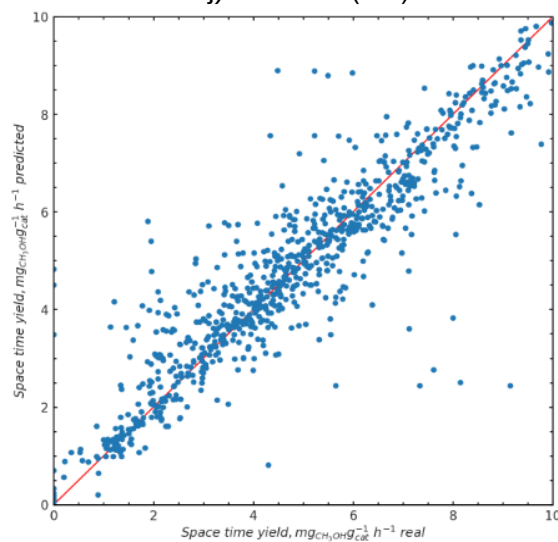
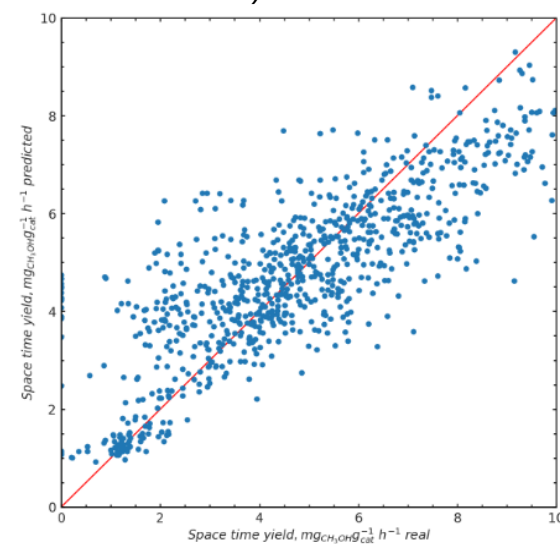


Figura 28. Variación entre los valores predichos y reales del STY (transformado mediante raíz cúbica) para cada modelo sin y con la aplicación de hiperparámetros mediante RandomizeSearchCV (RS).

Con base en las métricas obtenidas con y sin ajuste de hiperparámetros, se seleccionaron de manera global los tres mejores algoritmos para realizar su respectiva validación cruzada, lo cual se detalla en la siguiente sección.

4.2.4 Validación cruzada de los distintos algoritmos

Mediante la revisión de la Figura 29 se evidenció que los algoritmos de XGBoost con y sin ajuste de hiperparámetros, mostraron los puntajes de coeficiente de validación cruzada más altos 0.881 ± 0.013 y 0.884 ± 0.015 respectivamente. Por otro parte, el algoritmo Random Forest presentó un coeficiente de validación cruzada de 0.862 ± 0.014 , por lo que al no existir diferencias significativas entre los coeficientes anteriormente expuestos se escogió a XGBoost y Random Forest sin ajustes de hiperparámetros para realizar su análisis de interpretabilidad con dos algoritmos diferentes.

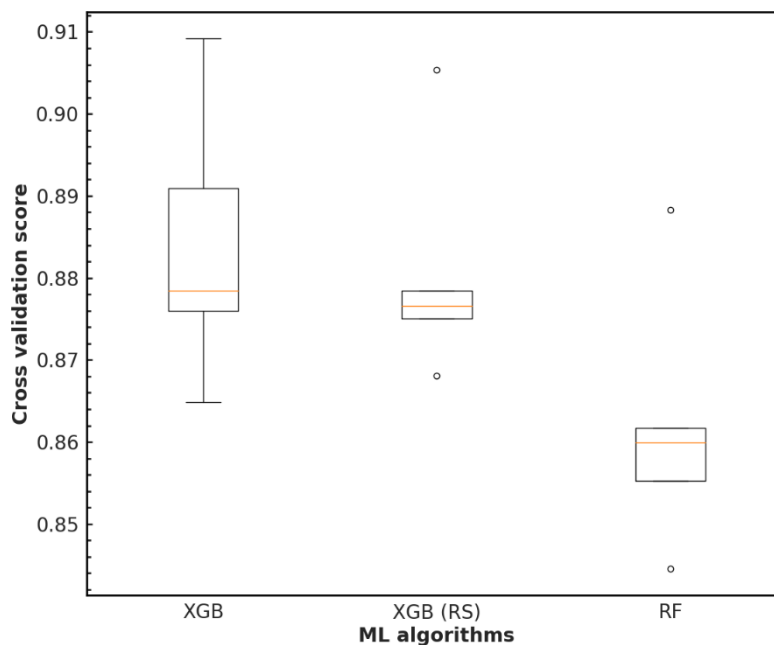


Figura 29. Validación cruzada del algoritmo XGBoost y Random forest.

4.3 Análisis causal

4.3.1 Interpretación del algoritmo

El análisis SHAP realizado a los algoritmos ganadores XGBoost y Random Forest, mostraron a los descriptores más importantes para predecir el STY (transformado con raíz cúbica) en el proceso de hidrogenación termocatalítica de CO_2 para la síntesis de metanol, los cuales se repitieron en ambos casos, variando ligeramente en el orden de importancia a partir de la cuarta variable (Figura 30). Asimismo, en ambos algoritmos, la influencia en el comportamiento de la magnitud de dichas variables sobre la predicción del STY fueron casi idénticas, por lo que, posteriormente se tomará como referencia a los resultados obtenidos mediante el modelo de XGBoost (Figura 30) a menos que se especifique lo contrario.

La velocidad espacial horaria del gas (GHSV), fue la variable más importante, seguido de la presión de reacción (P), temperatura de reacción (T) y porcentaje en masa de cobre (Cu). Este orden de importancia coincidió tanto en el modelo de XGBoost como en el de Random Forest. Además, estos resultados fueron consistentes con los presentados por Suvarna et al. (2022) en una investigación similar, donde también identificaron estas variables dentro sus principales predictores obtenidos con el algoritmo XGBoost.

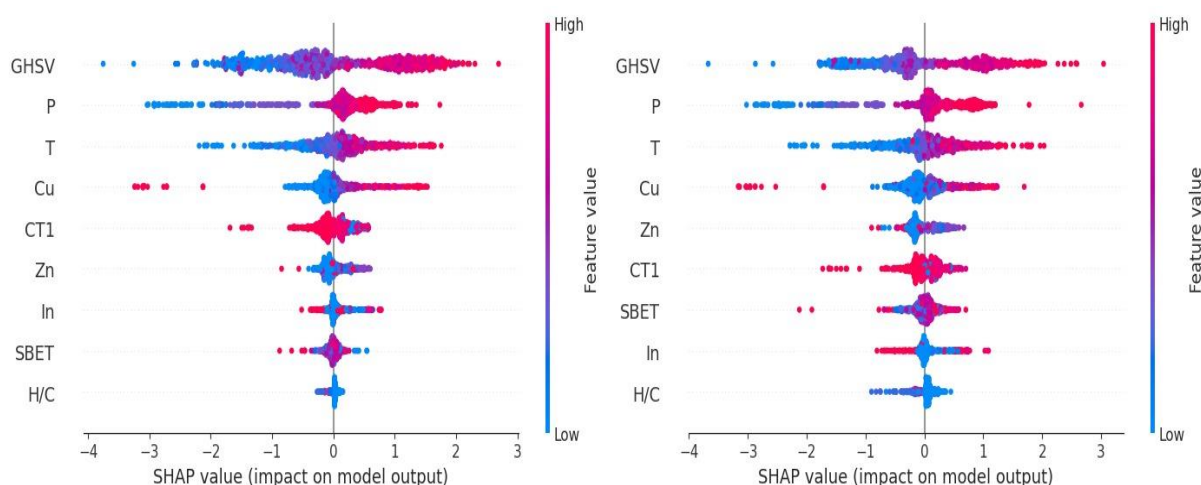


Figura 30. Análisis SHAP del modelo obtenido con XGBoost (izquierda) y Random Forest (derecha).

Con respecto al GHSV, se pudo observar que valores bajos e intermedios tienen mayormente una alta influencia negativa sobre la raíz cúbica del STY, mientras que, valores altos produce una elevada contribución positiva (Figura 30). Esto es consistente con la información que ofrece la ecuación 13, donde el GHSV mantiene una relación directamente proporcional con el STY, por lo que un aumento en el GHSV provocará que el STY incremente. A pesar que valores de GHSV altos comúnmente producen disminución en la

conversión de CO_2 , la selectividad a metanol se ve favorecida (Suvarna et al., 2022), lo que ayuda también al aumento del STY.

Esto se observó en el trabajo de Marcos et al. (2022), quienes probaron dos catalizadores de Cu-ZnO/ZrO_2 con diferente fase cristalina del ZrO_2 a 3 MPa, relación H_2/CO_2 de 3, temperaturas entre 473 a 573 K y GHSV de 61.5, 132.1, 184.6 y 328 $\text{mL min}^{-1} \text{g}^{-1}$. Los resultados mostraron que, los valores de selectividad a metanol y STY fueron más altos al usar GHSV elevados en todo el rango de temperatura, aunque a mayores temperaturas sus valores decrecieron progresivamente. Por otro lado, la conversión de CO_2 tuvo un comportamiento inverso, debido a que al usar GHSV bajos, el tiempo de contacto de los reactantes y el catalizador aumenta, lo que junto al uso de mayores temperaturas y presencia de la fase tetragonal del ZrO_2 produjeron un incremento en la conversión de CO_2 .

Asimismo, Cored et al. (2022) probaron tres catalizadores de $\text{Cu/ZnO/Ga}_2\text{O}_3$ a 2 KPa, relación H_2/CO_2 de 3, temperaturas de 453, 473, 493, 513 y 533 K y GHSV que van de los 24 129 a 134 118 $\text{mL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$. Para cada temperatura evaluada, el aumento del STY a GHSV más altos fue claro en los tres catalizadores. Por ello, valores de GHSV altos mantuvieron una contribución significativa sobre el STY. Sin embargo, la baja conversión de CO_2 al utilizar GHSV muy altos implica que parte del gas de alimentación no reaccione, lo que conlleva a un mayor consumo de recursos para realizar este proceso. Por ello, es necesario encontrar un valor de GHSV que sea apropiado considerando las distintas variables involucradas en el proceso.

Valores altos de presión mostraron un efecto notablemente positivo sobre el STY. Por el contrario, valores bajos e intermedios de presión tienden a generar un efecto negativo (Figura 30). Esto es consistente con lo revisado en la sección 1.3.1 y 3.4.1.3, puesto que, debido a la estequiometría de las reacciones, las de producción de metanol a partir de CO_2 y CO presentan reducción de volumen, por lo que de acuerdo al principio de Le Chatelier un aumento en la presión favorece la generación de productos, es decir, la producción de metanol aumenta (Gaikwad et al., 2016; Roode-Gutzmer et al., 2019).

