



Universidad de Concepción
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química



Efectos de la dispersión de Ni soportado y de la naturaleza del soporte sobre la reacción de hidrogenación de CO₂

*Memoria de título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para
optar al título profesional de Ingeniero Civil Químico*

Aníbal Maximiliano Gutiérrez Uribe

Profesor Guía

Romel Jiménez Concepción

Profesional supervisor

Francisco Villagra Soza

2023

Concepción (Chile)

© 2023 Aníbal Maximiliano Gutiérrez Uribe

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

Resumen

El aumento de emisiones de CO_2 a la atmósfera ha sido la principal causa del calentamiento global, elevación del nivel del mar y el cambio climático. Esto ha motivado la implementación de estrategias para disminuir y controlar sus emisiones mediante su captura y utilización. Una alternativa es la hidrogenación de CO_2 a CH_4 , para la cual los catalizadores de Ni destacan por su alta actividad catalítica y selectividad a CH_4 , además de un bajo costo. Para producir catalizadores de Ni eficientes es necesario estudiar las características que determinan su desempeño catalítico, motivo por el cual se realizó una investigación para evaluar el efecto del tamaño de partícula de Ni y la naturaleza del soporte en la formación de CH_4 y $\text{CO}_{(g)}$.

Se prepararon catalizadores mediante impregnación húmeda de 0.5%, 1%, 5% y 10% en masa de Ni sobre SiO_2 y ZrO_2 con el fin de obtener distintas dispersiones de metal y, simultáneamente, evaluar el efecto de la naturaleza del soporte. Las muestras fueron caracterizadas mediante TEM, XRD, titulación con N_2O , superficie específica BET y TPR. La actividad de los catalizadores se evaluó en un reactor de lecho fijo, alimentando flujos de 2 mL min^{-1} de CO_2 , 25 mL min^{-1} de H_2 y 73 mL min^{-1} de N_2 , en un rango de temperaturas entre 250°C y 280°C .

Los catalizadores de ZrO_2 evidenciaron una mayor capacidad de dispersión metálica asociada a la interacción del metal con el soporte. Los catalizadores con partículas más pequeñas arrojaron mayores porcentajes de desactivación (7% Ni/ ZrO_2 y 18% Ni/ SiO_2) probablemente causados por sinterización. Para catalizadores de Ni/ SiO_2 se evaluó el efecto del tamaño de partícula, comprobando la sensibilidad de la reacción a la estructura de estos catalizadores. El catalizador de Ni/ SiO_2 con mayor actividad hacia CH_4 fue el de 9 nm con una TOF de 59 h^{-1} , sin embargo, el catalizador con partículas más grandes (13.8 nm) fue el más selectivo a CH_4 con un 65%. Los catalizadores de ZrO_2 mostraron mayores velocidades de formación a CH_4 y selectividades cercanas al 100% hacia este producto. Se verificó la importancia la naturaleza del soporte en catalizadores de Ni para esta reacción, obteniendo valores de TOF de CH_4 cerca de 6 veces mayor sobre catalizadores de ZrO_2 que sobre uno de SiO_2 , con dispersión de Ni similar. Se postula que el soporte ZrO_2 proporciona sitios activos en la interfaz Ni- ZrO_2 que mejoran el desempeño catalítico de los catalizadores. Dentro de los catalizadores estudiados, el de 10% Ni/ ZrO_2 resultó el más activo y selectivo hacia CH_4 .

Summary

The increase of CO₂ emissions into the atmosphere has been the main cause of global warming, sea level rise and climate change. This has motivated the implementation of strategies to reduce and control their emissions through their capture and use. An alternative is the hydrogenation of CO₂ to CH₄, for which Ni catalysts stand out for their high catalytic activity and selectivity to CH₄, in addition to a low cost. To produce efficient Ni catalysts, it is necessary to study the characteristics that determine their catalytic performance, which is why an investigation was carried out to evaluate the effect of Ni particle size and the nature of the support on the formation of CH₄ and CO_(g).

Catalysts were prepared by wet impregnation of 0.5%, 1%, 5% and 10% by mass of Ni on SiO₂ and ZrO₂ to obtain different dispersions of metal and, simultaneously, evaluate the effect of the nature of the support. The samples were characterized by TEM, XRD, titration with N₂O, specific surface BET and TPR. The activity of the catalysts was evaluated in a fixed-bed reactor, feeding flows of 2 mL min⁻¹ of CO₂, 25 mL min⁻¹ of H₂ and 73 mL min⁻¹ of N₂, in a temperature range between 250°C and 280°C.

ZrO₂ supported catalysts showed a greater capacity for metal dispersion associated with the interaction of the metal with the support. Catalysts with smaller particles yielded higher percentages of deactivation (7% Ni/ZrO₂ and 18% Ni/SiO₂) probably caused by sintering. For Ni/SiO₂ catalysts, the effect of particle size was evaluated, checking the sensitivity of the reaction to the structure of these catalysts. The Ni/SiO₂ catalyst with the highest activity towards CH₄ was the 9 nm with a TOF of 59 h⁻¹, however, the catalyst with larger particles (13.8 nm) was the most selective to CH₄ with 65%. ZrO₂ catalysts showed higher formation rates at CH₄ and selectivities close to 100% towards this product. It was verified the importance of the nature of the support in catalysts of Ni for this reaction, obtaining TOF values of CH₄ about 6 times higher on catalysts of ZrO₂ than on one of SiO₂, with dispersion of Ni similar. It is postulated that the ZrO₂ support provides active sites at the Ni-ZrO₂ interface that improve the catalytic performance of catalysts. Among the catalysts studied, the 10% Ni/ZrO₂ was the most active and selective towards CH₄.

Índice

Summary.....	4
Índice de figuras.....	8
Abreviaturas	10
Nomenclatura.....	11
1. Introducción.....	13
2. Antecedentes generales.....	14
2.1 Hidrogenación de CO ₂	14
2.2 Catalizadores para la metanación de CO ₂	15
2.3 Catalizadores de Ni para la metanación de CO ₂	16
2.4 Mecanismos de reacción.....	18
3. Objetivos.....	21
3.1 Objetivo general.....	21
3.2 Objetivos específicos	21
4. Metodología	22
4.1 Preparación de los catalizadores.....	22
4.2 Caracterización de los catalizadores.....	22
4.2.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	22
4.2.2 Difracción de rayos X (XRD)	23
4.2.3 Titulación con N ₂ O.....	23
4.2.4 Superficie específica BET	25
4.2.5 Reducción a temperatura programada (TPR)	25
4.3 Ensayos catalíticos en reactor diferencial de lecho fijo	26
4.4 Limitaciones de transporte	27
4.4.1 Criterio de Weisz-Prater.....	27

4.4.2	Criterio de Mears.....	28
5.	Resultados y discusión	29
5.1	Caracterización de los catalizadores.....	29
5.2	Resultados actividad catalítica	34
5.2.1	Estabilidad de los catalizadores.....	34
5.2.2	Efecto del diámetro de partícula en la actividad catalítica de catalizadores de Ni/SiO ₂	35
5.2.3	Efecto de la carga metálica en la actividad catalítica en catalizadores de Ni/ZrO ₂	38
5.2.4	Efecto de la naturaleza del soporte	41
6.	Conclusiones.....	44
	Bibliografía.....	45
	Anexos.....	49
A.1	Preparación de catalizadores.....	49
A.2	Caracterización de catalizadores.....	50
A.2.1	Caracterización por superficie específica BET.....	50
A.2.2	Caracterización por titulación con N ₂ O	50
A.2.3	Cálculo caracterización por titulación con N ₂ O	51
A.3	Resultados actividad catalítica.....	53
A.4	Limitaciones de transporte.....	54
A.4.1.	Limitaciones de transporte interno.....	55
A.4.2	Limitaciones de transporte externo.....	56
A.4.3	Limitaciones de transferencia de calor.....	59
A.5	Aproximación al equilibrio.....	60

Índice de tablas

Tabla 5.1: Principales características físicas de los soportes y catalizadores preparados.....	29
Tabla 5.2: Resumen de los diámetros de partícula y dispersión obtenidos para los catalizadores de Ni/SiO ₂ y Ni/ZrO ₂ mediante las técnicas de XRD, TEM y titulación de N ₂ O.....	32
Tabla 5.3: Consumo de H ₂ en moles normalizado por masa de catalizador y por mol de Ni total en el catalizador.....	34
Tabla A.1.1: Cantidad en masa de sal de Ni y de cada soporte para la preparación de cada catalizador.....	49
Tabla A.4.1: Entalpías estándar y energías de Gibbs de formación a 298.15 K.....	61
Tabla A.4.2: Constantes para la obtención de la capacidad calorífica.....	61
Tabla A.4.3: Constantes de equilibrio para la formación de CO y CH ₄ a las temperaturas de estudio.....	62
Tabla A.4.4: Aproximación al equilibrio para las reacciones implicadas en la metanación de CO ₂ para todos los catalizadores y temperaturas estudiadas.....	63

Índice de figuras

Figura 2.1: Dibujo esquemático de la cadena de proceso power-to-gas. Extraído de [9].	14
Figura 2.2: Posibles rutas de reacción para la hidrogenación de CO ₂ a CH ₄ . Extraído de [4].	18
Figura 2.3: Esquema de la vía óptima de metanación de CO ₂ en la superficie de Ni/ZrO ₂ . Extraído de [33].	19
Figura 2.4: Mecanismo de reacción propuesto para la hidrogenación de Ni/SiO ₂ . Recuperado de [15].	20
Figura 4.1: Representación gráfica del termino $\Delta tN2, out$. Recuperada de [35].	24
Figura 4.2: Montaje experimental para la reacción de hidrogenación de CO ₂ .	26
Figura 5.1: Imágenes TEM de los catalizadores de (a) 0.5% Ni/SiO ₂ , (b) 1% Ni/SiO ₂ , (c) 5% Ni/SiO ₂ y (d) 10% Ni/SiO ₂ .	30
Figura 5.2: Patrones de XRD para catalizadores de (a) Ni/SiO ₂ , (b) Ni/ZrO ₂ . Sea (●) Ni ⁰ .	31
Figura 5.3: Perfiles de H ₂ -TPR para catalizadores de (a) Ni/SiO ₂ y (b) Ni/ZrO ₂ .	33
Figura 5.4: Actividad catalítica (TOF) de la producción de CO (■) y CH ₄ (●) del catalizador de 0.5% Ni/ZrO ₂ a distintas temperaturas y 1 atm a través del tiempo. Flujo de alimentación 100 mL min ⁻¹ con razón CO ₂ : H ₂ : N ₂ =2: 25: 73.	35
Figura 5.5: Gráficos tipo Arrhenius para la formación de (a) CH ₄ y (b) CO de los catalizadores soportados en SiO ₂ y sus respectivas energías de activación aparente. Flujo de alimentación 100 mL min ⁻¹ con razón CO ₂ : H ₂ : N ₂ =2: 25: 73.	36
Figura 5.6: Efecto del tamaño de partícula en la TOF para la formación de CH ₄ (●) y CO (■) y en la selectividad a CH ₄ (▲) en catalizadores de Ni/SiO ₂ a 280°C y 1 atm. Flujo de alimentación 100 mL min ⁻¹ con razón CO ₂ : H ₂ : N ₂ =2: 25: 73.	37
Figura 5.7: Gráficos tipo Arrhenius para la formación de (a) CH ₄ y (b) CO de los catalizadores soportados en ZrO ₂ y sus respectivas energías de activación aparente. Flujo de alimentación 100 mL min ⁻¹ con razón CO ₂ : H ₂ : N ₂ =2: 25: 73.	39
Figura 5.8: Efecto de la carga metálica de Ni en la velocidad de formación de CH ₄ (●) y CO (■) en catalizadores de (a) Ni/ZrO ₂ y (b) Ni/SiO ₂ a 280°C y 1 atm. Flujo de alimentación 100 mL min ⁻¹ con razón CO ₂ : H ₂ : N ₂ =2: 25: 73.	40

Figura 5.9: Efecto de la carga metálica de Ni en la selectividad hacia CH ₄ para catalizadores de (■) Ni/ZrO ₂ y (●) Ni/SiO ₂ a 280°C y 1 atm. Flujo de alimentación 100 mL min ⁻¹ con razón CO ₂ : H ₂ : N ₂ =2: 25: 73.	41
Figura 5.10: Gráficos tipo Arrhenius para la TOF de formación de (a) CH ₄ y (b) CO en catalizadores de 5% Ni/SiO ₂ -9 nm (●) y 10% Ni/ZrO ₂ -7.8 nm (■) a distintas temperaturas y 1 atm junto a sus respectivas energías de activación aparente.....	42
Figura A.2.1: Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ sobre catalizadores de Ni/SiO ₂ , Ni/ZrO ₂ y ZrO ₂ no soportada.....	50
Figura A.2.2: Composiciones de N ₂ (■) y N ₂ O (■) a través del tiempo para la oxidación del Ni en la superficie catalítica a 150°C para el catalizador de (a) 1% Ni/SiO ₂ (b) 5% Ni/SiO ₂ (c) 10% Ni/SiO ₂ (d) 10% Ni/ZrO ₂	51
Figura A.2.3: Obtención de $\Delta t_{N_2, out}$ para la oxidación de Ni en la superficie catalítica a 150°C para el catalizador de 10% Ni/SiO ₂	51
Figura A.3.1: Velocidad de formación de CO (■) y CH ₄ (●) a distintas temperaturas y 1 atm a través del tiempo para los catalizadores de (a) 0.5% Ni/SiO ₂ (b) 1% Ni/SiO ₂ (c) 5% Ni/SiO ₂ (d) 10% Ni/SiO ₂ . Flujo de alimentación 100 mL min ⁻¹ con razón CO ₂ : H ₂ : N ₂ =2: 25: 73.....	53
Figura A.3.2: Velocidad de formación de CO (■) y CH ₄ (●) a distintas temperaturas y 1 atm a través del tiempo para los catalizadores de (a) 0.5% Ni/ZrO ₂ (b) 1% Ni/ZrO ₂ (c) 5% Ni/ZrO ₂ (d) 10% Ni/ZrO ₂ . Flujo de alimentación 100 mL min ⁻¹ con razón CO ₂ : H ₂ : N ₂ =2: 25: 73.	54

Abreviaturas

Abreviatura	Descripción
RWGS	Reacción <i>reverse water gas shift</i>
DFT	Teoría del funcional de la densidad
RDS	Paso determinante de velocidad
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
MS	Espectrómetro de masas
GC	Cromatógrafo de gases
TEM	Microscopia de transmisión electrónica
XRD	Difracción de rayos X
TPR	Reducción a temperatura programada

Nomenclatura

Símbolo	Descripción	Unidad
\tilde{a}_m	Área ocupada por un átomo en superficie	Å^2
C_s	Concentración en la superficie	mol m^{-3}
C_{Ab}	Concentración del reactante en el seno del fluido	mol m^{-3}
C_p	Capacidad calorífica	$\text{kJ g}^{-1} \text{K}^{-1}$
d_p	Diámetro medio de partícula	nm
D	Dispersión metálica	—
D_b	Difusividad en el seno del fluido	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
D_{eff}	Difusividad efectiva	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
D_{Kn}	Difusividad de Knudsen	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
D_p	Diámetro medio de poro	nm
h	Coefficiente de transferencia de calor	$\text{kJ m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$
K	Factor de forma	—
K_{eq}	Constante de equilibrio	—
k_b	Constante de Boltzmann	erg K^{-1}
k_c	Coefficiente de transferencia de masa	m s^{-1}
k_f	Conductividad térmica	$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
E_{ap}	Energía de activación aparente	kJ mol^{-1}
m	Masa de las especies moleculares	g
m_i	Masa del compuesto i	g
MR	Número de Mears	—
n	Orden de reacción	—
N_s	Moléculas superficiales del metal	—
N_t	Moléculas totales del metal en catalizador	—
Nu	Numero de Nusselt	—
N_{W-P}	Numero de Weisz–Prater	—
P_i	Presión parcial del compuesto i	kPa
PM_i	Peso molecular del compuesto i	kg mol^{-1}
R_g	Constante universal de los gases ideales	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

R_p	Radio de partícula de catalizador	μm
r_i	Velocidad de formación del producto i	$mol\ h^{-1}\ g_{cat}^{-1}$
S_{BET}	Área superficial específica basada en el método BET	$m^2\ g$
Sc	Número de Schmidt	—
Sh	Número de Sherwood	—
S_i	Selectividad del compuesto i	—
T_b	Temperatura en el seno del fluido	K
TOF	<i>Turn over frequency</i>	h^{-1}
\bar{v}	Velocidad media del gas	$cm\ s^{-1}$
\tilde{v}_m	Volumen ocupado por un átomo en el seno del metal	Å^3
V_P	Volumen medio de poro	$cm^3\ g^{-1}$
x_m	Fracción másica del metal en catalizador	—
X	Conversión del reactante	—

Letras griegas

Símbolo	Descripción	Unidad
β	Ancho de la banda en difractograma	rad
ΔHr	Entalpía de reacción	$kJ\ mol^{-1}$
ΔG	Energía libre de Gibbs	$kJ\ mol^{-1}$
η	Aproximación al equilibrio	—
θ	Angulo de la banda de difracción	rad
μ	Viscosidad dinámica	$Pa\ s^{-1}$
λ	Longitud de onda de radiación	nm
ρ_f	Densidad del fluido	$kg\ m^{-3}$
\emptyset	Porosidad	—

1. Introducción

Desde la revolución industrial, los constantes progresos tecnológicos y la continua mejora en la calidad de vida han dado lugar a un importante aumento de las emisiones de dióxido de carbono (CO_2) a la atmósfera, que a su vez se considera el principal precursor del efecto invernadero. Lo anterior se considera como la principal causa del calentamiento global, el aumento del nivel del mar y de cambios climáticos observados durante las últimas décadas [1]. Esto ha motivado la implementación de estrategias para disminuir y controlar sus emisiones y para el desarrollo de sistemas eficientes de captura y utilización.