Gaikwad et al. (2016) demostraron el efecto positivo de usar presiones elevadas para la producción de metanol a partir de CO_2 . Probaron un catalizador de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ a 553 K, GHSV de 650 h^{-1} , relación H_2/CO_2 de 3 y presiones de 44.2, 18.4, 9.2 y 4.6 KPa, el STY disminuyó pasando de 133.7 a 2.5 $\text{mg}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ para las presiones de 44.2 y 4.6 MPa

respectivamente. Por otro lado, la selectividad a metanol y conversión e CO_2 también disminuyen de 87.6 y 89.9 % a 21.4 y 6.4 % respectivamente.

Este comportamiento también se observó en dos catalizadores de Cu-ZnO-ZrO₂ evaluados por Marcos et al. (2022) a 523 K, GHSV de $61.5 \text{ mL min}^{-1}\text{g}^{-1}$, relación H_2/CO_2 de tres y presiones de 0.1 a 4 Mpa. Tanto la conversión de CO_2 , selectividad a metanol y el STY aumentaron con el aumento de la presión, lo que se indica que a mayores presiones favorecen la adsorción de CO_2 e hidrógeno sobre la superficie del catalizador, incrementando la producción de metanol.

Los valores intermedios de temperatura de reacción tienden a ejercer un efecto positivo sobre el STY, mientras que valores bajos tienen el efecto contrario (Figura 30). Además, se observó que una cantidad baja de valores altos de temperatura (puntos rojos, Figura 30) también favorecen el STY. Esto es coherente, puesto que se requiere un aporte energético para la activación de la molécula de CO_2 , mismo que se logra a temperaturas mayores a 513 K (Zhong et al., 2020). Sin embargo, a medida que la temperatura aumenta hasta valores muy altos puede favorecer la reacción RWGS (Gaikwad et al., 2016), cuyos productos, en especial el agua puede provocar un efecto adverso sobre el catalizador como en aquellos basados en Cu/ZnO, además perjudica la producción de metanol (Jadhav et al., 2014; J. Wu et al., 2001).

Como se vio en la sección 1.3.1, al incrementar la temperatura la velocidad de formación de los productos de la reacción RWGS incrementa debido al aumento en su constante de equilibrio. Esto se ve reflejado en la selectividad a metanol, puesto que disminuye al aumentar la temperatura y con ello la producción de CO.

Un ejemplo de ello se evidenció en el catalizador de Cu/ZnO probado por J. Wang et al. (2022) a 2MPa, GHSV de $24\,000 \text{ mL g}^{-1}_{\text{cat}}\cdot\text{h}^{-1}$ y temperaturas de 473 a 573 K. La conversión aumentó progresivamente de 5.3 a 24.8% al aumentar la temperatura, mientras que la selectividad a metanol disminuyó de 81.6 a 7.3%. Por otra parte, el STY aumentó alcanzando un máximo de $519 \text{ mg g}^{-1}_{\text{cat}}\cdot\text{h}^{-1}$ a una temperatura de 513, luego disminuyó hasta $149 \text{ mg g}^{-1}_{\text{cat}}\cdot\text{h}^{-1}$ a 573 K. Estos cambios en el STY se deben a la relación entre la conversión y selectividad según la ecuación 13. En este caso la conversión no aumentó significativamente, mientras que la selectividad disminuyó considerablemente.

El favorecimiento del STY a temperaturas elevadas se observó en el trabajo de Chou y Lobo (2019), quienes evaluaron catalizadores de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, $1.5\text{Y9In}/\text{ZrO}_2$, $2\text{Y8In}/\text{ZrO}_2$, $3\text{Y8In}/\text{ZrO}_2$, y $3\text{La10In}/\text{ZrO}_2$ a temperaturas entre 528 y 573 K. La conversión de CO_2 y STY aumentó en todos ellos con el incremento de la temperatura, mientras que la selectividad disminuyó. Este mismo comportamiento se evidenció en la investigación realizada por J. Wang et al. (2021) quienes emplearon catalizadores de $\text{Rh}/\text{In}_2\text{O}_3$ y In_2O_3 a temperaturas entre 473 y 573 K.

Respecto a los porcentajes en masa bajos de cobre (Cu), estos tuvieron un efecto mayormente negativo sobre el STY, mientras que, porcentajes elevados mostraron un efecto tanto positivo como negativo sobre el STY (Figura 30). Este efecto doble sobre el STY puede deberse a que existen catalizadores basados en cobre que han sido probados bajo distintas condiciones de reacción, por lo que, para un mismo porcentaje en cobre se tendría distintos valores de STY.

Es claro que, el cobre es un sitio activo ampliamente usado en la hidrogenación de CO_2 a metanol, por lo que su presencia mejora la actividad catalítica del catalizador. Sin embargo, luego de alcanzar el contenido óptimo de cobre, el rendimiento comenzará a decaer (W. Wang et al., 2020). Esto se puede apreciar en el estudio de Ud Din et al. (2018) quienes introdujeron distintas cantidades (de 5 a 25%) de cobre al catalizador de Cu/ZrO_2 soportado sobre nanofibras de carbono (CNFs). Ellos encontraron que el STY aumentó con el porcentaje de cobre en el catalizador hasta una cantidad de 15%, luego empieza a decrecer. Este efecto también se observó en su área superficial, puesto que aumenta y luego disminuye a partir de 15% de cobre, debido a la aglomeración de partículas.

Las condiciones de operación, así como la composición del catalizador influyen en el STY. Esto se observa en el estudio de Z. Shi et al. (2019), quienes utilizaron un catalizador de intermetálico de Cu-In preparado por reducción del $\text{CuO-In}_2\text{O}_3$ a varias temperaturas de reducción. El contenido de CuO fue de 22.8%, mientras que las temperaturas de reacción fueron de 493 a 553 K. El STY fue distinto para cada catalizador. Por ejemplo, el que fue reducido a una temperatura de 623 K obtuvo mejores resultados respecto al STY, pasando de un valor $4 \text{ mmol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{ g}^{-1}_{\text{cat}} \text{ h}^{-1}$ a 493 K hasta $6 \text{ mmol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{ g}^{-1}_{\text{cat}} \text{ h}^{-1}$ a 553 K aproximadamente.

Otro ejemplo se observó en el estudio de S. Li et al. (2020), donde al utilizar un catalizador de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con 60.9 % de cobre, el STY aumentó de 4 a $12 \text{ mmol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{ g}^{-1}_{\text{cat}} \text{ h}^{-1}$ a 473 y 533

K y 3MPa. Asimismo, C. Zhang et al., (2022) evaluaron un catalizador de Cu/TiO₂ con 5.6% de cobre a diferentes temperaturas (de 523 a 593 K). En este caso, el STY aumentó de 0.20 a 0.63 mmol g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

Los porcentajes en masa zinc (Zn) altos y bajos contribuyen negativamente al STY, mientras que, valores medios muestran un ligero efecto positivo (Figura 30). Cabe destacar que, la contribución de esta variable al STY no es tan significativa. El Zn se encuentra ampliamente en catalizadores tipo Cu/Zn, donde ayuda a prevenir la sinterización del cobre, mejora la actividad del catalizador y contribuye a la formación de sitios activos (Tariq et al., 2021).

El efecto que tiene el porcentaje en masa de indio (In) sobre el STY no fue claro, puesto que valores altos o bajos de porcentaje de indio pueden provocar tanto efectos positivos como negativos (Figura 30). Catalizadores basados en In₂O₃ muestran buenas propiedades catalíticas para la hidrogenación de CO₂ a metanol a temperaturas relativamente elevadas (Lu et al., 2022; Sun et al., 2015; Z. Zhang et al., 2022).

Debido a que, para un mismo porcentaje en peso del cobre, zinc e indio se pueden obtener diversos valores de STY por los diferentes tipos de catalizadores en donde se encuentran presentes, así como las distintas condiciones de reacción, su contribución en la predicción del STY es incierta.

Para la temperatura de calcinación (CT1), valores altos de esta variable contribuyen negativamente al STY, pero valores medios y bajos de esta temperatura mostraron un efecto positivo (Figura 30). Gesmanee y Koo-amornpattana (2017) demostraron el efecto negativo que ejercen las altas temperaturas de calcinación sobre el STY del catalizador CuZn/γ-Al₂O₃. La reacción fue llevada a 543 K, 40 MPa, H₂/CO₂ de 3, utilizando catalizadores calcinados entre 573 a 873 K. En los catalizadores calcinados a temperaturas mayores a 573 K, se observó una disminución gradual en la conversión de CO₂ hasta el catalizador calcinado a 873 K donde ya no se evidencia reacción. Esto ocurre por la formación progresiva de la fase ZnAl₂O₄ la cual propicia una menor dispersión del cobre, afectando considerablemente la producción de metanol.

En el estudio de Numpilai et al. (2021) se evaluó la influencia de la temperatura de calcinación sobre la actividad del catalizador In₂O₃/ZrO₂. En temperaturas de reacción elevadas (593-673 K), el catalizador calcinado a 1173 K, presentó una mayor formación de metanol en comparación con aquellos calcinados a temperaturas inferiores. Al calcinar el

catalizador entre 873 a 1273 K, se forma el ZrO_2 tetragonal lo cual amplía los tamaños de sus cristalitas y a su vez los de In_2O_3 . Esto permite conseguir una suficiente fuerza de adsorción superficial del H_2 y CO_2 , mejorando la formación de metanol a temperaturas de reacción altas.

Ud Din et al. (2015) investigó el efecto de la temperatura de calcinación sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores de Cu/ZrO_2 soportados en nanotubos de carbono. La variación de la temperatura de calcinación afectó las propiedades fisicoquímicas y la actividad del catalizador. Cuando la temperatura de calcinación se elevó de 623 a 723 K, el área superficial y la fracción de Cu disperso mejoraron y a su vez la producción de metanol. Sin embargo, el crecimiento y la sinterización de las partículas de catalizador y la reducción del área superficial del cobre y del catalizador a temperaturas de calcinación más elevada condujeron a una disminución de la síntesis de metanol.

Con respecto a la superficie específica del catalizador (SBET), existió ciertas diferencias en la tendencia de esta variable sobre la influencia en el STY en los algoritmos XGBoost y Random Forest (Figura 30). En XGBoost, la SBET no presentó un efecto claro sobre el STY. Un ejemplo de ello son los efectos dobles que mostraron, es decir, valores altos, bajos o intermedios de esta variable pueden tener un efecto positivo o negativo sobre el STY. Por otra parte, en Random Forest se observó una influencia mayormente positiva que tienen los valores altos de SBET sobre la predicción del STY, aunque algunos valores también mostraron un efecto negativo. Los valores bajos de SBET mostraron un impacto negativo sobre el STY. Cabe resaltar que la contribución de esta variable (SBET) al igual el porcentaje en masa del zinc e indio no es significativa.

Si bien el área superficial juega un rol importante para aumentar el número de sitios activos en el catalizador (Dumesic et al., 2008, p. 1), no es suficiente para determinar la efectividad del mismo en relación a la producción de metanol, debido a la interacción metal soporte, la selectividad del catalizador a metanol, así como las condiciones de reacción mantienen influencia en este aspecto.

Un ejemplo de ello se observa en el estudio de G. Zhang et al. (2020), quienes mostraron que al usar un catalizador de Cu/ZrO_2 y tres catalizadores de Cu/In-ZrO_2 -1, Cu/In-ZrO_2 -4 y Cu/In-ZrO_2 -8 cuyo contenido de indio fue de 0.86, 3.11, 6.27 %, su área superficial disminuye ligeramente con el contenido de indio debido a la aglomeración de partículas. El catalizador de Cu/In-ZrO_2 -4 (SBET de $152 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) mostró el STY más alto en un rango de

temperaturas de 493 a 543 K, seguido del catalizador de Cu/In-ZrO₂-1 (SBET de 160 m² g⁻¹), luego el de Cu/ZrO₂ (SBET de 163 m² g⁻¹), y finalmente, el de Cu/In-ZrO₂-8 (SBET de 135 m² g⁻¹). La selectividad a metanol disminuyó con el contenido de indio, mientras que la conversión aumentó. Por ello, la conversión de CO₂ y STY pueden mejorar con el contenido apropiado de indio, lo que no necesariamente implica que el catalizador posea el área superficial más alta como se vio en este caso.

Khobragade et al. (2021) utilizaron catalizadores Pd/CeO₂-NPH, Pd/CeO₂-NR, Pd/CeO₂-NC y Pd/CeO₂-NPG, cuya área superficial fue de 87, 86, 37, 65 m² g⁻¹ respectivamente. Los resultados mostraron que con una relación H₂/CO₂ de 3, 5MPa y temperaturas de 473 a 533 K, el catalizador Pd/CeO₂-NPH obtuvo un STY más alto en todo el rango de temperaturas, seguido del catalizador de Pd/CeO₂-NR, Pd/CeO₂-NC y Pd/CeO₂-NPG. Esto se debe a que el catalizador Pd/CeO₂-NPH mostró la mayor área superficial con facetas expuestas, las cuales aumentaron las vacancias de oxígeno, incrementando la movilidad del oxígeno en la superficie y las propiedades de reducción del catalizador, lo que mejoró su actividad catalítica.

Finalmente, la contribución de la relación H₂/CO₂ no fue muy significativa. En general, se observó que mayormente existen valores bajos de esta variable que exhiben tanto efectos positivos y negativos, éste último es más notorio en el algoritmo Random Forest (Figura 30). Esto se debe a que, mayormente se emplean valores cercanos a la relación estequiométrica de la reacción de hidrogenación de CO₂ a metanol (ecuación 10), tal como se vio en la sección 4.1.4.4. Por ello, al emplear una relación determinada de H₂/CO₂ con distintos catalizadores y condiciones de operación, es evidente que se obtendrán distintos valores de STY.

Conclusiones

Se obtuvo una base de datos (S1) con información inherente a la síntesis termocatalítica de metanol a partir de la hidrogenación de CO_2 mediante la revisión de literatura científica especializada, logrando un total de 3 011 puntos experimentales extraídos manualmente de la revisión de 160 publicaciones científicas a partir del año 2001 hasta 2023, provenientes de diversos motores de búsqueda como Science Direct, Scopus, ACS publications, entre otros. El desarrollo de la misma permitió establecer las bases para el análisis descriptivo, predictivo y causal que se llevó a cabo en etapas posteriores. Asimismo, esta base de datos puede ser de gran utilidad para futuras investigaciones en el campo de la catálisis, puesto que brinda información relevante, con una estructura clara y fácil de usar.

Con el análisis descriptivo de los datos se logró una comprensión general del proceso de síntesis termocatalítica de metanol. Se analizaron las variables independientes y dependientes, así como las relaciones entre ellas, con el fin de identificar patrones y tendencias. Con ello, se encontró que la mayoría de datos se concentran en conversiones de CO_2 menores a 20% y selectividades a metanol mayores a 20%. Los elementos más predominantes en la composición química de los catalizadores fueron el cobre (Cu), zinc (Zn) e indio (In). Además, mediante un análisis de los datos y un contraste con la literatura científica se identificó que el proceso se encuentra termodinámicamente restringido, por lo que depende tanto de las condiciones de reacción como de la interacción de los componentes del catalizador.

Mediante el análisis predictivo se determinó que los algoritmos XGBoost y Random Forest ofrecieron los mejores resultados, puesto que mostraron las métricas de error más bajas, es decir, fueron capaces de capturar con precisión las relaciones existentes entre las variables independientes y la variable dependiente. Además, debido a la gran cantidad de puntos experimentales, así como a la amplia diversidad de variables incluidas en la base de datos, los modelos desarrollados al ser entrenados y evaluados, son estadísticamente confiables, por lo que pueden ser de utilidad para estudios prospectivos. Sin embargo, es importante continuar mejorando los modelos desarrollados para incrementar su capacidad de generalización para variables que no están incluidas en la base de datos tales como la temperatura de reducción y la concentración de los precursores, lo que ayudaría a superar las limitaciones actuales y aumentar su precisión para realizar predicciones.

El análisis causal realizado con ayuda del algoritmo SHAP con sus gráficas de dependencia aplicado a los modelos XGBoost y Random Forest permitió identificar los principales descriptores que influyen en la síntesis termocatalítica de metanol. Las variables GHSV, presión, temperatura y composición del catalizador son las más importantes en el proceso, seguidas de la temperatura de calcinación, superficie específica y la relación molar H_2/CO_2 . El comportamiento de dichas variables mantuvo concordancia con lo expuesto en la literatura científica, demostrando que el algoritmo SHAP permite identificar con eficacia los factores críticos. Con esto se pretende mejorar la comprensión sobre la síntesis de metanol a partir de la hidrogenación termocatalítica de CO_2 y al mismo tiempo contribuir al desarrollo de nuevas aplicaciones en este campo.

La inteligencia artificial es considerada como el avance tecnológico más importante de este siglo. Esta herramienta puede contribuir significativamente al desarrollo de tecnologías limpias y sostenibles, por lo que su introducción en aplicaciones reales será crucial para impulsar el desarrollo sostenible de nuestra sociedad.

Recomendaciones

- En futuros estudios, se recomienda evaluar el desempeño de los modelos XGBoost y Random Forest con otros conjuntos de datos para evaluar su capacidad de generalización en la predicción de la variable objetivo STY.
- Utilizar otros métodos de optimización de hiperparámetros como *GridSearchCV* u optimización bayesiana, con el objetivo de verificar si con estos métodos se puede mejorar el desempeño de los modelos.
- Emplear técnicas estadísticas como SMOTE para aumentar de manera estratégica el número de datos para el entrenamiento y prueba de los modelos. Posteriormente, mediante su evaluación, determinar si existe una mejora con esta introducción de datos.

Bibliografía

- Abubakar Mas'ud, A. (2022). Comparison of three machine learning models for the prediction of hourly PV output power in Saudi Arabia. *Ain Shams Engineering Journal*, 13(4), 101648. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2021.11.017>
- Aggarwal, C. C. (2018). *Neural Networks and Deep Learning: A Textbook*. Springer.
- Ahmad, K., & Upadhyayula, S. (2020). Kinetics of CO₂ hydrogenation to methanol over silica supported intermetallic Ga₃Ni₅ catalyst in a continuous differential fixed bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(1), 1140-1150. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.156>
- Ahmed, U., Zahid, U., & Ahmad, N. (2020). Techno-Economic Assessment of Conceptual Design for Methanol Production Using Coal and Natural Gas Based Parallel Process Configuration. En S. Pierucci, F. Manenti, G. L. Bozzano, & D. Manca (Eds.), *Computer Aided Chemical Engineering* (Vol. 48, pp. 1441-1446). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823377-1.50241-X>
- Alalwan, H. A., & Alminshid, A. H. (2021). CO₂ capturing methods: Chemical looping combustion (CLC) as a promising technique. *Science of The Total Environment*, 788, 147850. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147850>
- Alcantara, M. L., Pacheco, K. A., Bresciani, A. E., & Brito Alves, R. M. (2021). Thermodynamic Analysis of Carbon Dioxide Conversion Reactions. Case Studies: Formic Acid and Acetic Acid Synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(25), 9246-9258. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00989>
- Al-Mamoori, A., Krishnamurthy, A., Rownaghi, A. A., & Rezaei, F. (2017). Carbon Capture and Utilization Update. *Energy Technology*, 5(6), 834-849. <https://doi.org/10.1002/ente.201600747>
- Alper, E., & Orhan, O. Y. (2017). CO₂ utilization: Developments in conversion processes. *Petroleum*, 3(1), 109-126. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.003>

- Arena, F., Barbera, K., Italiano, G., Bonura, G., Spadaro, L., & Frusteri, F. (2007). Synthesis, characterization and activity pattern of Cu–ZnO/ZrO₂ catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *Journal of Catalysis*, 249(2), 185-194.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.04.003>
- Azevedo, I., Bataille, C., Bistline, J., Clarke, L., & Davis, S. (2021). Net-zero emissions energy systems: What we know and do not know. *Energy and Climate Change*, 2, 100049. <https://doi.org/10.1016/j.egycc.2021.100049>
- Azhari, N. J., Erika, D., Mardiana, S., Ilmi, T., Gunawan, M. L., Makertihartha, I. G. B. N., & Kadja, G. T. M. (2022). Methanol synthesis from CO₂: A mechanistic overview. *Results in Engineering*, 16, 100711. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100711>
- Bajzadeh, H., Rahimpour, M. R., Khorram, M., & Mohammadzadeh, S. (2023). Mathematical modeling the methanol production process for direct CO₂ hydrogenation over a gallium (Ga₃Ni₅) catalyst. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 183, 109218. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.109218>
- Bansode, A., & Urakawa, A. (2014). Towards full one-pass conversion of carbon dioxide to methanol and methanol-derived products. *Journal of Catalysis*, 309, 66-70.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.09.005>
- Basile, A., & Dalena, F. (2018). *Methanol Science and Engineering*. Elsevier.
- Belyadi, H., & Haghighat, A. (2021). *Machine Learning Guide for Oil and Gas Using Python: A Step-by-Step Breakdown with Data, Algorithms, Codes, and Applications*. Gulf Professional Publishing.
- Boskovic, G., & Baerns, M. (2004). Catalyst Deactivation. En M. Baerns (Ed.), *Basic Principles in Applied Catalysis* (pp. 477-503). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-662-05981-4_14
- Brown, T. L., LeMay, H. E., Bursten, B. E., Murphy, C. J., Woodward, P. M., & Stoltzfus, M. W. (2015). *Chemistry the central science*. (Thirteenth edition). Pearson Education.