Una alternativa para la utilización de CO_2 que, además de mitigar sus emisiones, permite el almacenamiento de energía eléctrica renovable, es la producción de metano (CH_4) mediante su hidrogenación. La utilización química del CO_2 supone un gran desafío dada la estabilidad de la molécula, por lo que generalmente necesita de otro reactivo rico en energía como el hidrógeno y de un catalizador para lograr ser llevada a cabo [2]. La reacción de metanación ha sido ampliamente estudiada utilizando distintos metales de transición y nobles, presentando estos últimos un mayor rendimiento catalítico, sin embargo, sus elevados costos los hacen menos rentable relegando el uso comercial a los metales de transición. Dentro de este contexto, los catalizadores de níquel (Ni) destacan, siendo considerados como los más adecuados dada su actividad catalítica y bajo costo. Para generar catalizadores de Ni eficientes es necesario estudiar características que alteran su desempeño catalítico como el tamaño de partícula, ya que se ha demostrado que esta reacción es sensible a la estructura de los catalizadores de Ni [3] y la naturaleza del soporte, dado que puede incluso modificar los mecanismos de reacción [4].

El presente trabajo estudió la hidrogenación catalítica de CO_2 utilizando catalizadores de Ni soportados sobre SiO_2 y ZrO_2 , diferentes en su naturaleza, variando la carga de metal en 0.5%, 1%, 5% y 10% con el fin de obtener distintos tamaños de partícula, y, por ende, distintas dispersiones. Se realizaron mediciones de actividad para evaluar la sensibilidad de la reacción tanto al tamaño de partícula como a la naturaleza del soporte. Se utilizaron técnicas de caracterización para la medición de propiedades físicas, tamaños de partícula, grado de reducibilidad e interacción del metal con el soporte a través de superficie específica BET, TEM, XRD, titulación con N_2O y TPR.

2. Antecedentes generales

2.1 Hidrogenación de CO₂

La reacción de hidrogenación de CO₂ para la producción de metano, también llamada reacción de Sabatier fue reportada por primera vez en 1902 por Sabatier y Senderens al pasar gas de síntesis sobre un catalizador de Ni [5]. En un inicio, su aplicación se centró en la remoción de trazas de óxidos de carbono de los gases de alimentación para la síntesis de amoníaco [6]. Hoy en día sus usos se amplían, reportando entre otras aplicaciones la tecnología “power-to-gas”, que encuentra en el metano un portador de energía química almacenable y transportable con la infraestructura ya existente [7], Figura 2.1. También se ha proyectado su utilización en sistemas de soporte vital para astronautas, donde elimina el CO₂ de la respiración arrojado al exhalar a través de la formación de agua, que a su vez es utilizada para generar oxígeno respirable mediante electrólisis [8].

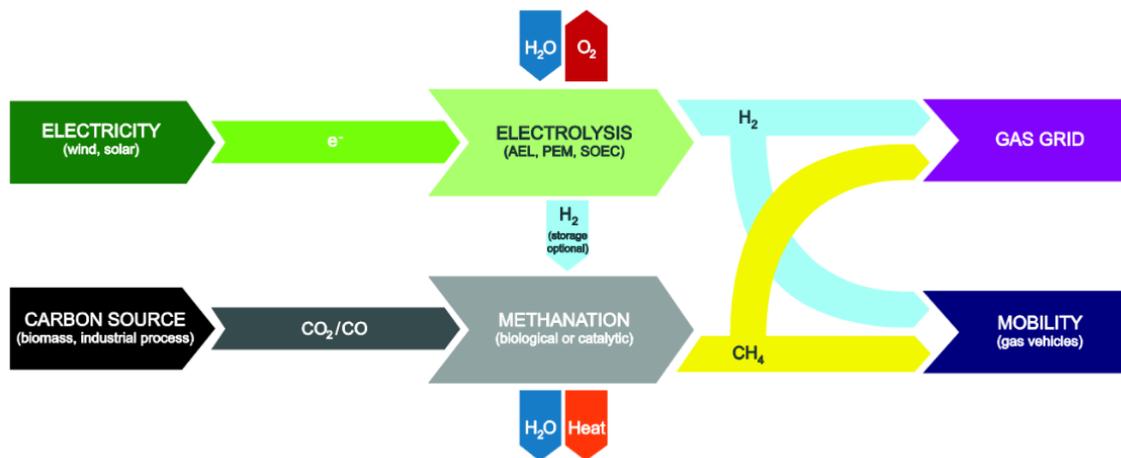


Figura 2.1: Dibujo esquemático de la cadena de proceso power-to-gas. Extraído de [9].

La reacción es de naturaleza exotérmica, termodinámicamente favorable a temperaturas bajas y su estequiometría se describe en la ecuación 2.1.



El mecanismo de reacción más aceptado proviene de una combinación de la reacción *reverse water gas shift* (RWGS) y la metanación de monóxido de carbono (CO) [10], enunciadas en las ecuaciones 2.2 y 2.3, respectivamente.



Uno de los problemas asociados a esta reacción es la formación de CO como subproducto, la cual se ve favorecida a temperaturas sobre los 500°C, dada la naturaleza endotérmica de la reacción, concentrando su estudio en rangos de temperaturas entre 200 y 400°C [10].

Aunque esta reacción pueda ocurrir a presión atmosférica y temperaturas relativamente bajas, la conversión de CO₂ es desafiante debido a la alta estabilidad de esta molécula, siendo necesario el uso de un catalizador que presente una alta actividad y selectividad para lograr velocidades de reacción apropiadas hacia el producto deseado.

2.2 Catalizadores para la metanación de CO₂

Los catalizadores estudiados para esta reacción han sido principalmente metales de transición y metales nobles soportados sobre distintos óxidos metálicos.

Panagiotopoulou [11] estudió el efecto de la naturaleza del metal disperso sobre el rendimiento catalítico utilizando Rh, Ru, Pt y Pd con la misma carga de metal soportado en TiO₂ para la reacción de metanación de CO₂. Se encontró que la TOF de conversión de CO₂ incrementa siguiendo el orden Pd < Pt < Ru < Rh, obteniendo que los catalizadores donde el Rh es el elemento activo mostraron una velocidad de consumo 3 veces mayor que lo observado en Pd. En términos de selectividad, los catalizadores de Rh y Ru tienen una afinidad hacia la formación de CH₄ significativamente mayor en comparación con los de Pt y Pd, los cuales promueven casi en su totalidad la formación CO por la reacción RWGS (selectividad a CH₄ de un 1% por parte del Pt y de casi un 0% para el Pd). Es importante mencionar que la diferencia en la dispersión del metal es importante, por la sensibilidad estructural que ha presentado la reacción, siendo un 99% para los catalizadores de Rh y de un 22% para los De Pd, lo que podría explicar su gran diferencia en actividad.

Los metales de transición han sido estudiados por Weatherbee y Bartholomew [12], donde sintetizaron catalizadores de Co, Ru, Ni y Fe sobre SiO₂. La conversión de CO₂ en orden creciente resultó Fe < Ni < Ru < Co, siendo los catalizadores de Fe muy poco activos para la reacción. La selectividad hacia CH₄ aumenta para los catalizadores de Fe < Co < Ni < Ru, siendo de aproximadamente un 13% para los catalizadores de Fe y de cerca de un 100% para los de Ru. Este estudio también busca evidenciar el efecto de las condiciones de reacción en la distribución de productos, diluyendo los reactivos en N₂, pasando a una nula formación de CH₄ por parte del catalizador de Fe y una selectividad del 82% para los de Ru. Los catalizadores que más se ven afectados por este cambio en las condiciones iniciales son los de Co, disminuyendo su selectividad a CH₄ de un 86.9% a un 42%.

Los catalizadores de Ru, Rh y Ni muestran una alta actividad, siendo estos últimos los más utilizados para la metanación de CO₂ debido a su desempeño catalítico satisfactorio, abundancia en la naturaleza y costo relativamente bajo en relación a los metales nobles. Sin embargo, estos cuentan con el inconveniente de presentar actividad a temperaturas más elevadas en comparación a los catalizadores basados en metales nobles, lo que en conjunto con la naturaleza exotérmica de la reacción hace que las partículas de Ni sean más propensas a la aglomeración y sinterización, conduciendo a la desactivación del catalizador y pérdida de actividad catalítica [13], razón por la cual el estudio de estos catalizadores es un área en continuo desarrollo.

2.3 Catalizadores de Ni para la metanación de CO₂

La literatura sobre catalizadores de Ni para la hidrogenación de CO₂ es extensa. La actividad de los catalizadores de Ni tiene una fuerte dependencia de diversos parámetros como el tamaño de partícula [3], [14], [15], método de síntesis [16], condiciones de reacción [10] y la naturaleza del soporte [17]–[20]. Se han utilizado distintos óxidos metálicos convencionales como soportes para el Ni en esta reacción, entre los que se encuentran Al₂O₃ [21], SiO₂ [22]–[24], ZrO₂ [16], [25]–[27], CeO₂ [18], [19], TiO₂ [19]. También, se ha estudiado su comportamiento al añadir otros metales como Fe, Co y Cu para la formación de catalizadores bimetálicos [28].

Investigaciones han revelado que el soporte puede mejorar la dispersión de los componentes activos y ajustar la estructura superficial de los catalizadores, pudiendo alterar las características de adsorción e incluso las vías de reacción [4]. Tada y col. [29] estudiaron el comportamiento de catalizadores de Ni con una carga en masa de 10% de metal sobre distintos soportes (α -Al₂O₃, CeO₂, TiO₂ y MgO). Al realizar los ensayos catalíticos, los catalizadores de cerio exhibieron un mayor rendimiento presentando una conversión cercana al equilibrio a 300°C, muy por encima de los demás, y una selectividad del 100% a temperaturas menores a 400°C. Este comportamiento fue asociado a una mayor capacidad de adsorción de CO₂. Además, la cobertura de especies derivadas de CO₂ en la superficie de CeO₂ y la reducción parcial de esta podrían dar lugar a una alta conversión de CO₂ sobre los catalizadores de Ni/CeO₂. Lee y col. [30] realizan un estudio similar donde estudian el rol del soporte en catalizadores de Ni para la metanación de CO₂ utilizando soportes de Al₂O₃, Y₂O₃, CeO₂ y TiO₂. Sus resultados muestran que los catalizadores de Ni/CeO₂ y Ni/Y₂O₃ presentan una actividad catalítica superior a bajas temperaturas, lo que estaría relacionado a una mejora en la reducibilidad (mayor cantidad de especies NiO que pueden reducirse a baja temperatura) y tamaños de partícula menores, causado por una fuerte interacción entre el soporte reducido y el metal.

La sensibilidad estructural es una característica de las reacciones catalíticas heterogéneas en la que no todos los átomos de un catalizador soportado tienen la misma actividad, por lo que disminuir el tamaño de partícula no refleja necesariamente un aumento en la actividad catalítica [31]. Esta característica fue estudiada para catalizadores de Ni por Vogt y col. [3] (2018) donde varía el contenido de Ni en catalizadores soportados en SiO₂ con el fin de obtener distintos tamaños de partícula, obteniendo diámetros de partícula entre 1 nm y 7 nm. Al realizar los ensayos catalíticos, sus resultados mostraron un aumento y descenso en la TOF de CH₄ (rango de 58 h⁻¹ a 180 h⁻¹ a 400°C y 1 bar), evidenciando un máximo en tamaños cercanos a 2.5 nm. Este comportamiento fue asociado a la estabilidad del intermediario CO, el cual tiene un papel importante en los efectos del tamaño de partícula observados. Se concluyó que las partículas grandes de Ni son envenenadas con una monocapa de CO_{ads} con enlaces más estables, mientras que el CO_{ads} se unía débilmente a las partículas más pequeñas, facilitando su desorción. Jia y col. [16] realizan un estudio donde preparan dos catalizadores de Ni/ZrO₂, uno mediante calcinación (Ni/ZrO₂-C) y otro con una descomposición plasmática rápida (Ni/ZrO₂-

P) con el que obtienen una mayor dispersión del metal con Ni (1 1 1) mayormente expuesto, lo que condujo a una mejora en la actividad del catalizador a menores temperaturas. Concluyen que la interfaz Ni-ZrO₂ es el sitio principal para la adsorción y activación de CO₂, mostrando que la disociación de CO₂ requería de átomos de H₂ que ayudan en la creación de vacancias de oxígeno en la superficie del soporte.

2.4 Mecanismos de reacción

El mecanismo de reacción sobre catalizadores basados en Ni ha sido extensamente estudiado, sin embargo, aún no se ha logrado alcanzar un consenso. En general, las posibles rutas de reacción se pueden dividir en 3 categorías: vía disociación directa del enlace C-O, vía RWGS e hidrogenación de CO y vía formiato, Figura 2.2 [32].

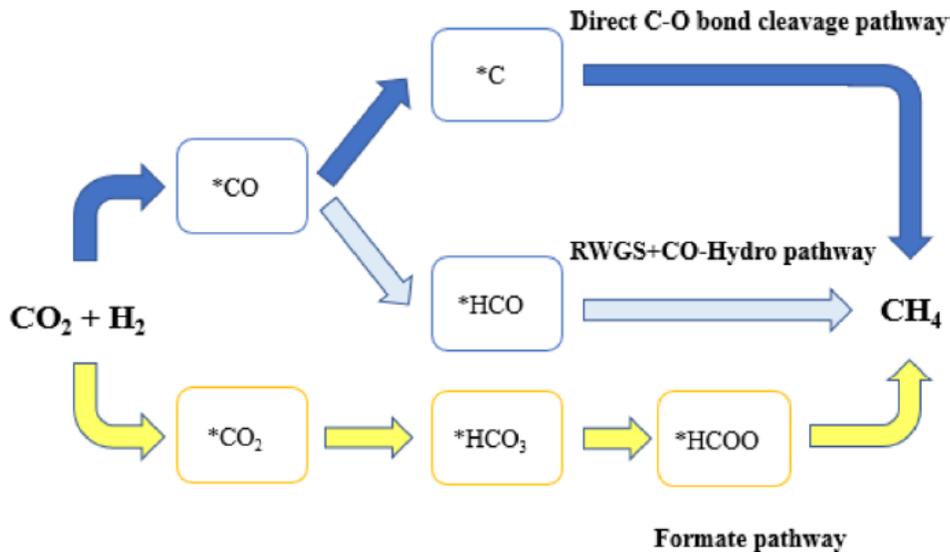


Figura 2.2: Posibles rutas de reacción para la hidrogenación de CO₂ a CH₄. Extraído de [4].