- Brownlee, J. (2021). *XGBoost With Python: Gradient Boosted Trees with XGBoost and scikit-learn*. Machine Learning Mastery.
- ChemAnalyst. (2022). *Methanol Market Analysis: Plant Capacity, Production, Operating Efficiency, Demand & Supply, End-User Industries, Sales Channel, Regional Demand, Company Share, Foreign Trade, 2015-2032*.
<https://www.chemanalyst.com/industry-report/methanol-market-219>
- Chen, D., Mao, D., Wang, G., Guo, X., & Yu, J. (2019). CO₂ hydrogenation to methanol over CuO-ZnO-ZrO₂ catalyst prepared by polymeric precursor method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 89(3), 686-699. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-04924-5>
- Chou, C.-Y., & Lobo, R. F. (2019). Direct conversion of CO₂ into methanol over promoted indium oxide-based catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 583, 117144.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117144>
- Cored, J., Lopes, C. W., Liu, L., Soriano, J., Agostini, G., Solsona, B., Sánchez-Tovar, R., & Concepción, P. (2022). Cu-Ga³⁺-doped wurtzite ZnO interface as driving force for enhanced methanol production in co-precipitated Cu/ZnO/Ga₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, 407, 149-161. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.01.032>
- Deka, T. J., Osman, A. I., Baruah, D. C., & Rooney, D. W. (2022). Methanol fuel production, utilization, and techno-economy: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(6), 3525-3554. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01485-y>
- Deraz, N. (2017). Sintering process and catalysis. *International Journal of Nanomaterials, Nanotechnology and Nanomedicine*, 004-008. <https://doi.org/10.17352/2455-3492.000023>
- Desgagnés, A., & Iliuta, M. C. (2023). Intensification of CO₂ hydrogenation by in-situ water removal using hybrid catalyst-adsorbent materials: Effect of preparation method and operating conditions on the RWGS reaction as a case study. *Chemical Engineering Journal*, 454, 140214. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140214>

Díez-Ramírez, J., Dorado, F., de la Osa, A. R., Valverde, J. L., & Sánchez, P. (2017).

Hydrogenation of CO₂ to Methanol at Atmospheric Pressure over Cu/ZnO Catalysts: Influence of the Calcination, Reduction, and Metal Loading. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(8), 1979-1987. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04662>

Dimian, A. C., Bildea, C. S., & Kiss, A. A. (2019). 3—Methanol. En A. C. Dimian, C. S.

Bildea, & A. A. Kiss (Eds.), *Applications in Design and Simulation of Sustainable Chemical Processes* (pp. 101-145). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63876-2.00003-6>

Dumesic, J. A., Huber, G. W., & Boudart, M. (2008). Principles of Heterogeneous Catalysis.

En *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. John Wiley & Sons, Ltd.

<https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0001>

Ermakova, M. A., Ermakov, D. Y., Chuvilin, A. L., & Kuvshinov, G. G. (2001). Decomposition

of Methane over Iron Catalysts at the Range of Moderate Temperatures: The Influence of Structure of the Catalytic Systems and the Reaction Conditions on the Yield of Carbon and Morphology of Carbon Filaments. *Journal of Catalysis*, 201(2), 183-197. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3243>

European Commission. (s. f.). *EDGAR - Emissions Database for Global Atmospheric*

Research. Recuperado 18 de enero de 2023, de

https://edgar.jrc.ec.europa.eu/climate_change

European Environment Agency. (2019). *Trends in atmospheric concentrations of CO₂ (ppm),*

CH₄ (ppb) and N₂O (ppb), between 1800 and 2017. [https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/atmospheric-concentration-of-carbon-dioxide-5#tab-](https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/atmospheric-concentration-of-carbon-dioxide-5#tab-chart_5_filters=%7B%22rowFilters%22%3A%7B%7D%3B%22columnFilters%22%3A%7B%22pre_config_pollutant%22%3A%5B%22CO2%20(ppm)%22%5D%7D%7D)

[chart_5_filters=%7B%22rowFilters%22%3A%7B%7D%3B%22columnFilters%22%3A%7B%22pre_config_pollutant%22%3A%5B%22CO2%20\(ppm\)%22%5D%7D%7D](https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/atmospheric-concentration-of-carbon-dioxide-5#tab-chart_5_filters=%7B%22rowFilters%22%3A%7B%7D%3B%22columnFilters%22%3A%7B%22pre_config_pollutant%22%3A%5B%22CO2%20(ppm)%22%5D%7D%7D)

Forzatti, P., & Lietti, L. (1999). Catalyst deactivation. *Catalysis Today*, 52(2), 165-181.

[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00074-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00074-7)

- Frei, M. S., Mondelli, C., García-Muelas, R., Kley, K. S., Puértolas, B., López, N., Safonova, O. V., Stewart, J. A., Curulla Ferré, D., & Pérez-Ramírez, J. (2019). Atomic-scale engineering of indium oxide promotion by palladium for methanol production via CO₂ hydrogenation. *Nature Communications*, 10(1), Article 1.
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-11349-9>
- Gaikwad, R., Bansode, A., & Urakawa, A. (2016). High-pressure advantages in stoichiometric hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *Journal of Catalysis*, 343, 127-132. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.02.005>
- Ganesh, I. (2014). Conversion of carbon dioxide into methanol – a potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 221-257. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.045>
- Gao, D., Qiu, X., Zhang, Y., & Liu, P. (2018). Life cycle analysis of coal based methanol-to-olefins processes in China. *Computers & Chemical Engineering*, 109, 112-118.
<https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.11.001>
- Gavurova, B., Rigelsky, M., & Ivankova, V. (2021). Greenhouse Gas Emissions and Health in the Countries of the European Union. *Frontiers in Public Health*, 9.
<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpubh.2021.756652>
- Gesmanee, S., & Koo-amornpattana, W. (2017). Catalytic hydrogenation of CO₂ for methanol production in fixed-bed reactor using Cu-Zn supported on gamma-Al₂O₃. *Energy Procedia*, 138, 739-744. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.211>
- Global CCS Institute. (s. f.-a). *CCS Explained: The Basics*. Recuperado 21 de marzo de 2023, de <https://www.globalccsinstitute.com/resources/ccs-101-the-basics/>
- Global CCS Institute. (s. f.-b). *Understanding CCS*. Recuperado 24 de enero de 2023, de <https://www.globalccsinstitute.com/about/what-is-ccs/>
- Graaf, G. H., & Winkelman, J. G. M. (2016). Chemical Equilibria in Methanol Synthesis Including the Water–Gas Shift Reaction: A Critical Reassessment. *Industrial &*

Engineering Chemistry Research, 55(20), 5854-5864.

<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00815>

Guil-López, R., Mota, N., Llorente, J., Millán, E., Pawelec, B., Fierro, J. L. G., & Navarro, R.

M. (2019). Methanol Synthesis from CO₂: A Review of the Latest Developments in Heterogeneous Catalysis. *Materials*, 12(23), Article 23.

<https://doi.org/10.3390/ma12233902>

Guo, J., Chen, Z., Wu, A., Chang, F., Wang, P., Hu, D., Wu, G., Xiong, Z., Yu, P., & Chen, P.

(2015). Electronic promoter or reacting species? The role of LiNH₂ on Ru in catalyzing NH₃ decomposition. *Chemical Communications*, 51(82), 15161-15164.

<https://doi.org/10.1039/C5CC04645A>

Guo, X., Mao, D., Lu, G., Wang, S., & Wu, G. (2011). The influence of La doping on the catalytic behavior of Cu/ZrO₂ for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation.

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 345(1), 60-68.

<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.05.019>

Guzmán, H., Salomone, F., Batuecas, E., Tommasi, T., Russo, N., Bensaid, S., &

Hernández, S. (2021). How to make sustainable CO₂ conversion to Methanol:

Thermocatalytic versus electrocatalytic technology. *Chemical Engineering Journal*, 417, 127973. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127973>

Hagen, J. (2015). *Industrial Catalysis: A practical approach* (Third edition). Wiley-VCH.

Hai, A., Bharath, G., Patah, M. F. A., Daud, W. M. A. W., K., R., Show, P., & Banat, F.

(2023). Machine learning models for the prediction of total yield and specific surface area of biochar derived from agricultural biomass by pyrolysis. *Environmental*

Technology & Innovation, 30, 103071. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103071>

Ham, H., Baek, S. W., Shin, C.-H., & Bae, J. W. (2019). Roles of Structural Promoters for

Direct CO₂ Hydrogenation to Dimethyl Ether over Ordered Mesoporous Bifunctional Cu/M-Al₂O₃ (M = Ga or Zn). *ACS Catalysis*, 9(1), 679-690.

<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04060>

- Han, J.-T., Su, H., Tan, L., & Li, C.-J. (2023). In aqua dual selective photocatalytic conversion of methane to formic acid and methanol with oxygen and water as oxidants without overoxidation. *IScience*, 26(2), 105942.
<https://doi.org/10.1016/j.isci.2023.105942>
- Han, Z., Tang, C., Wang, J., Li, L., & Li, C. (2021). Atomically dispersed Ptn+ species as highly active sites in Pt/In2O3 catalysts for methanol synthesis from CO2 hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 394, 236-244.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.06.018>
- Hartadi, Y., Widmann, D., & Behm, R. J. (2015). CO2 Hydrogenation to Methanol on Supported Au Catalysts under Moderate Reaction Conditions: Support and Particle Size Effects. *ChemSusChem*, 8(3), 456-465. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402645>
- He, Z., Peng, J., Lei, C., Xie, S., Zou, D., & Liu, Y. (2023). Prediction of superior thermoelectric performance in unexplored doped-BiCuSeO via machine learning. *Materials & Design*, 229, 111868. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111868>
- Himeda, Y. (2021). *CO2 Hydrogenation catalysis*. Wiley-VCH.
- Holechek, J. L., Geli, H. M. E., Sawalhah, M. N., & Valdez, R. (2022). A Global Assessment: Can Renewable Energy Replace Fossil Fuels by 2050? *Sustainability*, 14(8), Article 8. <https://doi.org/10.3390/su14084792>
- Huang, C.-H., & Tan, C.-S. (2014). A Review: CO2 Utilization. *Aerosol and Air Quality Research*, 14(2), 480-499. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.10.0326>
- IEA. (2020). Energy technology perspectives 2020. *Energy Technology Perspectives*.
<https://www.iea.org/reports/ccus-in-clean-energy-transitions>
- IEA. (2021). *Net Zero by 2050—A Roadmap for the Global Energy Sector*.
<https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>
- Iliev, S. (2018). Comparison of Ethanol and Methanol Blending with Gasoline Using Engine Simulation. En *Biofuels—Challenges and opportunities*. IntechOpen.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.81776>