Las nanopartículas de Ni metálicas son consideradas como el sitio responsable de la disociación del H₂ y la hidrogenación de CO, mientras que la adsorción y activación de CO₂ podría tomar lugar en los sitios de Ni metálicos o en la interfaz metal-soporte, dependiendo de la naturaleza del soporte, el cual podría impactar en la ruta de reacción y en el paso determinante de velocidad (RDS). Para los soportes inertes se considera que el metal es el sitio activo para la adsorción/activación de CO₂ y metanación de CO. Cuando incrementa la capacidad de adsorción del soporte, nuevas rutas de reacción pueden ocurrir. Además, se ha

sugerido que la activación de CO_2 puede ser mejorada en soportes reducibles que contienen vacancias de oxígeno durante la reacción [4].

Xu y col. [33] estudian el mecanismo de reacción de catalizadores de Ni/ ZrO_2 mediante FTIR *in situ* y cálculos DFT, donde postulan que estos catalizadores siguen la ruta de formación vía formiato siguiendo el esquema de reacción mostrado en la Figura 2.3. La ruta de reacción comienza con la reacción de CO_2 con sitios OH de la superficie para la generación de bicarbonato que luego se convierte al estado adsorbido (CO_2_{ads}) en la interfaz Ni- ZrO_2 para posteriormente seguir con la hidrogenación a CH_4 . El CO_2 adsorbido en los sitios de Ni de la superficie no pueden ser hidrogenados a CH_4 y generan $\text{CO}_{(\text{g})}$ como subproducto.

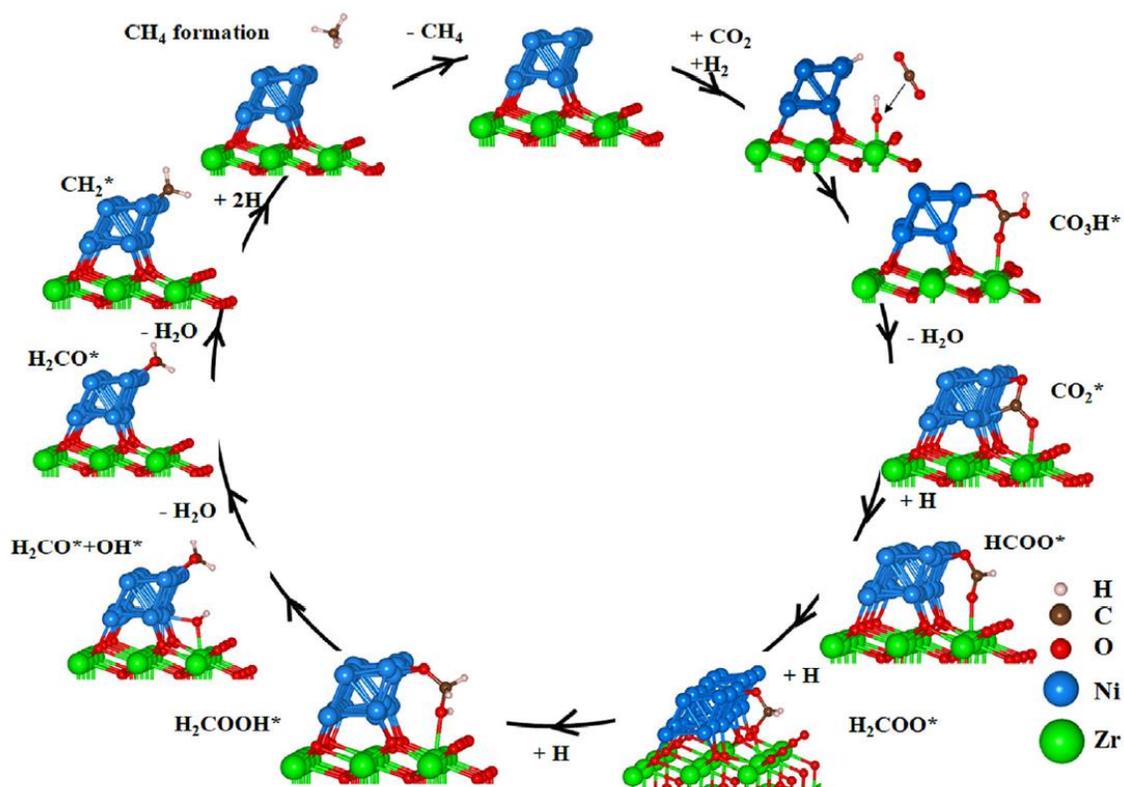


Figura 2.3: Esquema de la vía óptima de metanación de CO_2 en la superficie de Ni/ ZrO_2 . Extraído de [33].

Por otra parte, Wu y col. [15] estudiaron el efecto del tamaño de partícula en la selectividad y rutas de reacción en catalizadores de Ni/ SiO_2 con cargas de metal muy diferentes. Los autores prepararon catalizadores de 10% y 0.5% de metal en masa, obteniendo un tamaño cercano a 9 nm para el de mayor carga mientras que el de partículas más pequeñas no fue caracterizado.

Estos catalizadores presentaron diferencias en actividad catalítica, favoreciendo la formación de CH_4 en el caso de partículas de mayor diámetro, atribuidas a distintas rutas de reacción según el tamaño de partícula. Se propuso que los catalizadores de menor tamaño de partícula siguen una ruta consecutiva, mientras que para el material con diámetro de partículas mayores además de seguir esta, forma el $\text{CO}_{(g)}$ y CH_4 de manera paralela, Figura 2.4.

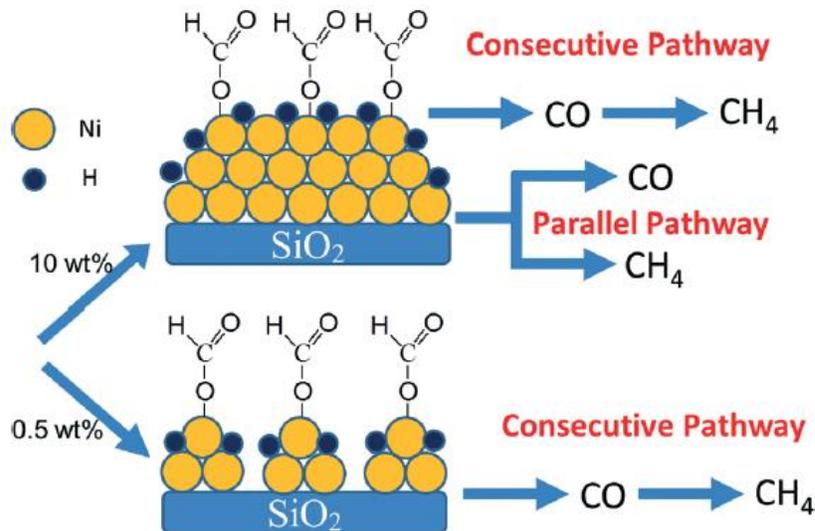


Figura 2.4: Mecanismo de reacción propuesto para la hidrogenación de Ni/SiO_2 . Recuperado de [15].

Como queda en evidencia en esta sección, existen múltiples factores a considerar para la confección de catalizadores para la hidrogenación de CO_2 . Características como la dispersión metálica y la naturaleza del soporte pueden ser manipuladas con el fin de maximizar el rendimiento catalítico y favorecer la formación del producto deseado CH_4 . Dado lo anterior, es de interés estudiar estas variables en búsqueda de catalizadores eficientes para esta reacción.

3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Estudiar los efectos del tamaño medio de nanopartículas de Ni soportado y del tipo de soporte, sobre la velocidad de hidrogenación de CO₂ expresada por átomo de níquel expuesto (TOF).

3.2 Objetivos específicos

1. Analizar el efecto de la dispersión de Ni sobre la TOF de formación y la selectividad hacia CH₄ y CO.
2. Estudiar la influencia de la naturaleza del soporte sobre la velocidad y selectividad de la reacción de hidrogenación de CO₂.

4. Metodología

4.1 Preparación de los catalizadores.

Se prepararon catalizadores de Ni soportados sobre SiO₂ (Alfa Aesar) y ZrO₂ (Saint-Gobain NorPro) mediante impregnación húmeda. Las cargas del Ni para cada catalizador fueron de 0.1%, 1%, 5% y 10% en masa. La muestra de 5% Ni/SiO₂ fue recuperada de un estudio previo donde fue preparada mediante el método de impregnación a humedad incipiente (IWI) y con un soporte de distinto proveedor (Saint-Gobain NorPro).

En primer lugar, se prepararon soluciones acuosas de 200 mL de Ni (NO₃)₂·6H₂O (Merck) a distinta concentración, para conseguir el porcentaje de masa deseado. A cada solución se le añadió el soporte que fue agitada durante 2 h en un rotavapor Heidolph LABOROTA 4002 el que también fue utilizado para eliminar el exceso de solvente, posteriormente los materiales fueron secados durante 20 h a 105°C en una estufa. Luego, las muestras fueron calcinadas durante 2 h a 400°C, con una rampa de calentamiento de 5°C min⁻¹ con una mufla Thermo Scientific LINDBERG/BLUE M para eliminar los nitratos presentes a través del calentamiento en aire dejando el metal oxidado. Finalmente, los catalizadores fueron reducidos mediante una corriente de 50 mL min⁻¹ de H₂ puro durante 2 h a 400°C con una rampa de calentamiento de 5°C min⁻¹, con el objetivo de obtener la forma metálica de la fase activa del catalizador, tamizados con tamaños entre 106 µm y 380 µm.

4.2 Caracterización de los catalizadores.

La caracterización se llevó a cabo mediante microscopia de transmisión electrónica (TEM), difracción de rayos X (XRD), titulación con N₂O, superficie específica BET y reducción a temperatura programada (TPR).

4.2.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica permite determinar las características estructurales y morfológicas de los catalizadores heterogéneos, como el tamaño y distribución de las partículas que conforman la muestra.

Las muestras fueron enviadas al Centro de Espectroscopía y Microscopía Electrónica CESMI de la Universidad de Concepción realizando el análisis mediante el equipo JEOL KEM-1200 EX II. Las imágenes obtenidas fueron analizadas mediante el *software* "Image J", con el que se midió el área proyectada de cada partícula del metal obteniendo el diámetro asumiendo que las partículas son esféricas. El diámetro medio se obtuvo mediante la ecuación 4.1.

$$d_{TEM} = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i} \quad (4.1)$$

Donde n_i es el número de partículas con diámetro d_i

4.2.2 Difracción de rayos X (XRD)

Las muestras fueron enviadas al Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción donde a través del equipo de difracción de rayos X D4 ENDEAVOR se obtuvieron los difractogramas, con un rango de medición de 3° a 90° y una velocidad de barrido de 0.02 ° s⁻¹.

Las señales fueron aproximadas mediante el *software* "HighScore Plus" para posteriormente realizar el cálculo del diámetro medio de los cristales a través de la ecuación de Scherrer enunciada en la ecuación 4.2.

$$d_{XRD} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (4.2)$$

Siendo λ es la longitud de onda de radiación (0.154 nm), β es el ancho del *peak* estudiado a la mitad de su altura total, K es el factor de forma (0.94) y θ es la posición angular del *peak* máximo.

4.2.3 Titulación con N₂O

Esta técnica fue llevada a cabo con muestras reducidas de cada catalizador. Para cada medición se utilizaron entre 25 mg y 250 mg de muestra, la cual fue introducida en un reactor tubular de acero inoxidable ubicado en el interior de un horno con controlador de temperatura. La composición de los gases de salida fue medida con un espectrómetro de masa

MS Netzsch. En primer lugar, se realiza una reducción *in situ* con una corriente de 30 mL min⁻¹ de H₂ por 2 h para luego limpiar la superficie con He a un flujo de 40 mL min⁻¹ por aproximadamente 30 min. Luego se dio paso a suministrar una corriente de 11 mL min⁻¹ de 1% N₂O/Ar con el fin de oxidar sólo la superficie metálica del catalizador junto a 10 mL min⁻¹ de He usado como estándar interno, utilizando temperaturas de oxidación entre 75°C y 150°C [34]. El número de moles de N₂O que se consumen se puede aproximar con la ecuación 4.3.

$$N_2O_{consumido} = \dot{V}_{N_2O,in} \Delta t_{N_2,out} \frac{p}{RT} \quad (4.3)$$

Donde $\dot{V}_{N_2O,in}$ es el flujo de N₂O alimentado, $\Delta t_{N_2,out}$ el tiempo de residencia medio (Figura 4.1), p y T son la temperatura y presión a condiciones normales, respectivamente (298 K y 1 atm) y R la constante universal de los gases.

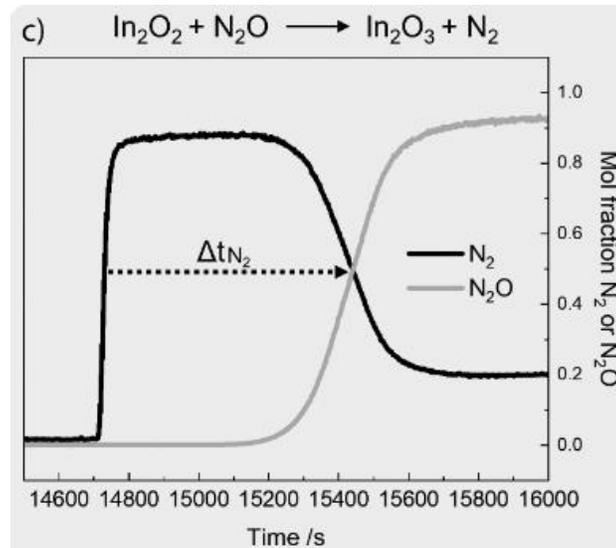


Figura 4.1: Representación gráfica del termino $\Delta t_{N_2,out}$. Recuperada de [35].

El número de moles de Ni en superficie se estimó acorde a la ecuación 4.4, los cuales se encuentran en una proporción 1:1 con los moles de N₂O que se consumen.



Al realizar el cociente entre el número de moles de Ni en superficie con el número total de moles de Ni de la muestra en cuestión se obtiene la dispersión del metal, con la cual se puede obtener el diámetro de partícula mediante la ecuación 4.5. El detalle de todo el cálculo se describe en el Anexo A.2.3.

$$d_p = 6 \frac{(\tilde{v}_m / \tilde{a}_m)}{D} \quad (4.5)$$

Siendo \tilde{v}_m el volumen ocupado por un átomo de metal en el seno de la partícula (10.95 \AA^3), \tilde{a}_m el área efectiva ocupado por un átomo de metal (6.51 \AA^2) y D la dispersión del metal.

4.2.4 Superficie específica BET

Se midió la superficie específica en el Laboratorio de Carbono y Catálisis (CARBOCAT) del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción realizando el análisis mediante el equipo Micromeritics Gemini VII 2390.

Esta evaluación fue llevada a cabo para ambos soportes y algunos de los catalizadores, para los que se obtuvo el área específica, volumen y tamaño medio de poros, determinados a través de isothermas de adsorción y desorción de N_2 a 77 K.

4.2.5 Reducción a temperatura programada (TPR)

Esta técnica permite determinar las diferentes especies de óxidos presentes en la superficie del catalizador, su grado de reducción y la fuerza de interacción entre el metal y el soporte. Se basa en el seguimiento de la reducción de un catalizador en un flujo de mezcla reductora a velocidad de calentamiento constante [36].

Los experimentos fueron llevados a cabo en el equipo Quantachrome ChemBET Pulsar TPR/TPD para los cuales se utilizaron 100 mg de muestra tamizada ($106\text{-}380 \mu\text{m}$) depositadas en un reactor tubular de cuarzo. En primer lugar, se calentó con un flujo de 30 mL min^{-1} de argón puro (Ar) hasta 150°C por 30 min para eliminar humedad e impurezas presentes. Posteriormente, luego de enfriar la muestra a temperatura ambiente, se calentó con

un flujo de 30 mL min^{-1} de 10% H_2/Ar hasta 400°C a una velocidad de calentamiento de 5°C min^{-1} . Para los catalizadores de ZrO_2 se llegó a una temperatura de 450°C .