- International Energy Agency. (2021). *About CCUS. Playing an important and diverse role in meeting global energy and climate goals*. <https://www.iea.org/reports/about-ccus>
- IPCC. (2005). *Carbon Dioxide Capture and Storage—IPCC*.
<https://www.ipcc.ch/report/carbon-dioxide-capture-and-storage/>
- IPCC. (2022). *Global Warming of 1.5°C: IPCC Special Report on Impacts of Global Warming of 1.5°C above Pre-industrial Levels in Context of Strengthening Response to Climate Change, Sustainable Development, and Efforts to Eradicate Poverty*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781009157940>
- Jadhav, S. G., Vaidya, P. D., Bhanage, B. M., & Joshi, J. B. (2014). Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(11), 2557-2567.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.03.005>
- Jebli, I., Belouadha, F.-Z., Kabbaj, M. I., & Tilioua, A. (2021). Prediction of solar energy guided by pearson correlation using machine learning. *Energy*, 224, 120109.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120109>
- Jiang, X., Nie, X., Guo, X., Song, C., & Chen, J. G. (2020). Recent Advances in Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol via Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, 120(15), 7984-8034. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00723>
- Jiang, Z., Xiao, T., Kuznetsov, V. L., & Edwards, P. P. (2010). Turning carbon dioxide into fuel. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1923), 3343-3364. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0119>
- Kanuri, S., Roy, S., Chakraborty, C., Datta, S. P., Singh, S. A., & Dinda, S. (2022). An insight of CO₂ hydrogenation to methanol synthesis: Thermodynamics, catalysts, operating parameters, and reaction mechanism. *International Journal of Energy Research*, 46(5), 5503-5522. <https://doi.org/10.1002/er.7562>
- Khobragade, R., Roškarič, M., Žerjav, G., Košiček, M., Zavašnik, J., Van de Velde, N., Jerman, I., Tušar, N. N., & Pintar, A. (2021). Exploring the effect of morphology and

- surface properties of nanoshaped Pd/CeO₂ catalysts on CO₂ hydrogenation to methanol. *Applied Catalysis A: General*, 627, 118394.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118394>
- Kiangala, S. K., & Wang, Z. (2021). An effective adaptive customization framework for small manufacturing plants using extreme gradient boosting-XGBoost and random forest ensemble learning algorithms in an Industry 4.0 environment. *Machine Learning with Applications*, 4, 100024. <https://doi.org/10.1016/j.mlwa.2021.100024>
- Kiss, A. A., Pragt, J. J., Vos, H. J., Bargeman, G., & de Groot, M. T. (2016). Novel efficient process for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, 284, 260-269. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.101>
- Kleiber, S., Pallua, M., Siebenhofer, M., & Lux, S. (2021). Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Methanol over Cu/MgO Catalysts in a Semi-Continuous Reactor. *Energies*, 14(14), Article 14. <https://doi.org/10.3390/en14144319>
- Leung, D. Y. C., Caramanna, G., & Maroto-Valer, M. M. (2014). An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 426-443. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093>
- Li, J., Ma, X., Liu, H., & Zhang, X. (2018). Life cycle assessment and economic analysis of methanol production from coke oven gas compared with coal and natural gas routes. *Journal of Cleaner Production*, 185, 299-308.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.100>
- Li, S., Guo, L., & Ishihara, T. (2020). Hydrogenation of CO₂ to methanol over Cu/AlCeO catalyst. *Catalysis Today*, 339, 352-361. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.015>
- Liang, B., Ma, J., Su, X., Yang, C., Duan, H., Zhou, H., Deng, S., Li, L., & Huang, Y. (2019). Investigation on Deactivation of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst for CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(21), 9030-9037.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01546>

- Liang, Z., Gao, P., Tang, Z., Lv, M., & Sun, Y. (2017). Three dimensional porous Cu-Zn/Al foam monolithic catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol in microreactor. *Journal of CO₂ Utilization*, 21, 191-199. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.05.023>
- Liu, G., Hagelin-Weaver, H., & Welt, B. (2023). A Concise Review of Catalytic Synthesis of Methanol from Synthesis Gas. *Waste*, 1(1), Article 1. <https://doi.org/10.3390/waste1010015>
- Liu, Y., Li, G., Chen, Z., Shen, Y., Zhang, H., Wang, S., Qi, J., Zhu, Z., Wang, Y., & Gao, J. (2020). Comprehensive analysis of environmental impacts and energy consumption of biomass-to-methanol and coal-to-methanol via life cycle assessment. *Energy*, 204, 117961. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117961>
- Lončarević, D., & Čupić, Ž. (2019). Chapter 4—The perspective of using nanocatalysts in the environmental requirements and energy needs of industry. En S. Thomas, Y. Grohens, & Y. B. Pottathara (Eds.), *Industrial Applications of Nanomaterials* (pp. 91-122). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815749-7.00004-9>
- Lu, Z., Wang, J., Sun, K., Xiong, S., Zhang, Z., & Liu, C. (2022). CO₂ hydrogenation to methanol over Rh/In₂O₃–ZrO₂ catalyst with improved activity. *Green Chemical Engineering*, 3(2), 165-170. <https://doi.org/10.1016/j.gce.2021.12.002>
- Mac Dowell, N., Fennell, P. S., Shah, N., & Maitland, G. C. (2017). The role of CO₂ capture and utilization in mitigating climate change. *Nature Climate Change*, 7(4), Article 4. <https://doi.org/10.1038/nclimate3231>
- Marchetti, J. M. (2021). *Reaction engineering, catalyst preparation, and kinetics* (First edition). CRC Press.
- Marcos, F. C. F., Cavalcanti, F. M., Petrolini, D. D., Lin, L., Betancourt, L. E., Senanayake, S. D., Rodriguez, J. A., Assaf, J. M., Giudici, R., & Assaf, E. M. (2022). Effect of operating parameters on H₂/CO₂ conversion to methanol over Cu-Zn oxide supported on ZrO₂ polymorph catalysts: Characterization and kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 427, 130947. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130947>

- Methanol Institute. (s. f.-a). *Essential Methanol Infographic*. Recuperado 27 de marzo de 2023, de <https://www.methanol.org/essential-methanol-infographic/>
- Methanol Institute. (s. f.-b). *Methanol Price and Supply/Demand*. Recuperado 25 de marzo de 2023, de <https://www.methanol.org/methanol-price-supply-demand/>
- Methanol Institute. (s. f.-c). *Renewable Methanol*. Recuperado 27 de marzo de 2023, de <https://www.methanol.org/renewable/>
- Methanol Market Services Asia. (s. f.). *Methanol to Olefins (MTO)*. Recuperado 28 de marzo de 2023, de <https://www.methanolmsa.com/mto/>
- Meunier, N., Chauvy, R., Mouhoubi, S., Thomas, D., & De Weireld, G. (2020). Alternative production of methanol from industrial CO₂. *Renewable Energy*, 146, 1192-1203. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.010>
- Murthy, P. S., Liang, W., Jiang, Y., & Huang, J. (2021). Cu-Based Nanocatalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Energy & Fuels*, 35(10), 8558-8584. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00625>
- NASA Global Climate Change. (s. f.). *Carbon Dioxide Concentration*. Climate Change: Vital Signs of the Planet. Recuperado 18 de enero de 2023, de <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide>
- Nocito, F., & Dibenedetto, A. (2020). Atmospheric CO₂ mitigation technologies: Carbon capture utilization and storage. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 21, 34-43. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.10.002>
- Numpilai, T., Kidkhunthod, P., Cheng, C. K., Wattanakit, C., Chareonpanich, M., Limtrakul, J., & Witoon, T. (2021). CO₂ hydrogenation to methanol at high reaction temperatures over In₂O₃/ZrO₂ catalysts: Influence of calcination temperatures of ZrO₂ support. *Catalysis Today*, 375, 298-306. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.011>
- Ojelade, O. A., & Zaman, S. F. (2020). A Review on Pd Based Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol: In-Depth Activity and DRIFTS Mechanistic Study.

Catalysis Surveys from Asia, 24(1), 11-37. [https://doi.org/10.1007/s10563-019-09287-](https://doi.org/10.1007/s10563-019-09287-z)

z

Olah, G. A., Goeppert, A., & Prakash, G. K. S. (2018). *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy* (Third Edition). Wiley-VCH.

Olivier, J. G. J., & Peters, J. A. H. W. (2020). *Trends in Global CO₂ and Total Greenhouse Gas Emissions; 2020 Report* [Text]. PBL Netherlands Environmental Assessment Agency. <https://www.pbl.nl/en/publications/trends-in-global-co2-and-total-greenhouse-gas-emissions-2020-report>

Olofintuyi, S. S., Olajubu, E. A., & Olanike, D. (2023). An ensemble deep learning approach for predicting cocoa yield. *Heliyon*, 9(4), e15245. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15245>

Oshiro, T. M., Perez, P. S., & Baranauskas, J. A. (2012). How Many Trees in a Random Forest? En P. Perner (Ed.), *Machine Learning and Data Mining in Pattern Recognition* (Vol. 7376, pp. 154-168). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-31537-4_13

Pal, R. (2016). *Predictive Modeling of Drug Sensitivity*. Academic Press.

Paper, D. (2020). Scikit-Learn Classifier Tuning from Simple Training Sets. En D. Paper (Ed.), *Hands-on Scikit-Learn for Machine Learning Applications: Data Science Fundamentals with Python* (pp. 137-163). Apress. https://doi.org/10.1007/978-1-4842-5373-1_5

Poths, P., Morgan, H. W. T., Li, G., Fuchs, A., Anderson, S. L., & Alexandrova, A. N. (2023). Promoter–Poison Partnership Protects Platinum Performance in Coked Cluster Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 127(11), 5376-5384. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c00156>

Ren, M., Zhang, Y., Wang, X., & Qiu, H. (2022). Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Methanol: A Review. *Catalysts*, 12(4), Article 4. <https://doi.org/10.3390/catal12040403>

- Rezvani, A., Abdel-Mageed, A. M., Ishida, T., Murayama, T., Parlinska-Wojtan, M., & Behm, R. J. (2020). CO₂ Reduction to Methanol on Au/CeO₂ Catalysts: Mechanistic Insights from Activation/Deactivation and SSITKA Measurements. *ACS Catalysis*, 10(6), 3580-3594. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04655>
- Roode-Gutzmer, Q. I., Kaiser, D., & Bertau, M. (2019). Renewable Methanol Synthesis. *ChemBioEng Reviews*, 6(6), 209-236. <https://doi.org/10.1002/cben.201900012>
- Roy, S., Cherevotan, A., & Peter, S. C. (2018). Thermochemical CO₂ Hydrogenation to Single Carbon Products: Scientific and Technological Challenges. *ACS Energy Letters*, 3(8), 1938-1966. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.8b00740>
- Santana, C. S., Rasteiro, L. F., Marcos, F. C. F., Assaf, E. M., Gomes, J. F., & Assaf, J. M. (2022). Influence of Al, Cr, Ga, or Zr as promoters on the performance of Cu/ZnO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol. *Molecular Catalysis*, 528, 112512. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112512>
- Saravanan, A., Senthil kumar, P., Vo, D.-V. N., Jeevanantham, S., Bhuvaneswari, V., Anantha Narayanan, V., Yaashikaa, P. R., Swetha, S., & Reshma, B. (2021). A comprehensive review on different approaches for CO₂ utilization and conversion pathways. *Chemical Engineering Science*, 236, 116515. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116515>
- Syedmohammadi, J., Zeinadini, A., Navidi, M. N., & McDowell, R. W. (2023). A new robust hybrid model based on support vector machine and firefly meta-heuristic algorithm to predict pistachio yields and select effective soil variables. *Ecological Informatics*, 74, 102002. <https://doi.org/10.1016/j.ecoinf.2023.102002>
- Shah, Y. T. (2022). *CO₂ Capture, Utilization, and Sequestration Strategies* (First edition). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781003229575>
- Shi, T., Men, Y., Liu, S., Wang, J., Li, Z., Qin, K., Tian, D., An, W., Pan, X., & Li, L. (2022). Engineering the crystal facets of Pt/In₂O₃ catalysts for high-efficiency methanol