4.3 Ensayos catalíticos en reactor diferencial de lecho fijo

La reacción fue llevada a cabo en un reactor diferencial de lecho fijo que consta de un reactor tubular de acero inoxidable de diámetro interno de 6.3 mm ubicado en el interior de un horno con control de temperatura, la cual fue medida mediante una termocupla ubicada en el centro del reactor. La composición de salida de los gases fue medida mediante el cromatógrafo de gases (GC) Perkin Elmer Autosystem XL, equipado con una columna empacada Porapak Q y detectores de conductividad térmica (TCD) y de ionización de llama (FID) precedido por un metanador. El montaje experimental completo se exhibe en la Figura 4.2.

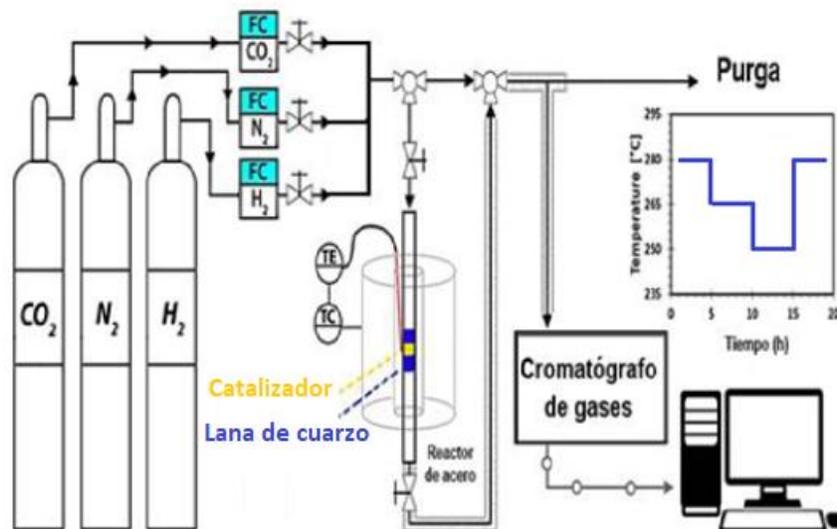


Figura 4.2: Montaje experimental para la reacción de hidrogenación de CO_2 .

Para los catalizadores soportados en SiO_2 , dependiendo de la actividad del catalizador, se cargó de 25 a 40 mg de muestra previamente reducida con tamaños entre 106 y $380 \mu\text{m}$ diluidos con arena de cuarzo en una razón de 1:20. En el caso de los catalizadores soportados en ZrO_2 se utilizó entre 10 y 25 mg de muestra diluidas en una razón de 1:10 con arena de cuarzo. El catalizador fue soportado en el centro del reactor por lana de cuarzo. El flujo de alimentación al reactor estuvo compuesto por 2 mL min^{-1} de CO_2 , 25 mL min^{-1} de H_2 y 73 mL min^{-1} de N_2 . La reacción ocurrió luego de realizar una reducción *in situ*, utilizando un

programa de calentamiento de 280°C, 265°C y 250°C para posteriormente volver a 280°C con el propósito de comprobar si algún catalizador presenta desactivación. Cada temperatura se mantuvo durante 4 h para asegurar que se alcance el estado estacionario.

El parámetro utilizado para cuantificar la actividad catalítica fue la *turn over frequency* (TOF), que representa el número de moléculas que reaccionan por sitio activo por unidad de tiempo bajo condiciones experimentales especificadas, mediante la ecuación 4.6. Los sitios activos fueron asumidos como los moles de Ni en superficie del catalizador.

$$TOF = \frac{r_a PM_{Ni}}{x_m D} \quad (4.6)$$

Donde r_a representa la velocidad de reacción, PM la masa molecular del metal, x_m la fracción másica de metal en el catalizador y D la dispersión del metal.

La competitividad existente por parte de la reacción principal y secundaria (ecuaciones 2.1 y 2.2) resulta en la producción de CH₄ y CO_(g). Para evaluar la afinidad del catalizador hacia el producto deseado (CH₄) se calculó la selectividad de la forma presente en la ecuación 4.7.

$$S_i = \frac{r_i}{\sum_i r_i} \quad (4.7)$$

Donde r_i es la velocidad de formación del producto i.

4.4 Limitaciones de transporte

Para aseverar que los ensayos fueron realizados en un régimen estrictamente cinético se obtuvieron los números de Weisz-Prater y de Mears.

4.4.1 Criterio de Weisz-Prater

Utilizado para descartar limitaciones por difusión interna, cumpliendo la relación establecida en la ecuación 4.8.

$$N_{W-P} = \frac{r_{obs} R_p^2}{C_S D_{eff}} < 0.3 \quad (4.8)$$

Siendo N_{W-P} el número de Weisz-Prater, r_{obs} la velocidad observada, R_p el radio de partícula de catalizador, C_s la concentración en la superficie y D_{eff} la difusividad efectiva.

4.4.2 Criterio de Mears

Utilizado para descartar limitaciones de transferencia de masa externa, cumpliendo con la ecuación 4.9.

$$MR_M = \frac{r_{obs} R_p n}{k_c C_{Ab}} < 0.15 \quad (4.9)$$

Siendo MR_M el número de Mears para limitaciones de masa externa, n el orden de la reacción, k_c el coeficiente de transferencia de masa y C_{Ab} la concentración del reactante en el seno del fluido.

Además, Mears plantea otra relación mediante la cual es posible descartar limitaciones por transferencia de calor, expresándose en la ecuación 4.10.

$$\frac{|\Delta H_r| r_{obs} R_p E_{ap}}{h_t T_b^2 R_g} < 0.3 \quad (4.10)$$

Siendo ΔH_r la entalpía de reacción, E_{ap} la energía de activación aparente, h_t el coeficiente de transferencia de calor entre el fluido y partícula de catalizador, T_b la temperatura en el seno del fluido y R_g la constante universal de los gases ideales.

5. Resultados y discusión

5.1 Caracterización de los catalizadores

Las principales características físicas se enuncian en la tabla 5.1, especificando el área superficial BET (S_{BET}), volumen medio de poro (V_{P}) y el diámetro medio de poro (D_{P}) de los catalizadores de Ni/SiO₂ y Ni/ZrO₂. La inclusión del Ni en SiO₂ y ZrO₂ no afectó en demasía el área superficial de estos (catalizador de 5% Ni/SiO₂ fue preparado con una SiO₂ de mayor área superficial), manteniéndose cercanos a los valores que presentaba su respectivo soporte, en el rango de 87 m² g⁻¹ para el caso del catalizador de 10% Ni/SiO₂ y en valores cercanos a 61.3 m² g⁻¹ para los catalizadores soportados en ZrO₂. El diámetro medio de poro (D_{P}) indica estructuras mesoporosas y en el caso en los catalizadores de ZrO₂ disminuye ligeramente con respecto a la ZrO₂ no soportada, indicando un bloqueo por parte del metal a los poros de la ZrO₂ [37].

Tabla 5.1: Principales características físicas de los soportes y catalizadores preparados.

	S_{BET} (m ² g ⁻¹) (a)	V_{P} (cm ³ g ⁻¹) (b)	D_{P} (nm) (c)
SiO ₂ (Alfa Aesar)	87.0	—	—
0.5% Ni/SiO ₂	71.7	0.08	7.9
1% Ni/SiO ₂	71.9	0.08	7.8
5% Ni/SiO ₂	218.7	0.59	14.4
10% Ni/SiO ₂	77.3	0.09	9.6
ZrO ₂ (Saint-Gobain NorPro)	61.3	0.27	16.1
0.5% Ni/ZrO ₂	63.1	0.16	12.6
1% Ni/ZrO ₂	65.3	0.17	13.6
5% Ni/ZrO ₂	60.8	0.16	13.8
10% Ni/ZrO ₂	51.1	0.14	13.6

(a) S_{BET} : Área superficial específica basada en el método BET

(b) V_{P} : Volumen medio de poro

(c) D_{P} : Diámetro medio de poro

La caracterización por imágenes TEM (Figura 5.1) sólo pudo ser llevada a cabo para los catalizadores de Ni/SiO₂, debido a la disponibilidad del equipo. Los tamaños medios de partícula obtenidos con este método se muestran en la tabla 5.2 evidenciando un aumento a medida que sube la carga de metal, similar a lo reportado en otras investigaciones [38]. No se lograron recuperar información suficientemente confiable mediante este método, por lo que es de interés comparar los resultados con el uso de otras técnicas de caracterización que permitan obtener el diámetro de partícula.

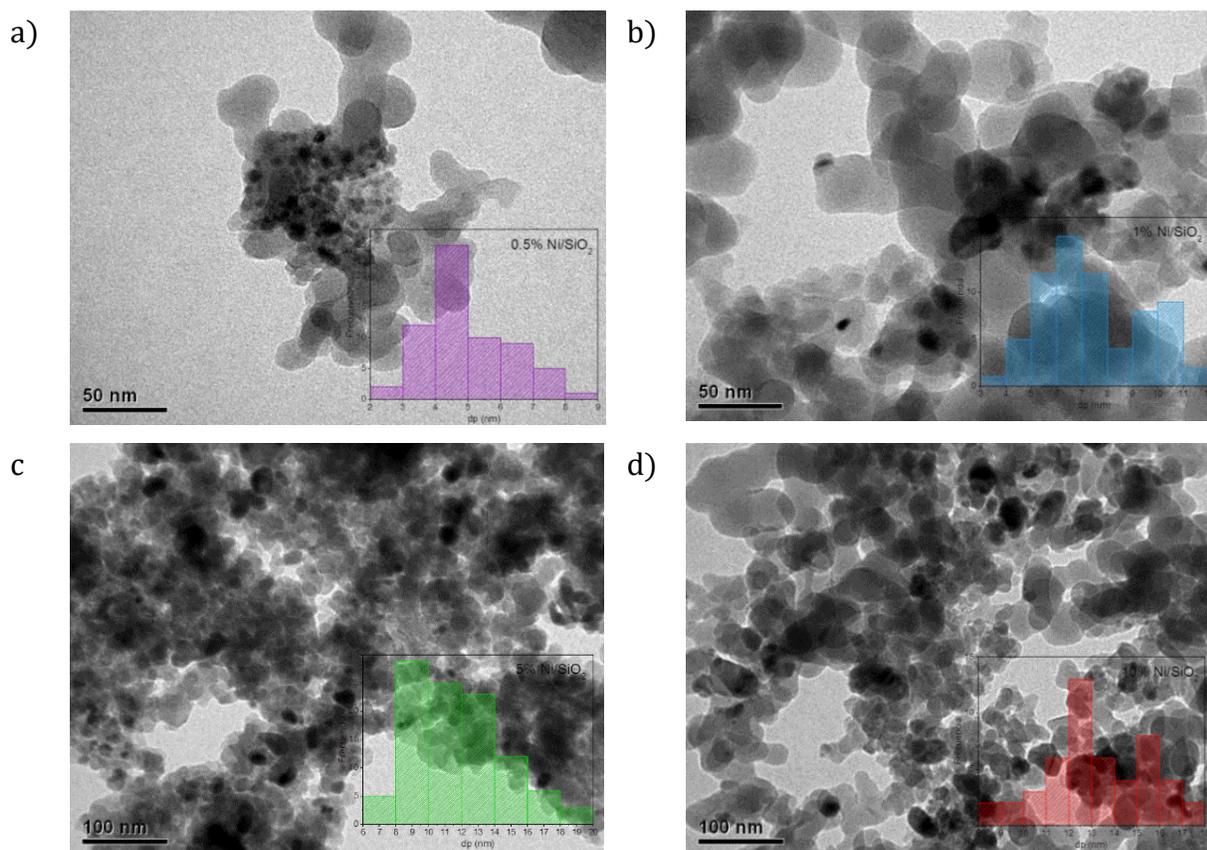


Figura 5.1: Imágenes TEM de los catalizadores de (a) 0.5% Ni/SiO₂, (b) 1% Ni/SiO₂, (c) 5% Ni/SiO₂ y (d) 10% Ni/SiO₂.

Los patrones de XRD de las muestras reducidas son presentados en la Figura 5.2. Para el caso de los catalizadores soportados en SiO₂, el catalizador con mayor carga metálica presenta *peaks* en valores de 44.5°, 52.2° y 77.0° con diferentes intensidades, asociados a Ni en fase cristalina [22], [39], representado por círculos rellenos en la Figura 5.2. El catalizador de 5% de metal sólo presenta un *peak*, de menor intensidad, en 44.5° indicando una disminución en

el diámetro de partícula. Los cálculos de diámetro de partícula fueron realizados con el *peak* en 44.5° mediante la ecuación de Scherrer asociados a Ni en el plano (1 1 1) [34]. Para los catalizadores de menor carga de metal no se detecta Ni en fase cristalina sugiriendo una mayor dispersión metálica y un pequeño tamaño de partícula concordando con los resultados obtenidos mediante TEM.

Para el caso de los catalizadores de ZrO_2 se obtuvo el patrón XRD de la ZrO_2 para apreciar claramente la existencia de Ni en los catalizadores soportados. Los *peaks* que presenta el patrón de ZrO_2 no soportada indican que esta es del tipo monoclinica [40], [41]. Para el catalizador de 5% Ni/ ZrO_2 no fue posible obtener el diámetro mediante este método debido a que el *peak* de Ni visible (44.5°) esta sobre uno de zirconia y no presenta gran intensidad. Los patrones de XRD para los catalizadores de 0.5% Ni/ ZrO_2 y 1% Ni/ ZrO_2 no presentan desviaciones visibles en comparación al de ZrO_2 no soportada sugiriendo que su poca visibilidad no solo se debe a los tamaños de partícula menores, sino que también a las bajas cargas de metal. La menor intensidad de los *peaks* para los catalizadores soportados en ZrO_2 , comparado a los de SiO_2 para las mismas cargas de metal, indica una mayor capacidad de dispersión sobre este soporte.

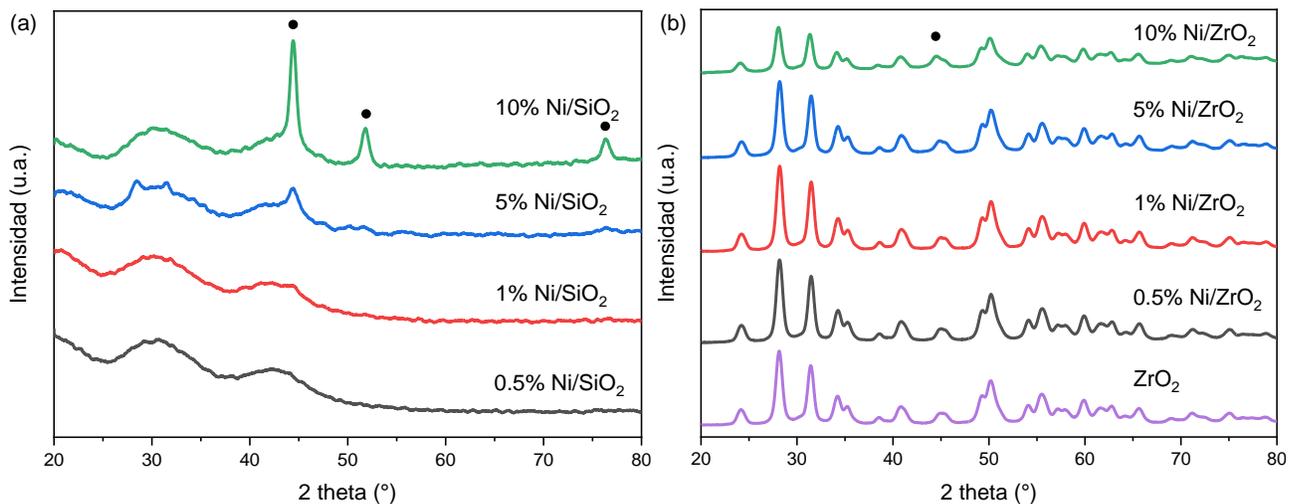


Figura 5.2: Patrones de XRD para catalizadores de (a) Ni/ SiO_2 , (b) Ni/ ZrO_2 . Sea (●) Ni^0 .

Los diámetros obtenidos mediante titulación con N_2O siguen la tendencia esperada, disminuyendo a medida que disminuye la carga, mostrando valores similares a los obtenidos mediante las otras técnicas (detalles en Anexo A.2.2). Los resultados de diámetro de partícula

y dispersión obtenidos mediante todas las técnicas utilizadas se resumen en la tabla 5.2, mostrando una mayor capacidad de dispersión en los catalizadores de ZrO_2 similar a los comportamientos reportados en otros estudios [42], [43]. Como se evidenció en la tabla 5.1, los catalizadores soportados en ZrO_2 poseen un área superficial levemente inferior a los soportados en SiO_2 , a pesar de esto, logran dispersar de mayor manera las partículas de Ni sugiriendo que este comportamiento se debe enteramente a la interacción del soporte con el metal.

Tabla 5.2: Resumen de los diámetros de partícula (d_p) y dispersión (D) obtenidos para los catalizadores de Ni/SiO_2 y Ni/ZrO_2 mediante las técnicas de XRD, TEM y titulación de N_2O .

	XRD		TEM		N_2O	
	d_p (nm)	D (%)	d_p (nm)	D (%)	d_p (nm)	D (%)
0.5% Ni/SiO_2	—	—	5.0	20.2	—	—
1% Ni/SiO_2	—	—	7.4	13.6	5.3	19.0
5% Ni/SiO_2	11.0	9.2	11.6	8.7	9.0	11.2
10% Ni/SiO_2	12.9	7.8	13.2	7.7	13.8	7.3
0.5% Ni/ZrO_2	—	—	—	—	—	—
1% Ni/ZrO_2	—	—	—	—	—	—
5% Ni/ZrO_2	—	—	—	—	—	—
10% Ni/ZrO_2	8.4	12.1	—	—	7.8	12.9

Los catalizadores que no mostraron peaks visibles en los XRD deben tener tamaños cercanos o menores a los 5 nm [44], por lo que el tamaño de partícula medido por TEM de 7.4 nm para el catalizador de 1% Ni/SiO_2 debería ser más cercano a 5 nm, como se obtuvo por titulación con N_2O . Esto sugiere que los tamaños más fidedignos fueron los obtenidos mediante titulación con N_2O .

Los perfiles de reducción para los catalizadores estudiados se presentan en la Figura 5.3. La reducción de NiO depende fuertemente de su tamaño y del grado de interacción con el

soporte. En los catalizadores soportados en SiO_2 (Figura 5.3 (a)) es visible que el *peak* principal de temperatura para los 4 catalizadores está centrado entre 290°C y 348°C aumentando a medida que la carga es mayor, sugiriendo un aumento en los tamaños de partícula, en concordancia con los resultados obtenidos anteriormente y con otros estudios [14], [18]. El catalizador de 1% Ni/SiO_2 muestra dos *peaks* centrados en 298°C y 318°C , no tan pronunciados como en el caso de los catalizadores de ZrO_2 por lo que se puede decir que sólo se reduce un tipo de especie de NiO .

Por parte de los catalizadores soportados en ZrO_2 (Figura 5.3 (b)), podemos notar la existencia de 3 *peaks* principales para los que poseen mayor carga de metal (10% y 5%). Los *peaks* a 210°C y 216°C son asociados a partículas de Ni con una débil interacción con el soporte mientras que los mayores *peaks* a 314°C y 289°C poseen una fuerte interacción con este. Los *peaks* a mayores temperaturas, centrados en 430°C y 427°C han sido propuestos como una reducción del ZrO_2 en la interfase $\text{Ni}-\text{ZrO}_2$ por un efecto *spillover* del H_2 activado por el Ni [16].

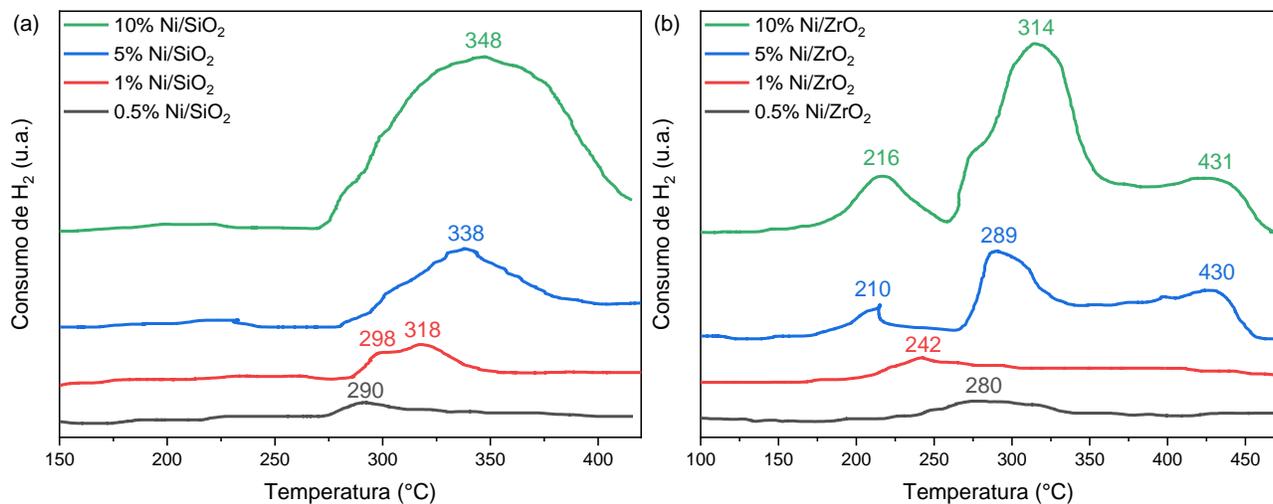


Figura 5.3: Perfiles de H_2 -TPR para catalizadores de (a) Ni/SiO_2 y (b) Ni/ZrO_2 .

Por otro lado, si se compara el hidrógeno consumido presentado en la tabla 5.3 para ambos tipos de catalizadores (soportados en SiO_2 y ZrO_2) existe una notoria superioridad para el caso de los catalizadores soportados en ZrO_2 comprobando lo establecido anteriormente y confirmando que este soporte tiene la capacidad de reducirse en presencia de Ni . Este punto

es más notorio cuando relacionamos los moles de H₂ consumidos con los moles de Ni presentes en el catalizador, los cuales no se encuentran en una proporción 1:1, valor que crece con los catalizadores de menor carga donde hay mayor masa de ZrO₂ y mayor dispersión de Ni, lo que seguramente favorece la activación de H₂ por mol de Ni en el bulk. Por último, hay que mencionar que la intensidad de los peaks está relacionada con la carga de metal, donde si se analiza el consumo de H₂ por gramo de catalizador es notorio que las proporciones aproximadamente se mantienen en ambos tipos de catalizadores con respecto al contenido de Ni.

Tabla 5.3: Consumo de H₂ en moles normalizado por masa de catalizador y por mol de Ni total en el catalizador.

% wt Ni	μmol H ₂ consumido/g cat		mol H ₂ consumido/mol Ni	
	SiO ₂	ZrO ₂	SiO ₂	ZrO ₂
10	1552	2225	0.91	1.31
5	568	1066	0.67	1.25
1	140	365	0.82	2.14
0.5	60	156	0.70	1.84

5.2 Resultados actividad catalítica

5.2.1 Estabilidad de los catalizadores

En términos de estabilidad, la mayoría de los catalizadores logró alcanzar el estado estacionario transcurridos alrededor de 100 minutos del inicio de los experimentos. A modo de ejemplo, se expone el gráfico de actividad del catalizador de 0.5% Ni/ZrO₂ donde se aprecian flujos aproximadamente constantes a medida que cambian las temperaturas y avanza el tiempo. La totalidad de las mediciones de actividad se muestran en el Anexo A.3.

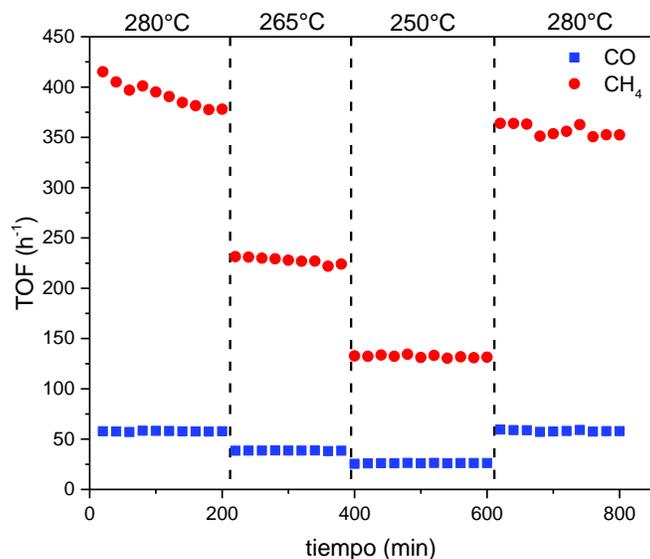


Figura 5.4: Actividad catalítica (TOF) de la producción de CO (■) y CH₄ (●) del catalizador de 0.5% Ni/ZrO₂ a distintas temperaturas y 1 atm a través del tiempo. Flujo de alimentación 100 mL min⁻¹ con razón CO₂: H₂: N₂=2: 25: 73.

Al regresar a la condición inicial de 280°C, la mayoría de los catalizadores no presentan alta desactivación transcurrido poco más de 10 horas sugiriendo gran estabilidad de estos. La estabilidad de los catalizadores tiene una dependencia de la naturaleza del soporte, presentando menores pérdidas de actividad catalítica hacia CH₄ en los catalizadores soportados en ZrO₂ (entre 0.5% y 7%) en comparación a los soportados en SiO₂ (entre un 5% y un 18%). Por otra parte, para ambos tipos de catalizadores, a medida que disminuye el tamaño de partícula aumenta el porcentaje de desactivación posiblemente por sinterización, dado que las partículas más pequeñas son más propensas a que esto ocurra [45].

Los valores reportados corresponden a la velocidad de formación neta, dado que al calcular la aproximación al equilibrio se obtuvieron valores despreciables (cálculos realizados en el Anexo A.5).

5.2.2 Efecto del diámetro de partícula en la actividad catalítica de catalizadores de Ni/SiO₂

Los resultados catalíticos para la velocidad de formación de CH₄ y CO_(g) de los catalizadores de Ni/SiO₂ se muestra en forma de gráficos de tipo Arrhenius en la Figura 5.5. Las similitudes en las velocidades de formación de los productos indicarían tamaños de partícula similares entre los catalizadores de 0.5% Ni/SiO₂ y 1% Ni/SiO₂. Las energías de activación aparentes (E_{ap}) de

formación de CH_4 se encuentran en rangos entre 89.7 y 107 kJ mol^{-1} y para la formación de $\text{CO}_{(g)}$ entre 83.0 y 96.0 kJ mol^{-1} . Los catalizadores de $0.5\% \text{ Ni/SiO}_2$ muestran E_{ap} ligeramente superiores, mientras que los demás no presentan grandes desviaciones para ese rango de diámetros de partícula (entre 5.3 y 13.8 nm). Vogt y col. [20] reporta valores de energía de activación aparente de CH_4 de 84.2 kJ mol^{-1} , ligeramente inferior a los valores obtenidos en este estudio posiblemente debido al distinto rango de temperaturas utilizado (entre 200°C y 275°C) lo que puede modificar las coberturas de las especies y con ellos la energía de activación [45].

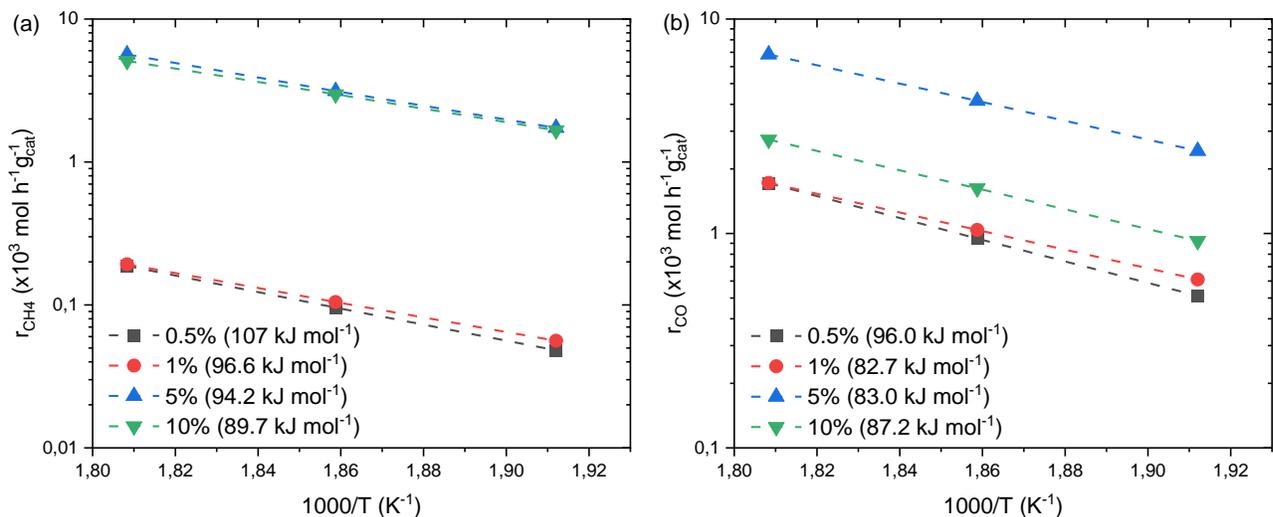


Figura 5.5: Gráficos tipo Arrhenius para la formación de (a) CH_4 y (b) CO de los catalizadores soportados en SiO_2 y sus respectivas energías de activación aparente. Flujo de alimentación 100 mL min^{-1} con razón $\text{CO}_2: \text{H}_2: \text{N}_2=2: 25: 73$.

El efecto del diámetro de partícula para los catalizadores de Ni/SiO_2 sobre la velocidad de formación de CH_4 y $\text{CO}_{(g)}$ por átomo expuesto de Ni (TOF) se muestra en el eje izquierdo de la Figura 5.6. La TOF fue obtenida utilizando los tamaños de partícula resultantes de la caracterización por titulación de N_2O y con el tamaño de partícula obtenido por TEM para el catalizador menos carga dado que fue el único método con el que se pudo obtener. Para estos catalizadores, como se expuso anteriormente en el inciso 5.1, se logró variar el tamaño de partícula entre $5.0 \pm 1.3 \text{ nm}$ y 13.8 nm consiguiendo un ascenso y caída en la TOF de CH_4 , encontrando su máximo en el catalizador de $5\% \text{ Ni/SiO}_2$ que presenta un tamaño intermedio de Ni (9 nm). Se comprueba que el tamaño de partícula tiene un efecto relevante en la

hidrogenación de CO_2 existiendo marcadas diferencias entre las partículas pequeñas, que favorecen la RWGS, y las más grandes, que favorecen la formación de CH_4 .

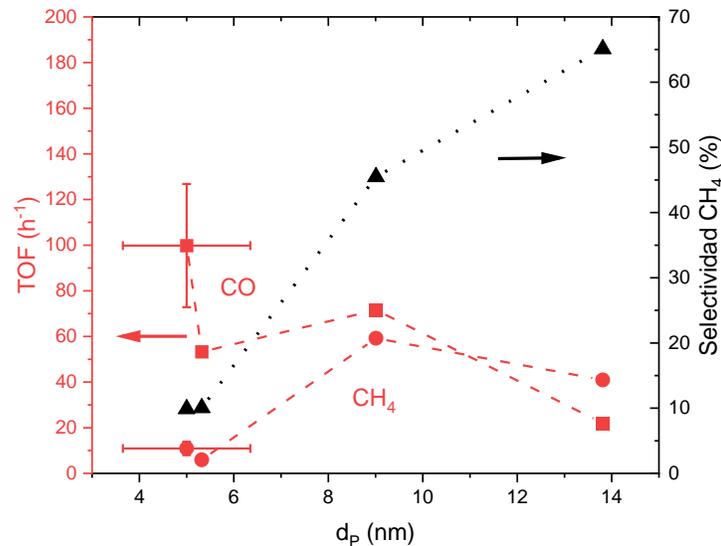


Figura 5.6: Efecto del tamaño de partícula en la TOF para la formación de CH_4 (●) y CO (■) y en la selectividad a CH_4 (▲) en catalizadores de Ni/SiO_2 a 280°C y 1 atm . Flujo de alimentación 100 mL min^{-1} con razón $\text{CO}_2:\text{H}_2:\text{N}_2=2:25:73$.