- synthesis from CO₂ hydrogenation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 651, 129782. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129782>
- Shi, Y., Su, W., Wei, X., Song, X., Bai, Y., Wang, J., Lv, P., & Yu, G. (2023). Highly active MIL-68(In)-derived In₂O₃ hollow tubes catalysts to boost CO₂ hydrogenation to methanol. *Fuel*, 334, 126811. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126811>
- Shi, Z., Tan, Q., Tian, C., Pan, Y., Sun, X., Zhang, J., & Wu, D. (2019). CO₂ hydrogenation to methanol over Cu-In intermetallic catalysts: Effect of reduction temperature. *Journal of Catalysis*, 379, 78-89. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.09.024>
- Singh, V., Chen, S.-S., Singhanian, M., Nanavati, B., kar, A. kumar, & Gupta, A. (2022). How are reinforcement learning and deep learning algorithms used for big data based decision making in financial industries—A review and research agenda. *International Journal of Information Management Data Insights*, 2(2), 100094. <https://doi.org/10.1016/j.jjime.2022.100094>
- Song, C. (2006). Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. *Catalysis Today*, 115(1), 2-32. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.029>
- Suenaga, D., Takase, Y., Abe, T., Orita, G., & Ando, S. (2023). Prediction accuracy of Random Forest, XGBoost, LightGBM, and artificial neural network for shear resistance of post-installed anchors. *Structures*, 50, 1252-1263. <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2023.02.066>
- Sun, K., Fan, Z., Ye, J., Yan, J., Ge, Q., Li, Y., He, W., Yang, W., & Liu, C. (2015). Hydrogenation of CO₂ to methanol over In₂O₃ catalyst. *Journal of CO₂ Utilization*, 12, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2015.09.002>
- Suvarna, M., Araújo, T. P., & Pérez-Ramírez, J. (2022). A generalized machine learning framework to predict the space-time yield of methanol from thermocatalytic CO₂

- hydrogenation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 315, 121530.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121530>
- Tariq, A., Ruiz Esquius, J., Davies, T. E., Bowker, M., Taylor, S. H., & Hutchings, G. J. (2021). Combination of Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalysts and ZSM-5 Zeolites to Produce Oxygenates from CO₂ and H₂. *Topics in Catalysis*, 64(17), 965-973.
<https://doi.org/10.1007/s11244-021-01447-8>
- Tian, X., Song, S., Chen, F., Qi, X., Wang, Y., & Zhang, Q. (2022). Machine learning-guided property prediction of energetic materials: Recent advances, challenges, and perspectives. *Energetic Materials Frontiers*, 3(3), 177-186.
<https://doi.org/10.1016/j.enmf.2022.07.005>
- Ting, K. W., Toyao, T., Siddiki, S. M. A. H., & Shimizu, K. (2019). Low-Temperature Hydrogenation of CO₂ to Methanol over Heterogeneous TiO₂-Supported Re Catalysts. *ACS Catalysis*, 9(4), 3685-3693. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04821>
- Toyao, T., Maeno, Z., Takakusagi, S., Kamachi, T., Takigawa, I., & Shimizu, K. (2019). Machine Learning for Catalysis Informatics: Recent Applications and Prospects. *ACS Catalysis*, 10(3), 2260-2297. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04186>
- Triton Market Research. (2019). *GLOBAL METHANOL MARKET 2019-2027*.
<https://www.tritonmarketresearch.com/reports/methanol-market>
- Ud Din, I., Shaharun, M. S., Naeem, A., Tasleem, S., & Rafie Johan, M. (2018). Carbon nanofibers based copper/zirconia catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol: Effect of copper concentration. *Chemical Engineering Journal*, 334, 619-629. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.087>
- Ud Din, I., Shaharun, M. S., Subbarao, D., & Naeem, A. (2015). Synthesis, characterization and activity pattern of carbon nanofibers based copper/zirconia catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol: Influence of calcination temperature. *Journal of Power Sources*, 274, 619-628. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.087>

- Uddin, M. G., Nash, S., Mahammad Diganta, M. T., Rahman, A., & Olbert, A. I. (2022). Robust machine learning algorithms for predicting coastal water quality index. *Journal of Environmental Management*, 321, 115923. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115923>
- United Nations. (s. f.). *El Acuerdo de París | Naciones Unidas*. United Nations. Recuperado 4 de marzo de 2023, de <https://www.un.org/es/climatechange/paris-agreement>
- United Nations Climate Change. (s. f.). *The Paris Agreement*. Recuperado 17 de enero de 2023, de <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>
- United States Environmental Protection Agency. (2022). *Climate Change Indicators: Greenhouse Gases* [Reports and Assessments]. <https://www.epa.gov/climate-indicators/greenhouse-gases>
- Valluri, S., Claremboux, V., & Kawatra, S. (2022). Opportunities and challenges in CO₂ utilization. *Journal of Environmental Sciences*, 113, 322-344. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.05.043>
- Virmani, N., Agarwal, S., Raut, R. D., Paul, S. K., & Mahmood, H. (2022). Adopting net-zero in emerging economies. *Journal of Environmental Management*, 321, 115978. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115978>
- Virro, H., Kmoch, A., Vainu, M., & Uemaa, E. (2022). Random forest-based modeling of stream nutrients at national level in a data-scarce region. *Science of The Total Environment*, 840, 156613. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156613>
- Wang, J., Meeprasert, J., Han, Z., Wang, H., Feng, Z., Tang, C., Sha, F., Tang, S., Li, G., Pidko, E. A., & Li, C. (2022). Highly dispersed Cd cluster supported on TiO₂ as an efficient catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol. *Chinese Journal of Catalysis*, 43(3), 761-770. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63907-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63907-4)
- Wang, J., Sun, K., Jia, X., & Liu, C. (2021). CO₂ hydrogenation to methanol over Rh/In₂O₃ catalyst. *Catalysis Today*, 365, 341-347. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.05.020>

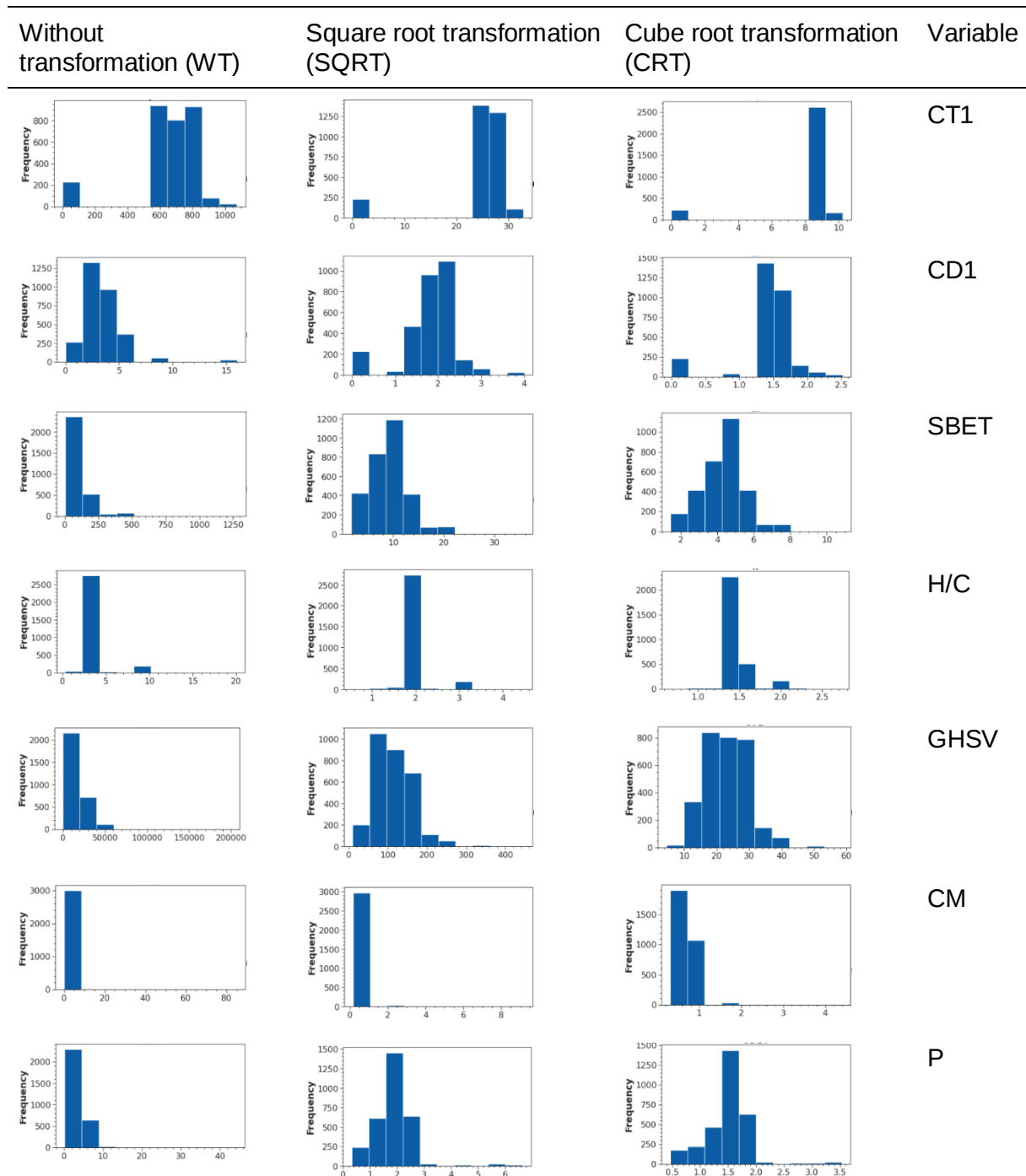
- Wang, W., Qu, Z., Song, L., & Fu, Q. (2020). Effect of the nature of copper species on methanol synthesis from CO₂ hydrogenation reaction over CuO/Ce_{0.4}Zr_{0.6}O₂ catalyst. *Molecular Catalysis*, 493, 111105.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111105>
- Wang, W., Wang, S., Ma, X., & Gong, J. (2011). Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3703-3727.
<https://doi.org/10.1039/C1CS15008A>
- World Meteorological Organization. (2021). *Greenhouse Gas Bulletin: Another Year Another Record*. <https://public.wmo.int/en/media/press-release/greenhouse-gas-bulletin-another-year-another-record>
- Wu, J., Saito, M., Takeuchi, M., & Watanabe, T. (2001). The stability of Cu/ZnO-based catalysts in methanol synthesis from a CO₂-rich feed and from a CO-rich feed. *Applied Catalysis A: General*, 218(1), 235-240. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00650-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00650-0)
- Wu, Q., Liang, S., Zhang, T., Louis, B., & Wang, Q. (2022). Current advances in bimetallic catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol. *Fuel*, 313, 122963.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122963>
- Wu, Q., Shen, C., Rui, N., Sun, K., & Liu, C. (2021). Experimental and theoretical studies of CO₂ hydrogenation to methanol on Ru/In₂O₃. *Journal of CO₂ Utilization*, 53, 101720.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101720>
- Yang, H., Zhang, C., Gao, P., Wang, H., Li, X., Zhong, L., Wei, W., & Sun, Y. (2017). A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons. *Catalysis Science & Technology*, 7(20), 4580-4598.
<https://doi.org/10.1039/C7CY01403A>
- Yang, L., Ge, X., Wan, C., Yu, F., & Li, Y. (2014). Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 1133-1152. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.008>