Peebles y col. [46] sugiere que el CO_2 se transforma rápidamente en CO_{ads} en la superficie del Ni, disminuyendo la velocidad a medida que la superficie metálica es saturada dado el bloqueo en los sitios de adsorción de CO_2 . Lo anterior es similar a lo postulado por Vogt, que sostiene que la fuerza de adsorción del CO_{ads} es el cuello de botella en la distribución de los productos en la metanación de CO_2 . Las diferencias entre la TOF de CH_4 y la de $\text{CO}_{(\text{g})}$ disminuyen a medida que aumenta el tamaño de partícula. Esto concuerda con lo señalado por la literatura y muestra como la fuerza de adsorción del CO_{ads} aumenta con el tamaño de partícula. Se cree que las partículas pequeñas presentan menos capacidad de activar enlaces π [47]. Esto explica el ascenso y caída en la TOF de CH_4 observado, dado que para los tamaños menores la adsorción de CO_{ads} es débil permitiendo su fácil desorción y promoviendo la formación de $\text{CO}_{(\text{g})}$ como producto. Por otra parte, a medida que aumenta el tamaño de partícula el enlace CO_{ads} se hace más fuerte, evitando su desorción y permitiendo que el CO_{ads} pueda ser hidrogenado hasta CH_4 , llegando a un punto donde la estabilidad del CO_{ads} es tal que satura la superficie metálica bloqueando los sitios activos del catalizador, lo que conduce a una

disminución en la actividad hacia CH_4 . Vogt [3] obtiene TOF de formación de metano para partículas con tamaños cercanos a 5 nm de 36 h^{-1} a 300°C y 5 bar, valor superior a los logrados en este estudio, donde las diferencias se atribuyen a las condiciones de reacción más favorables utilizadas por esta autora.

Las diferencias manifestadas en la TOF de CH_4 se exponen de forma más visible en el eje derecho de la Figura 5.6 que muestra el efecto del diámetro de partícula sobre la selectividad hacia metano, expresada en porcentajes. Este parámetro se presenta para la condición de mayor actividad (280°C y 1 atm), mostrando disminuciones muy leves al bajar la temperatura en el rango estudiado. Se observa que a pesar de presentar la mayor actividad hacia la formación de metano por parte del catalizador de 5% Ni/ SiO_2 (9 nm), su gran actividad hacia el producto no deseado hace que no sea tan eficiente si se compara con el catalizador con partículas de Ni más grandes. Por otra parte, hay una tendencia prácticamente lineal desde 5.3 nm a 13.8 nm, donde la selectividad aumenta ampliamente desde 10% a 65%. Esto demuestra que la formación de $\text{CO}_{(\text{g})}$ puede ser suprimida al aumentar los tamaños de Ni y que este influye fuertemente en la distribución de productos, en concordancia con lo reportado por otros autores [15], [48].

5.2.3 Efecto de la carga metálica en la actividad catalítica en catalizadores de Ni/ ZrO_2

La velocidad de formación de CH_4 y $\text{CO}_{(\text{g})}$ de los catalizadores de Ni/ ZrO_2 se muestra en forma de gráficos de tipo Arrhenius, junto a sus respectivas energías de activación aparente, en la Figura 5.7. Las energías de activación aparentes de formación de CH_4 se encuentran en rangos entre 73.0 kJ mol^{-1} y 85.1 kJ mol^{-1} y para la formación de $\text{CO}_{(\text{g})}$ entre 63.0 kJ mol^{-1} y 75.1 kJ mol^{-1} . Estos valores no presentan grandes desviaciones mostrando cierta independencia de este parámetro al diámetro de partícula.

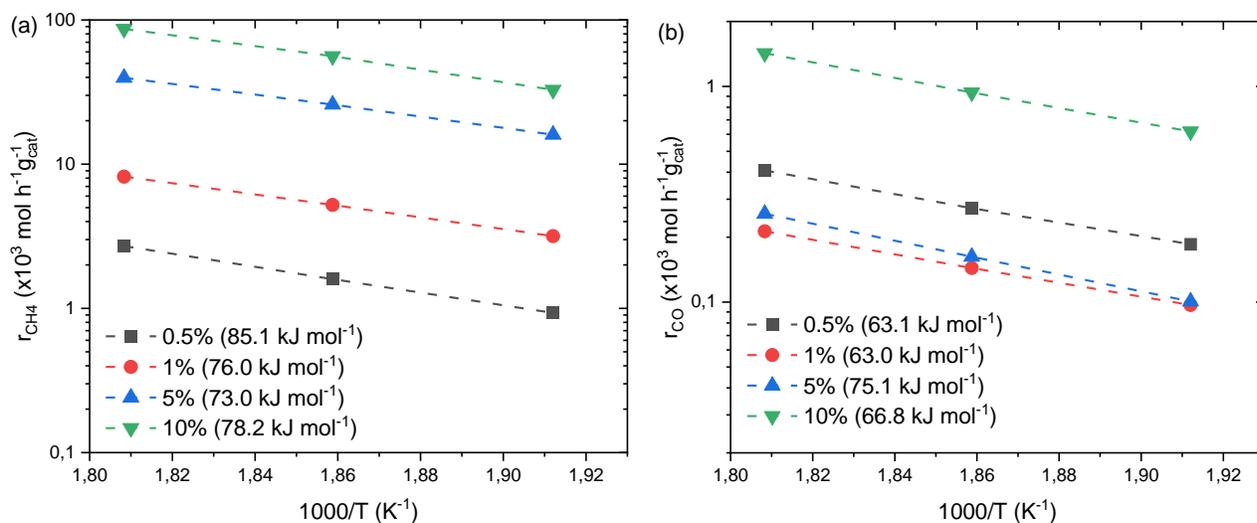


Figura 5.7: Gráficos tipo Arrhenius para la formación de (a) CH₄ y (b) CO de los catalizadores soportados en ZrO₂ y sus respectivas energías de activación aparente. Flujo de alimentación 100 mL min⁻¹ con razón CO₂: H₂: N₂=2: 25: 73.

Si bien no fue posible caracterizar sus tamaños de partícula de estos catalizadores, como se mencionó anteriormente, la literatura indica que este debería aumentar en conjunto con la carga metálica, por lo que se propone un análisis similar a los exhibidos en la sección 5.2.2 con las cargas en peso de Ni para los catalizadores soportados en ZrO₂. La Figura 5.9 muestra el efecto de la carga metálica de Ni en catalizadores de (a) Ni/ZrO₂ y (b) Ni/SiO₂ para la formación de CH₄ y CO_(g). La diferencia en las velocidades para ambos tipos de catalizadores es evidente, mostrando una mayor actividad para la formación de CH₄ y minimizando la formación de CO_(g) en los catalizadores de Ni/ZrO₂ al compararlos con los de Ni/SiO₂. Los catalizadores soportados en ZrO₂ muestran que, independiente de la carga metálica, y por ende presumiblemente del tamaño de partícula, las velocidades de formación de CO_(g) son muy bajas, alcanzando valores cercanos a cero. El caso opuesto ocurre con la formación de CH₄, la cual aumenta con la carga de Ni evidenciando importantes cambios en la actividad catalítica según el soporte escogido.

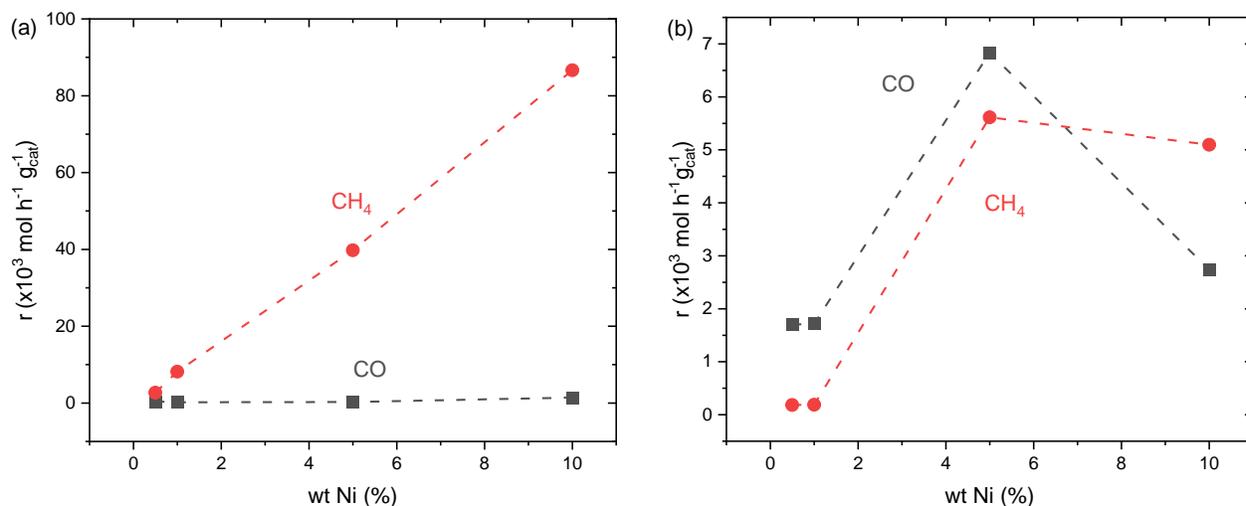


Figura 5.8: Efecto de la carga metálica de Ni en la velocidad de formación de CH₄ (●) y CO (■) en catalizadores de (a) Ni/ZrO₂ y (b) Ni/SiO₂ a 280°C y 1 atm. Flujo de alimentación 100 mL min⁻¹ con razón CO₂: H₂: N₂=2: 25: 73.

La Figura 5.9 muestra el efecto de la carga de Ni en la selectividad a CH₄ en catalizadores de Ni/ZrO₂ y Ni/SiO₂. Las grandes diferencias observadas en la selectividad a CH₄ en los catalizadores de Ni/SiO₂ no son visibles en estos catalizadores, aumentando desde un 87% en los de menor tamaño a 99% para los de menor dispersión metálica, indicando una menor sensibilidad al tamaño de partícula o una mayor cercanía entre los diámetros de partícula de los catalizadores. Los valores de selectividad encontrados para este tipo de catalizadores van acordes con lo reportado por Xu y col. [33] donde obtienen selectividades a CH₄ de más del 95%. Este autor también propone que cuando el CO₂ es adsorbido en el Ni superficial en lugar de la interfaz Ni-ZrO₂ conduce a la formación de CO_(g), comportamiento que se inhibe casi por completo en todos los catalizadores preparados.

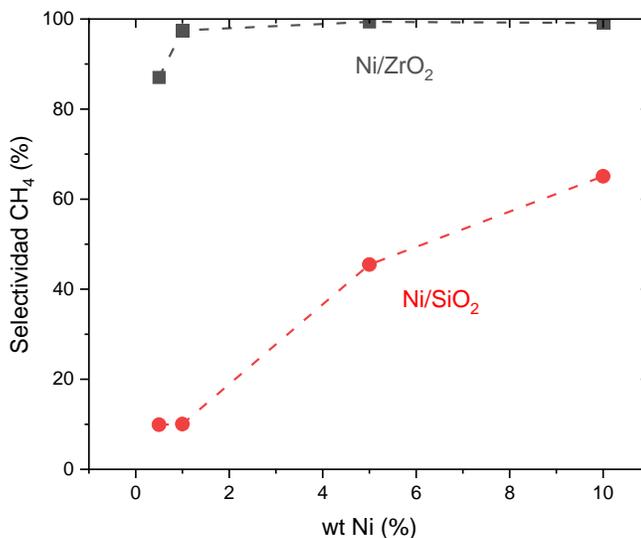


Figura 5.9: Efecto de la carga metálica de Ni en la selectividad hacia CH₄ para catalizadores de (■) Ni/ZrO₂ y (●) Ni/SiO₂ a 280°C y 1 atm. Flujo de alimentación 100 mL min⁻¹ con razón CO₂: H₂: N₂=2: 25: 73.

5.2.4 Efecto de la naturaleza del soporte

Como se ha evidenciado en los incisos anteriores, hay un claro efecto del soporte en los catalizadores. Para estudiar más en detalle el efecto del soporte se escogieron dos catalizadores de distinto soporte con tamaños de partícula similares, siendo estos los catalizadores 5% Ni/SiO₂ y 10% Ni/ZrO₂, que presentan tamaños de 9 nm y 7.8 nm, respectivamente. Si bien estos catalizadores son los que presentan mayor similitud en sus tamaños, existe una diferencia que podrían tener un impacto en la actividad de los catalizadores, sin embargo, en este rango de tamaños el número de coordinación medio es similar, por lo que la diferencia existente en la actividad de los átomos en superficie no es relevante [49]. Por lo tanto, se puede asumir que la marcada disparidad en los resultados catalíticos es predominantemente debido a la naturaleza del soporte. Lo anterior se muestra de forma más clara en la Figura 5.10, que evidencia el efecto del soporte en la formación de CH₄ y CO_(g) en forma de TOF a distintas temperaturas, teniendo un desempeño considerablemente mejor en el caso de los catalizadores de ZrO₂, inhibiendo casi por completo la producción de CO_(g) y logrando producir alrededor de 6 veces el CH₄ producido sobre el catalizador de SiO₂.

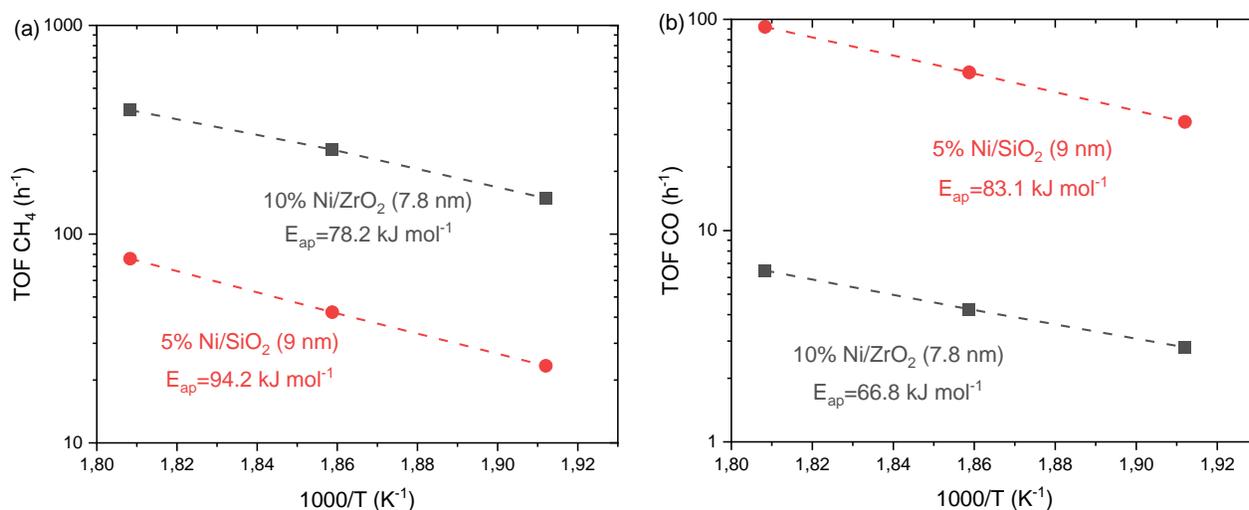


Figura 5.10: Gráficos tipo Arrhenius para la TOF de formación de (a) CH₄ y (b) CO en catalizadores de 5% Ni/SiO₂ -9 nm (●) y 10% Ni/ZrO₂ -7.8 nm (■) a distintas temperaturas y 1 atm junto a sus respectivas energías de activación aparente.

Como se mencionó en los antecedentes generales, el cambio en los soportes puede causar cambios en los mecanismos de reacción que podrían producir las diferencias encontradas. Una mejora en la reducibilidad como mostraron los catalizadores de ZrO₂ en los H₂-TPR también conduce a mejoras en la actividad catalítica [30]. Los catalizadores soportados en ZrO₂ tienen la capacidad de adsorber y activar el CO₂ en la interfase Ni-ZrO₂, mientras que en los catalizadores de SiO₂ tanto la adsorción como la activación del H₂ y CO₂ se realiza por el metal en la superficie. Esta diferencia hace que los catalizadores de Ni/ZrO₂ tengan una mayor cantidad de sitios activos mejorando su actividad. La inclusión de la interfaz Ni-ZrO₂ hace que estos catalizadores sean mucho más activos hacia la formación de CH₄ proporcionando sitios activos más estables que el Ni en los catalizadores de Ni/SiO₂.

Las energías de activación aparente de estos catalizadores fueron obtenidas a partir de los gráficos tipo Arrhenius expuestos en los incisos 5.2.2 y 5.2.3 y son mostradas en la Figura 5.10. Las energías de activación aparente obtenidas de CO_(g) son de 83.1 kJ mol⁻¹ y 66.8 kJ mol⁻¹ mientras que las de CH₄ son de 94 kJ mol⁻¹ y 78 kJ mol⁻¹ para los catalizadores soportados en SiO₂ y en ZrO₂, respectivamente. Las diferencias existentes sugieren que los catalizadores posiblemente siguen distintos mecanismos de reacción y que el catalizador de Ni/ZrO₂ tiene sitios activos que exhiben una mayor capacidad catalítica [48]. Esto respalda la distinta

naturaleza en los sitios activos por parte de ambos catalizadores sugerida anteriormente. Además, la energía de activación aparente también depende de las entalpías de adsorción y las coberturas de las especies [45], que podrían aportar a las diferencias encontradas.

6. Conclusiones

La variación del porcentaje en masa de Ni permitió la obtención de catalizadores con distintos diámetros medios de nanopartícula soportadas en SiO₂ y ZrO₂. Los patrones XRD sugieren una mayor dispersión del Ni sobre ZrO₂, atribuible a la interacción metal-soporte, ya que la superficie BET de los soportes utilizados resultó ligeramente superior para SiO₂.

Se comprobó la sensibilidad estructural de la reacción en catalizadores de Ni/SiO₂, observándose un máximo en la producción de CH₄ sobre el catalizador con tamaño medio de nanopartícula de Ni de 9 nm. Este catalizador también mostró una alta actividad hacia la formación de CO_(g), la que puede ser suprimida aumentando el tamaño de partícula, mostrando una mayor selectividad para diámetros mayores.

Se sugiere que la fuerza del enlace CO_{ads} es la responsable del comportamiento observado. La fuerza de este enlace aumenta con el tamaño de partícula, saturando los sitios activos de las partículas más grandes, pero también evitando la desorción del CO_{ads} y favoreciendo su hidrogenación a CH₄.

Los catalizadores de Ni/ZrO₂ mostraron altas actividades y selectividades hacia la formación de CH₄, atribuible a la mejora en la reducibilidad del Ni como consecuencia de su interacción con la ZrO₂.

La naturaleza del soporte tiene gran relevancia en la hidrogenación de CO₂, ambos tipos de catalizadores llevaron a comportamientos catalíticos completamente distintos. La TOF de formación de CH₄ obtenida sobre el catalizador de ZrO₂ fue alrededor de 6 veces mayor que sobre el catalizador de SiO₂, para similares tamaños medios de nanopartículas de Ni, además de promover casi por completo la formación de CH₄ independiente de la carga de metal. La utilización de ZrO₂ como soporte no solo dispersa mejor el metal en su superficie, sino que también proporciona sitios activos en la interfase Ni-ZrO₂ que mejoran el desempeño catalítico de los catalizadores.

Bibliografia

- [1] F. Ocampo, B. Louis, and A. C. Roger, 'Methanation of carbon dioxide over nickel-based Ce_{0.72}Zr_{0.28}O₂ mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method', *Appl Catal A Gen*, vol. 369, no. 1–2, pp. 90–96, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.apcata.2009.09.005.
- [2] F. D. Meylan, V. Moreau, and S. Erkman, 'CO₂ utilization in the perspective of industrial ecology, an overview', *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 12, pp. 101–108, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.jcou.2015.05.003.
- [3] C. Vogt *et al.*, 'Unravelling structure sensitivity in CO₂ hydrogenation over nickel', *Nat Catal*, vol. 1, no. 2, pp. 127–134, Feb. 2018, doi: 10.1038/s41929-017-0016-y.
- [4] L. Shen, J. Xu, M. Zhu, and Y. F. Han, 'Essential role of the support for nickel-based CO₂ methanation catalysts', *ACS Catal*, vol. 10, no. 24, pp. 14581–14591, 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c03471.
- [5] P. Sabatier and J. B. Senderens, 'New synthesis of methane', *J Chem Soc*, pp. 82–333, 1902.
- [6] M. A. Vannice, 'Catalytic Activation of Carbon Monoxide on Metal Surfaces', 1982.
- [7] M. Götz, A. M. Koch, and F. Graf, 'State of the Art and Perspectives of CO₂ Methanation Process Concepts for Power-to-Gas Applications', 2014.
- [8] A. Shima, M. Sakurai, Y. Sone, M. Ohnishi, and T. Abe, 'Development of a CO₂ reduction catalyst for the Sabatier reaction', in *42nd International Conference on Environmental Systems 2012, ICES 2012*, American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc., 2012. doi: 10.2514/6.2012-3552.
- [9] M. Götz *et al.*, 'Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review', *Renewable Energy*, vol. 85. Elsevier Ltd, pp. 1371–1390, Jan. 01, 2016. doi: 10.1016/j.renene.2015.07.066.
- [10] K. Stangeland, D. Kalai, H. Li, and Z. Yu, 'CO₂ Methanation: The Effect of Catalysts and Reaction Conditions', in *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2017, pp. 2022–2027. doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.577.
- [11] P. Panagiotopoulou, 'Hydrogenation of CO₂ over supported noble metal catalysts', *Appl Catal A Gen*, vol. 542, pp. 63–70, 2017, doi: 10.1016/j.apcata.2017.05.026.
- [12] G. D. Weatherbee and C. H. Bartholomew, 'Hydrogenation of CO₂ on Group VIII Metals IV. Specific Activities and Selectivities of Silica-Supported Co, Fe, and Ru', 1984.
- [13] J. Ashok, S. Pati, P. Hongmanorom, Z. Tianxi, C. Junmei, and S. Kawi, 'A review of recent catalyst advances in CO₂ methanation processes', *Catal Today*, vol. 356, pp. 471–489, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2020.07.023.

- [14] K. Wang *et al.*, 'Decoupling the size and support/metal loadings effect of Ni/SiO₂ catalysts for CO₂ methanation', *Fuel*, vol. 304, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121388.
- [15] H. C. Wu, Y. C. Chang, J. H. Wu, J. H. Lin, I. K. Lin, and C. S. Chen, 'Methanation of CO₂ and reverse water gas shift reactions on Ni/SiO₂ catalysts: the influence of particle size on selectivity and reaction pathway', *Catal Sci Technol*, vol. 5, no. 8, pp. 4154–4163, Aug. 2015, doi: 10.1039/c5cy00667h.
- [16] X. Jia, X. Zhang, N. Rui, X. Hu, and C. jun Liu, 'Structural effect of Ni/ZrO₂ catalyst on CO₂ methanation with enhanced activity', *Appl Catal B*, vol. 244, pp. 159–169, May 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.11.024.
- [17] K. Jalama, 'Carbon dioxide hydrogenation over nickel-, ruthenium-, and copper-based catalysts: Review of kinetics and mechanism', *Catal Rev Sci Eng*, vol. 59, no. 2, pp. 95–164, Apr. 2017, doi: 10.1080/01614940.2017.1316172.
- [18] T. A. Le, M. S. Kim, S. H. Lee, T. W. Kim, and E. D. Park, 'CO and CO₂ methanation over supported Ni catalysts', *Catal Today*, vol. 293–294, pp. 89–96, 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2016.12.036.
- [19] W. Gac, W. Zawadzki, M. Rotko, M. Greluk, G. Słowik, and G. Kolb, 'Effects of support composition on the performance of nickel catalysts in CO₂ methanation reaction', *Catalysis Today*, vol. 357. Elsevier B.V., pp. 468–482, Nov. 01, 2020. doi: 10.1016/j.cattod.2019.07.026.
- [20] C. Vogt *et al.*, 'Understanding carbon dioxide activation and carbon–carbon coupling over nickel', *Nat Commun*, vol. 10, no. 1, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-12858-3.
- [21] Z. Zhang *et al.*, 'Impacts of nickel loading on properties, catalytic behaviors of Ni/Γ–Al₂O₃ catalysts and the reaction intermediates formed in methanation of CO₂', *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 18, pp. 9291–9306, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.129.
- [22] Y. Xu, Y. Wu, J. Li, S. Wei, X. Gao, and P. Wang, 'Combustion-impregnation preparation of Ni/SiO₂ catalyst with improved low-temperature activity for CO₂ methanation', *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 40, pp. 20919–20929, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.201.
- [23] M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono, R. R. Mukti, Y. H. Taufiq-Yap, and M. R. Sazegar, 'Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO₂ methanation', *Appl Catal B*, vol. 147, pp. 359–368, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.09.015.
- [24] A. J. Majewski, J. Wood, and W. Bujalski, 'Nickel-silica core@shell catalyst for methane reforming', *Int J Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 34, pp. 14531–14541, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.09.017.

- [25] M. Chen, Z. Guo, J. Zheng, F. Jing, and W. Chu, 'CO₂ selective hydrogenation to synthetic natural gas (SNG) over four nano-sized Ni/ZrO₂ samples: ZrO₂ crystalline phase & treatment impact', *Journal of Energy Chemistry*, vol. 25, no. 6, pp. 1070–1077, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.jechem.2016.11.008.
- [26] K. Zhao, W. Wang, and Z. Li, 'Highly efficient Ni/ZrO₂ catalysts prepared via combustion method for CO₂ methanation', *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 16, pp. 236–244, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.jcou.2016.07.010.
- [27] J.-M. Wei, B.-Q. Xu, J.-L. Li, Z.-X. Cheng, and Q.-M. Zhu, 'Highly active and stable Ni/ZrO₂ catalyst for syngas production by CO₂ reforming of methane', 2000.
- [28] J. Ren *et al.*, 'Methanation of carbon dioxide over Ni-M/ZrO₂ (M = Fe, Co, Cu) catalysts: Effect of addition of a second metal', *Fuel Processing Technology*, vol. 137, pp. 204–211, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.fuproc.2015.04.022.
- [29] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda, and R. Kikuchi, 'Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures', *Int J Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 7, pp. 5527–5531, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.12.122.
- [30] Y. H. Lee, J. Y. Ahn, D. D. Nguyen, S. W. Chang, S. S. Kim, and S. M. Lee, 'Role of oxide support in Ni based catalysts for CO₂ methanation', *RSC Adv*, vol. 11, no. 29, pp. 17648–17657, May 2021, doi: 10.1039/d1ra02327f.
- [31] C. Vogt and B. M. Weckhuysen, 'The concept of active site in heterogeneous catalysis', *Nature Reviews Chemistry*, vol. 6, no. 2. Nature Research, pp. 89–111, Feb. 01, 2022. doi: 10.1038/s41570-021-00340-y.
- [32] S. Kattel, P. Liu, and J. G. Chen, 'Tuning Selectivity of CO₂ Hydrogenation Reactions at the Metal/Oxide Interface', *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, no. 29. American Chemical Society, pp. 9739–9754, Jul. 26, 2017. doi: 10.1021/jacs.7b05362.
- [33] X. Xu *et al.*, 'Insights into CO₂ methanation mechanism on cubic ZrO₂ supported Ni catalyst via a combination of experiments and DFT calculations', *Fuel*, vol. 283, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118867.
- [34] S. Tada, M. Yokoyama, R. Kikuchi, T. Haneda, and H. Kameyama, 'N₂O pulse titration of Ni/ α -Al₂O₃ catalysts: A new technique applicable to nickel surface-area determination of nickel-based catalysts', *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 28, pp. 14652–14658, Jul. 2013, doi: 10.1021/jp404291k.
- [35] R. Baumgarten *et al.*, 'Quantification and Tuning of Surface Oxygen Vacancies for the Hydrogenation of CO₂ on Indium Oxide Catalysts', *Chem Ing Tech*, vol. 94, no. 11, pp. 1765–1775, Nov. 2022, doi: 10.1002/cite.202200085.
- [36] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, and T. Turek, *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*. Wiley, Weinheim, 2009.

- [37] Z. Bian, Z. Xin, X. Meng, M. Tao, Y. H. Lv, and J. Gu, 'Effect of Citric Acid on the Synthesis of CO Methanation Catalysts with High Activity and Excellent Stability', *Ind Eng Chem Res*, vol. 56, no. 9, pp. 2383–2392, Mar. 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.6b04027.
- [38] B. Mile, D. Stirling, M. A. Zammi, and M. Webb, 'TPR studies of the effects of preparation conditions on supported nickel catalysts', 1990.
- [39] P. Lakshmanan, M. S. Kim, and E. D. Park, 'A highly loaded Ni@SiO₂ core-shell catalyst for CO methanation', *Appl Catal A Gen*, vol. 513, pp. 98–105, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.apcata.2015.12.038.
- [40] Y. Q. Song, H. M. Liu, and D. H. He, 'Effects of hydrothermal conditions of ZrO₂ on catalyst properties and catalytic performances of Ni/ZrO₂ in the partial oxidation of methane', *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 5, pp. 2817–2824, May 2010, doi: 10.1021/ef1000024.
- [41] V. García, J. J. Fernández, W. Ruíz, F. Mondragón, and A. Moreno, 'Effect of MgO addition on the basicity of Ni/ZrO₂ and on its catalytic activity in carbon dioxide reforming of methane', *Catal Commun*, vol. 11, no. 4, pp. 240–246, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.catcom.2009.10.003.
- [42] I. Rossetti *et al.*, 'Ni/SiO₂ and Ni/ZrO₂ catalysts for the steam reforming of ethanol', *Appl Catal B*, vol. 117–118, pp. 384–396, May 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.02.006.
- [43] I. Rossetti *et al.*, 'Silica and zirconia supported catalysts for the low-temperature ethanol steam reforming', *Appl Catal B*, vol. 150–151, pp. 257–267, May 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.12.012.
- [44] A. Quindimil *et al.*, 'Effect of metal loading on the CO₂ methanation: A comparison between alumina supported Ni and Ru catalysts', *Catalysis Today*, vol. 356. Elsevier B.V., pp. 419–432, Oct. 01, 2020. doi: 10.1016/j.cattod.2019.06.027.
- [45] I. Chorkendorff and J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. WILEY, 2003.
- [46] D. E. Peebles, D. W. Goodman, and J. M. White, 'Methanation of Carbon Dioxide on Ni(100) and the Effects of Surface Modifiers', 1983.
- [47] R. A. Van Santen, 'Complementary structure sensitive and insensitive catalytic relationships', *Acc Chem Res*, vol. 42, no. 1, pp. 57–66, Jan. 2009, doi: 10.1021/ar800022m.
- [48] Z. Hao *et al.*, 'Decoupling the effect of Ni particle size and surface oxygen deficiencies in CO₂ methanation over ceria supported Ni', *Appl Catal B*, vol. 286, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.119922.
- [49] U. Hanefeld and L. Lefferts, *Catalysis: An Integrated Textbook for Students*. 2018.
- [50] W. M. Haynes, *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2016.