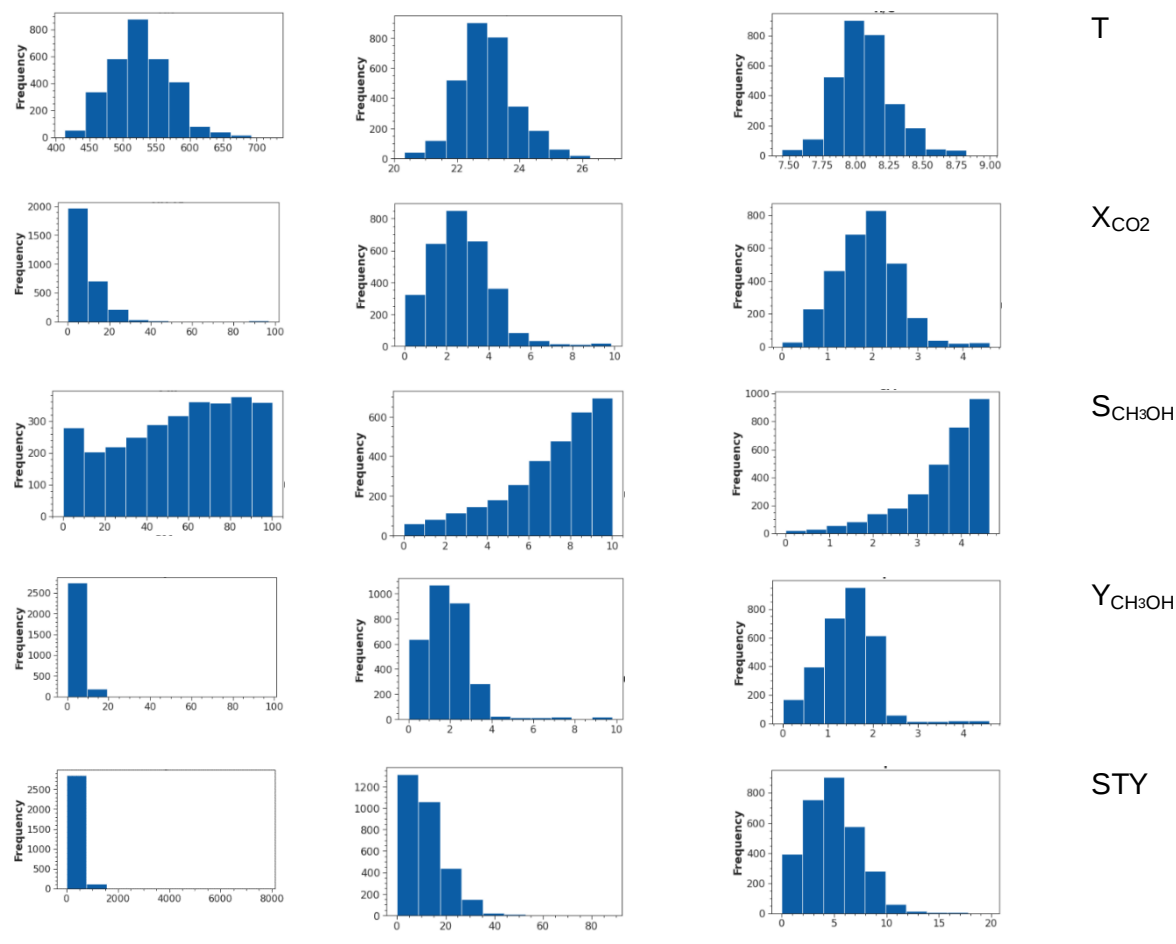
- Yang, Y.-N., Huang, C.-W., Nguyen, V.-H., & Wu, J. C.-S. (2022). Enhanced methanol production by two-stage reaction of CO₂ hydrogenation at atmospheric pressure. *Catalysis Communications*, 162, 106373. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2021.106373>
- Yao, B., Ma, W., Gonzalez-Cortes, S., Xiao, T., & Edwards, P. P. (2017). Thermodynamic study of hydrocarbon synthesis from carbon dioxide and hydrogen. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 7(5), 942-957. <https://doi.org/10.1002/ghg.1694>
- Yoro, K., & Daramola, M. O. (2020). CO₂ emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect (pp. 1-28). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819657-1.00001-32>
- Zachopoulos, A., & Heracleous, E. (2017). Overcoming the equilibrium barriers of CO₂ hydrogenation to methanol via water sorption_ A thermodynamic analysis. *Journal of CO₂ Utilization*. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.06.007>
- Zhang, C., Wang, L., Etim, U. J., Song, Y., Gazit, O. M., & Zhong, Z. (2022). Oxygen vacancies in Cu/TiO₂ boost strong metal-support interaction and CO₂ hydrogenation to methanol. *Journal of Catalysis*, 413, 284-296. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.06.026>
- Zhang, G., Fan, G., Yang, L., & Li, F. (2020). Tuning surface-interface structures of ZrO₂ supported copper catalysts by in situ introduction of indium to promote CO₂ hydrogenation to methanol. *Applied Catalysis A: General*, 605, 117805. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117805>
- Zhang, Z., Shen, C., Sun, K., & Liu, C.-J. (2022). Improvement in the activity of Ni/In₂O₃ with the addition of ZrO₂ for CO₂ hydrogenation to methanol. *Catalysis Communications*, 162, 106386. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2021.106386>
- Zhong, J., Yang, X., Wu, Z., Liang, B., Huang, Y., & Zhang, T. (2020). State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO₂ hydrogenation to methanol. *Chemical Society Reviews*, 49(5), 1385-1413. <https://doi.org/10.1039/C9CS00614A>

Anexos

Anexo A: Distribución estadística de las variables cuantitativas de la base de datos, aplicando transformación por raíz cuadrada (SQRT), transformación por raíz cúbica (CT) y sin transformación de los datos (WT).

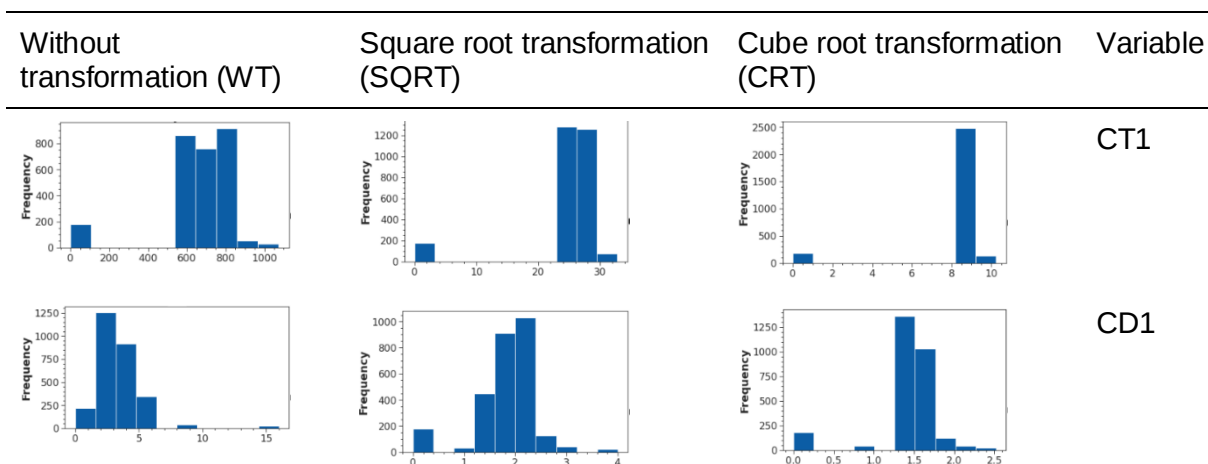
Raw distribution

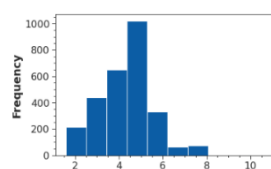
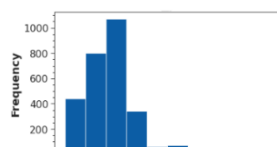
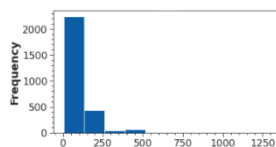




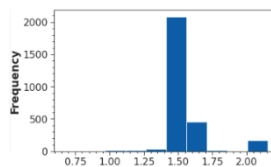
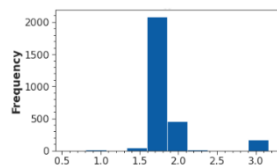
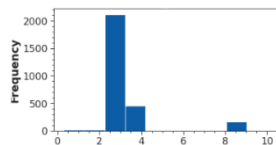
Anexo B: Distribución estadística de las variables cuantitativas obtenidas sin transformación (WT), con transformación por raíz cuadrada (SQRT) y con transformación por raíz cúbica (CT) mediante el enfoque ingenieril.

Engineering approach

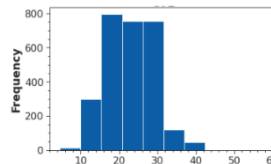
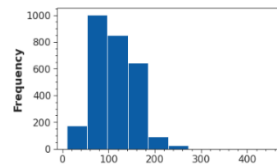
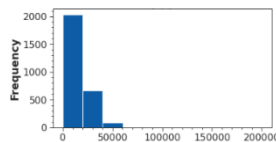




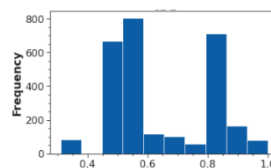
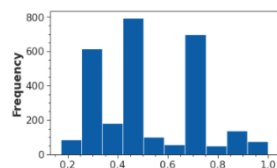
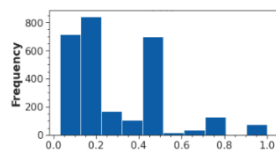
SBET



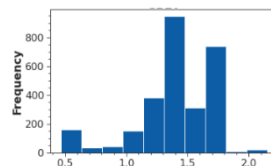
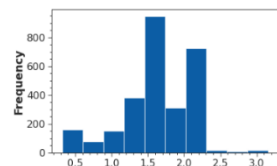
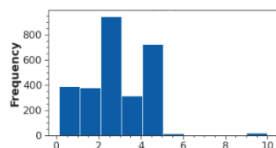
H/C



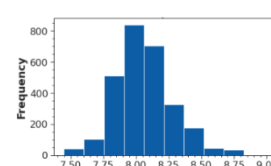
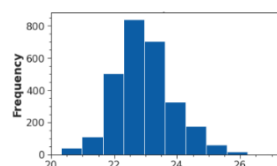
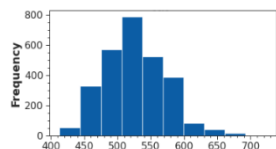
GHSV



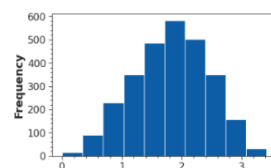
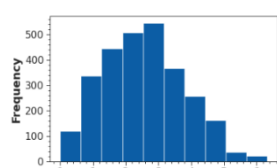
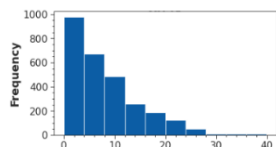
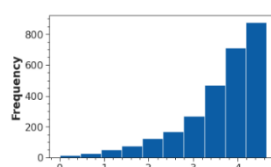
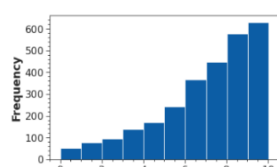
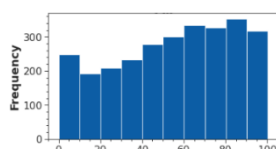
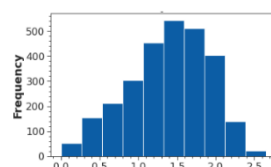
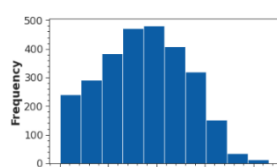
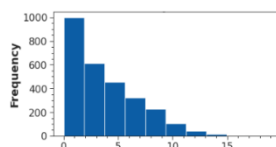
CM

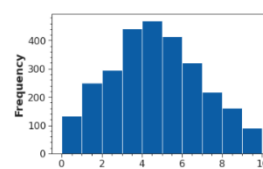
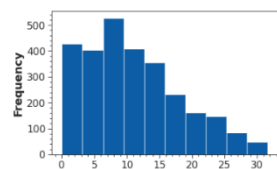
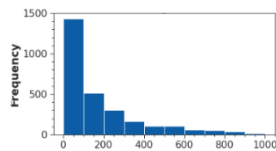


P



T

 X_{CO_2}  S_{CH_3OH}  Y_{CH_3OH}

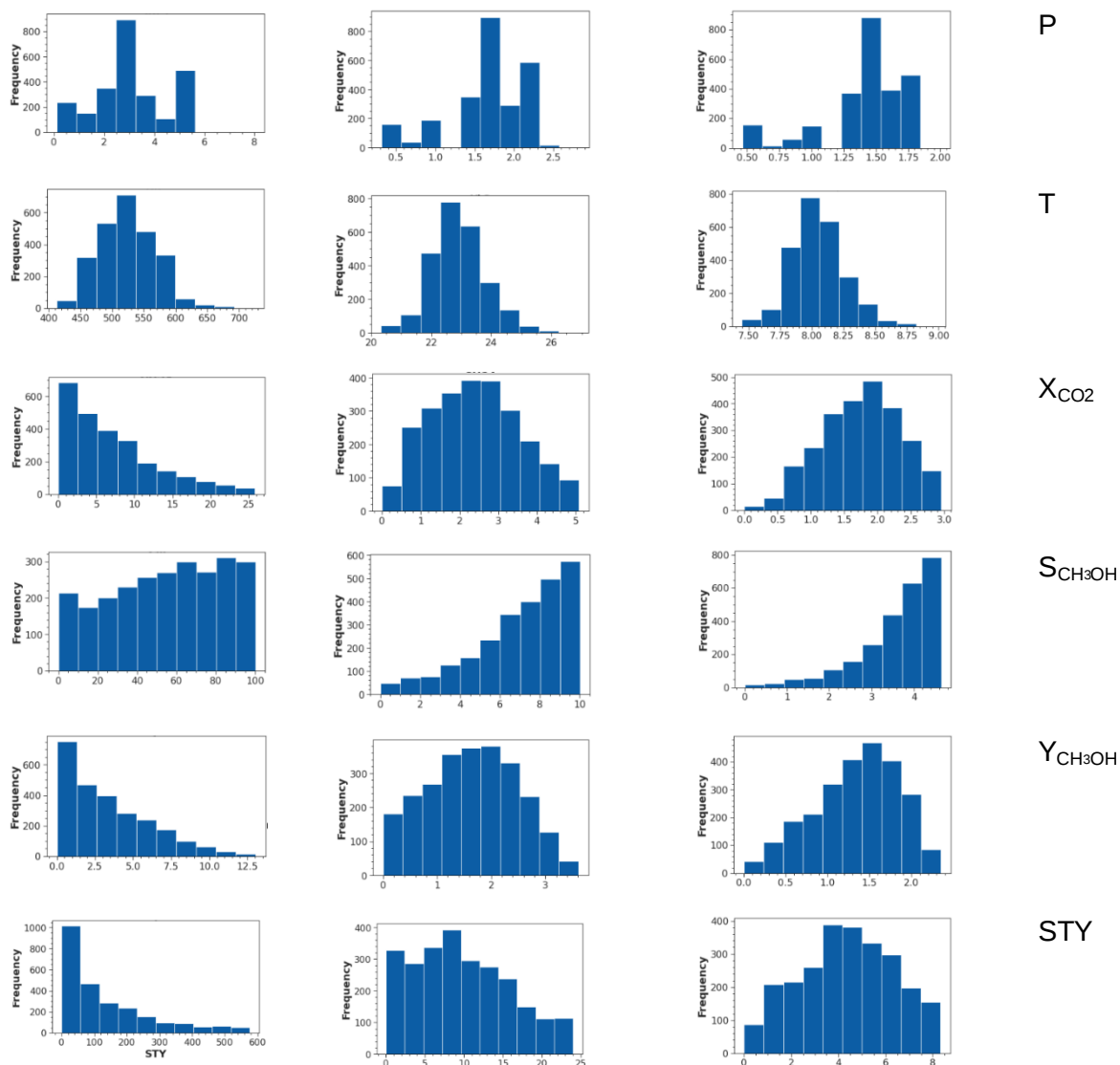


STY

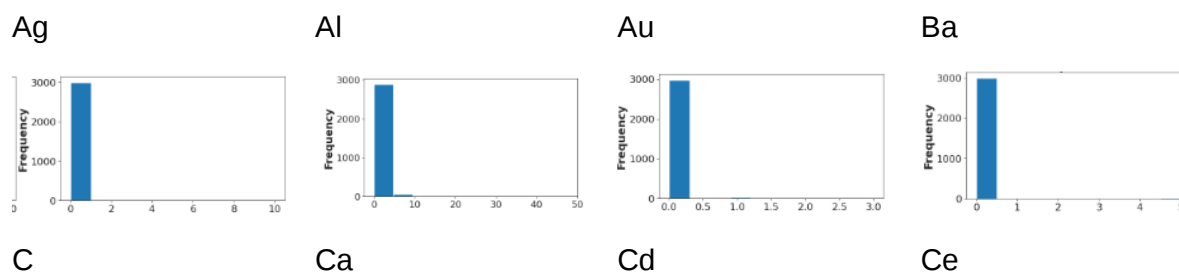
Anexo C: Distribución estadística de las variables cuantitativas obtenidas sin transformación (WT), con transformación por raíz cuadrada (SQRT) y con transformación por raíz cúbica (CRT) mediante el enfoque estadístico.

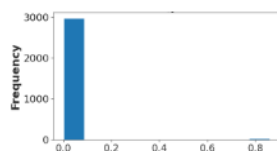
Statistical approach

Without transformation (WT)	Square root transformation (SQRT)	Cube root transformation (CRT)	Variable
			CT1
			CD1
			SBET
			H/C
			GHSV
			CM

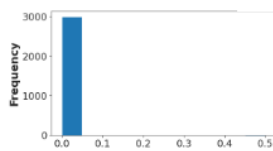


Anexo D: Distribución estadística de la frecuencia del porcentaje en peso de los elementos encontrados en la base de datos obtenidos sin transformación (WT) mediante el enfoque ingenieril.

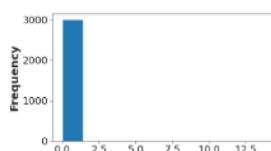




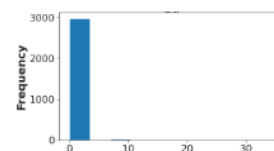
Co



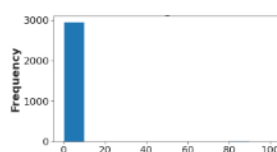
Cr



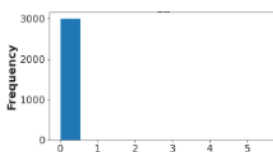
Cu



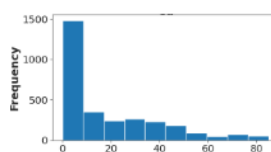
F



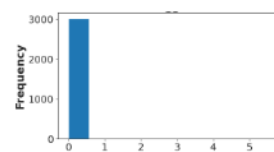
Fe



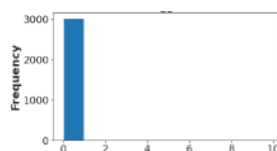
Ga



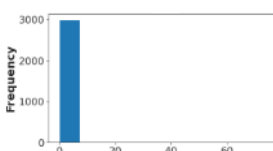
In



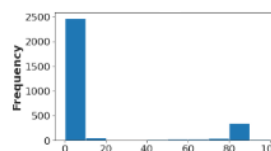
Ir



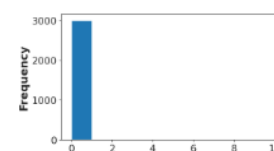
La



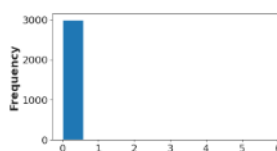
Li



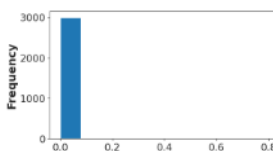
In



Ir



La



Li

Anexo E: Sistema de ponderación empleado para la evaluación de la distribución estadística de las variables obtenidas sin transformación (WT), con transformación por raíz cuadrada (SQRT) y con transformación por raíz cúbica (CRT) aplicando los diferentes enfoques.

Escala	Criterio
	MUY
1	MALO
2	MALO
3	REGULAR
4	BUENO
	MUY
5	BUENO

	Enfoque ingenieril			Enfoque estadístico			Base de datos		
Puntos experimentales	2 797			2 527			3 015		
Variables	WT	SQRT	CRT	WT	SQRT	CRT	WT	SQRT	CRT
SBET	3	4	4	3	3	3	3	3	3
H/C	3	4	4	2	4	2	2	3	3
GHSV	3	5	3	3	4	3	3	3	3
CT1	4	2	3	4	4	3	2	3	3

CD1	3	4	3	3	4	3	3	3	4
P	3	3	4	3	3	3	2	3	3
T	5	4	4	5	4	4	4	3	3
STY			4	3	3	3	3	3	3
TOTAL	24	26	29	26	29	24	22	24	25

Criterio	Ponderación total
Ingenieril	79
Estadístico	79
Base de datos	71