Anexos

A.1 Preparación de catalizadores

Se prepararon 2 g de cada catalizador para realizar todas las pruebas. Previo al procedimiento expuesto en el apartado 4.1, se realizaron los cálculos de la cantidad en peso de sal de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) necesaria para alcanzar la masa deseada, siguiendo la ecuación:

$$m_{sal} = \frac{m_{Ni} \cdot PM_{sal}}{PM_{Ni}} \quad (A.1.1)$$

Siendo m_{Ni} la masa de Ni requerida, PM_{sal} el peso molecular de la sal precursora (290 g/mol) y PM_{Ni} el peso molecular de Ni (58,69 g/mol).

Realizados estos cálculos se continuó con el procedimiento experimental resumiendo los resultados obtenidos en la tabla A.1.1.

Tabla A.1.1: Cantidad en masa de sal de Ni y de cada soporte para la preparación de cada catalizador.

% wt Ni	masa Ni (g)	masa Ni (NO_3) ₂ *6 H ₂ O (g)	masa soporte (g)
0,5	0,010	0,0495	1,99
5	0,100	0,4955	1,90
1	0,020	0,0991	1,98
10	0,200	0,9910	1,80

A.2 Caracterización de catalizadores

A.2.1 Caracterización por superficie específica BET

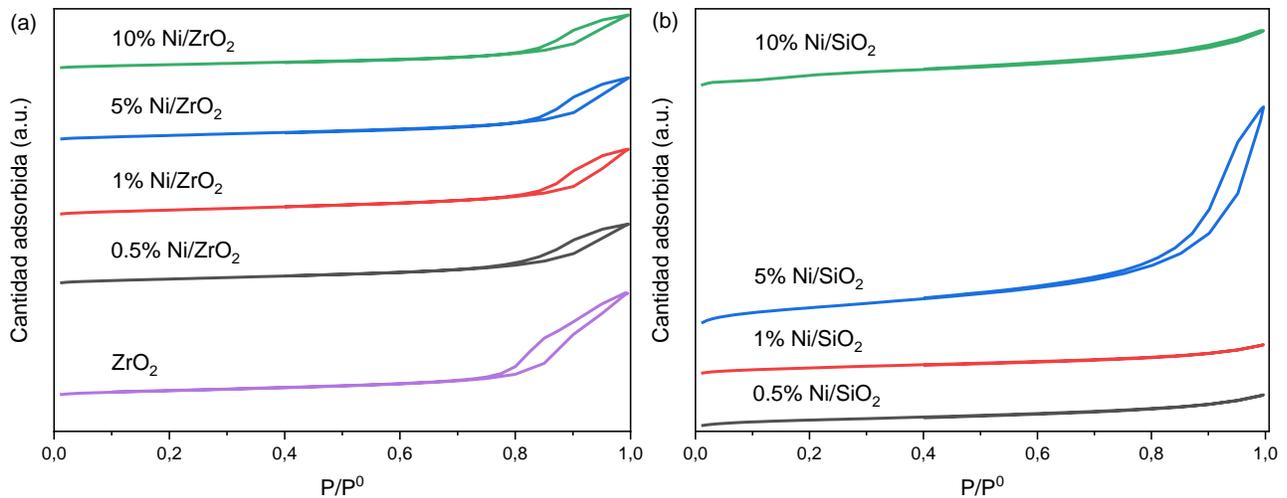
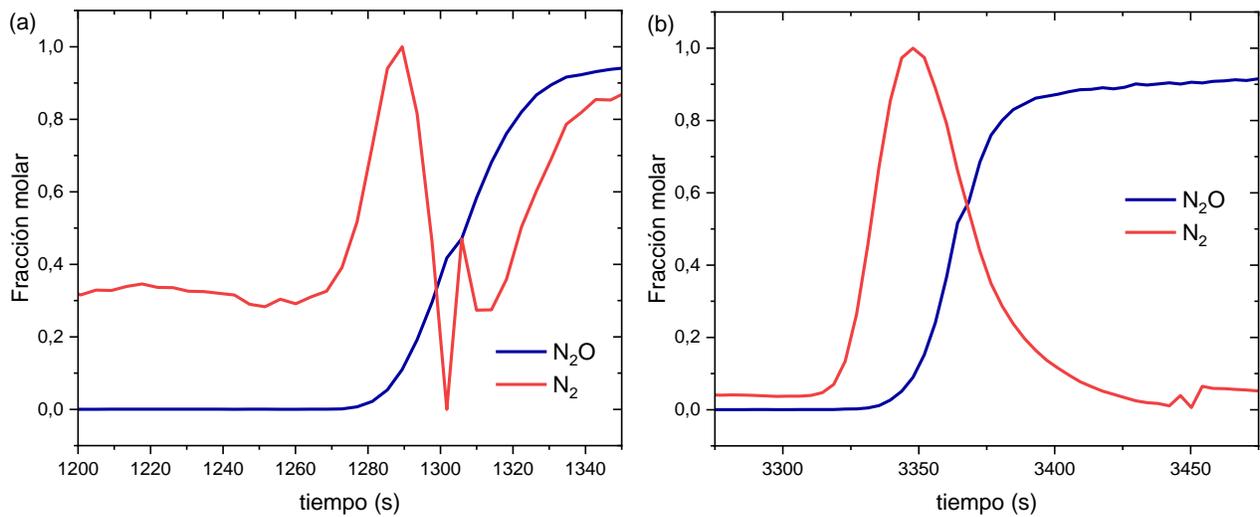


Figura A.2.1: Isothermas de adsorción/desorción de N₂ sobre catalizadores de Ni/SiO₂, Ni/ZrO₂ y ZrO₂ no soportada.

A.2.2 Caracterización por titulación con N₂O



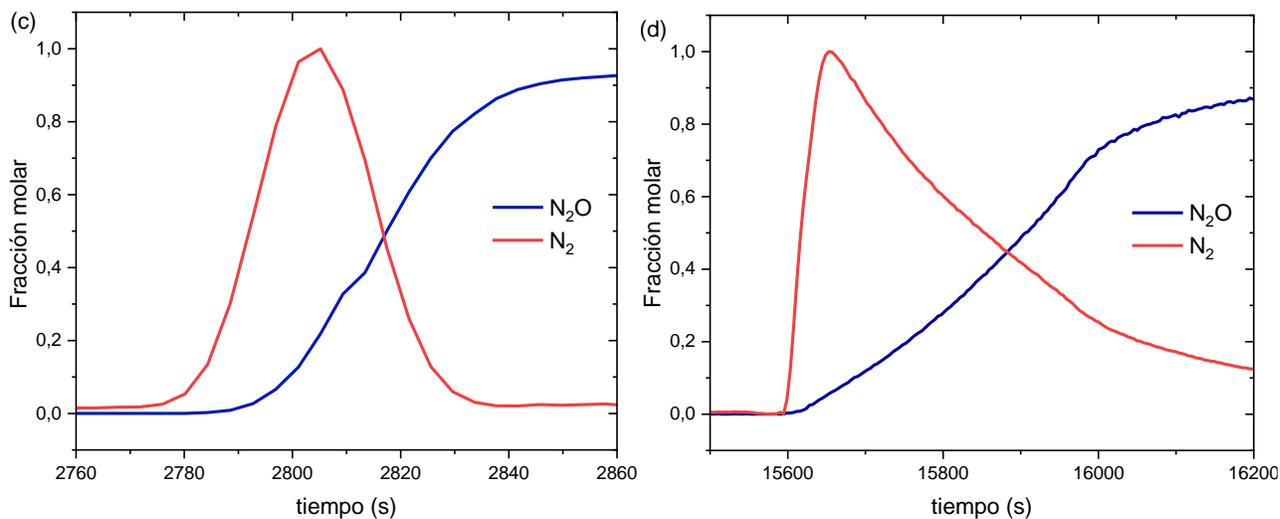


Figura A.2.2: Composiciones de N_2 (■) y N_2O (■) a través del tiempo para la oxidación del Ni en la superficie catalítica a $150^\circ C$ para el catalizador de (a) 1% Ni/SiO₂ (b) 5% Ni/SiO₂ (c) 10% Ni/SiO₂ (d) 10% Ni/ZrO₂.

A.2.3 Cálculo caracterización por titulación con N₂O

A modo de ejemplo se expone el cálculo del diámetro de partícula del catalizador de 10% Ni/SiO₂ mediante titulación con N₂O.

Para este catalizador, la oxidación del Ni superficial se realizó a $150^\circ C$ con 24.3 mg de muestra. Los resultados de la medición con el espectrómetro de masa se exponen en la Figura A.2.3.

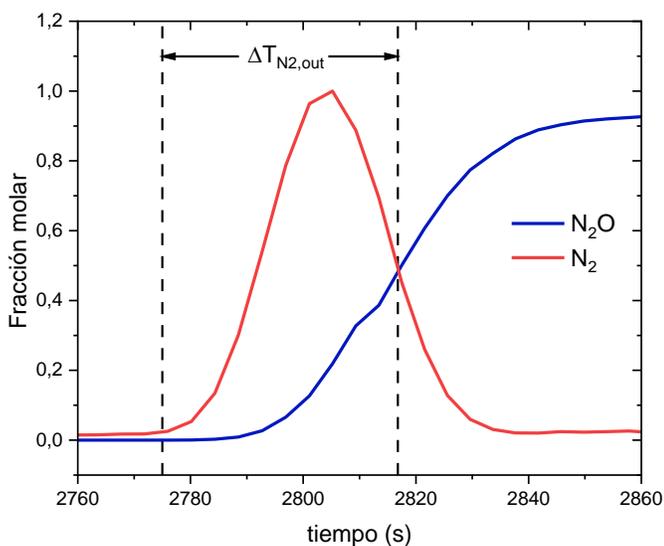


Figura A.2.3: Obtención de $\Delta t_{N_2,out}$ para la oxidación de Ni en la superficie catalítica a $150^\circ C$ para el catalizador de 10% Ni/SiO₂.

De la Figura A.2.3 se obtiene la diferencia de tiempo ($\Delta t_{N_2,out}$), lo que en conjunto con el flujo definido de N_2O alimentado ($1.83 \cdot 10^{-3} \text{ mL s}^{-1}$), recopila los datos necesarios para calcular el consumo de N_2O mediante la ecuación 4.3.

$$N_{2O_{consumido}} = \frac{1.83 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mL}}{\text{s}} \cdot 45.84 \text{ s} \cdot 1 \text{ atm}}{82.06 \frac{\text{atm mL}}{\text{mol K}} \cdot 298 \text{ K}} = 3.03 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Con esto se tienen los moles de N_2O consumidos, que se relacionan directamente con los moles de Ni en superficie oxidados (ecuación 4.4). De esta forma, los moles de N_2O consumidos son iguales a los moles de Ni en superficie.

Luego, se obtiene la cantidad total de moles de Ni teniendo la masa utilizada para el ensayo (24.3 mg) y el contenido teórico del metal (10% en masa).

$$N_t = \frac{0.10 \cdot 0.0243 \text{ g}}{58.69 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 4.14 \cdot 10^{-5} \text{ mol de Ni}$$

Obtenida la cantidad total de moles de Ni (N_t) y los moles de Ni en superficie (N_s), se obtiene la dispersión metálica mediante la ecuación A.2.1.

$$D = \frac{N_s}{N_t} \tag{A.2.1}$$

Reemplazando y realizando los cálculos.

$$D = \frac{3.44 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{4.14 \cdot 10^{-5} \text{ mol}} = 0.073$$

Finalmente, con la ecuación 4.5 se calcula el diámetro de partícula del catalizador.

$$d_p = 6 \cdot \frac{10.95 \text{ \AA}^3}{0.073 \cdot 6.51 \text{ \AA}^2} \cdot \frac{0.1 \text{ nm}}{1 \text{ \AA}} = 13.81 \text{ nm}$$

Esta metodología de cálculo se repitió para el resto de los catalizadores caracterizados mediante esta técnica.

A.3 Resultados actividad catalítica

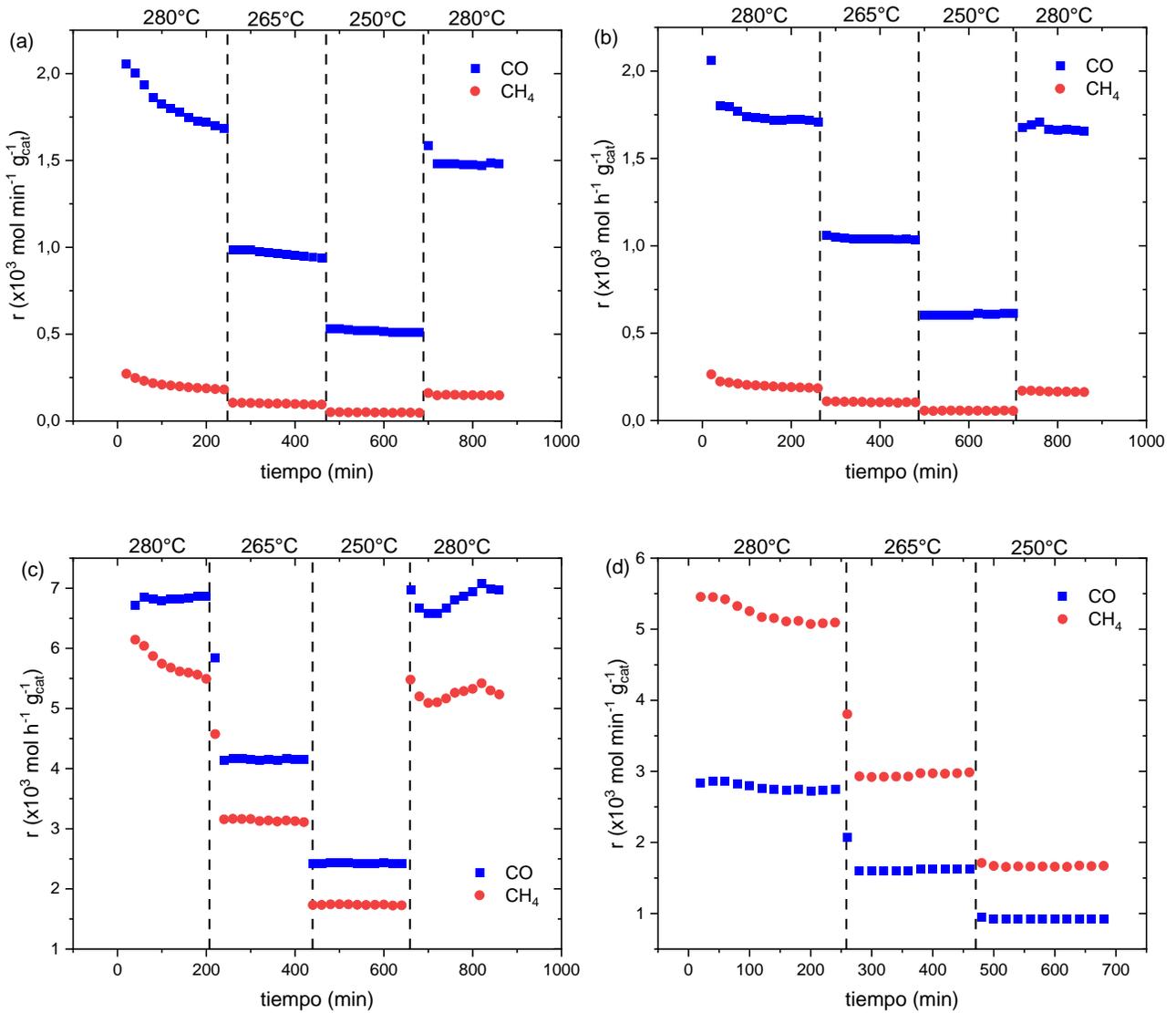


Figura A.3.1: Velocidad de formación de CO (■) y CH₄ (●) a distintas temperaturas y 1 atm a través del tiempo para los catalizadores de (a) 0.5% Ni/SiO₂ (b) 1% Ni/SiO₂ (c) 5% Ni/SiO₂ (d) 10% Ni/SiO₂. Flujo de alimentación 100 mL min⁻¹ con razón CO₂: H₂: N₂=2: 25: 73.

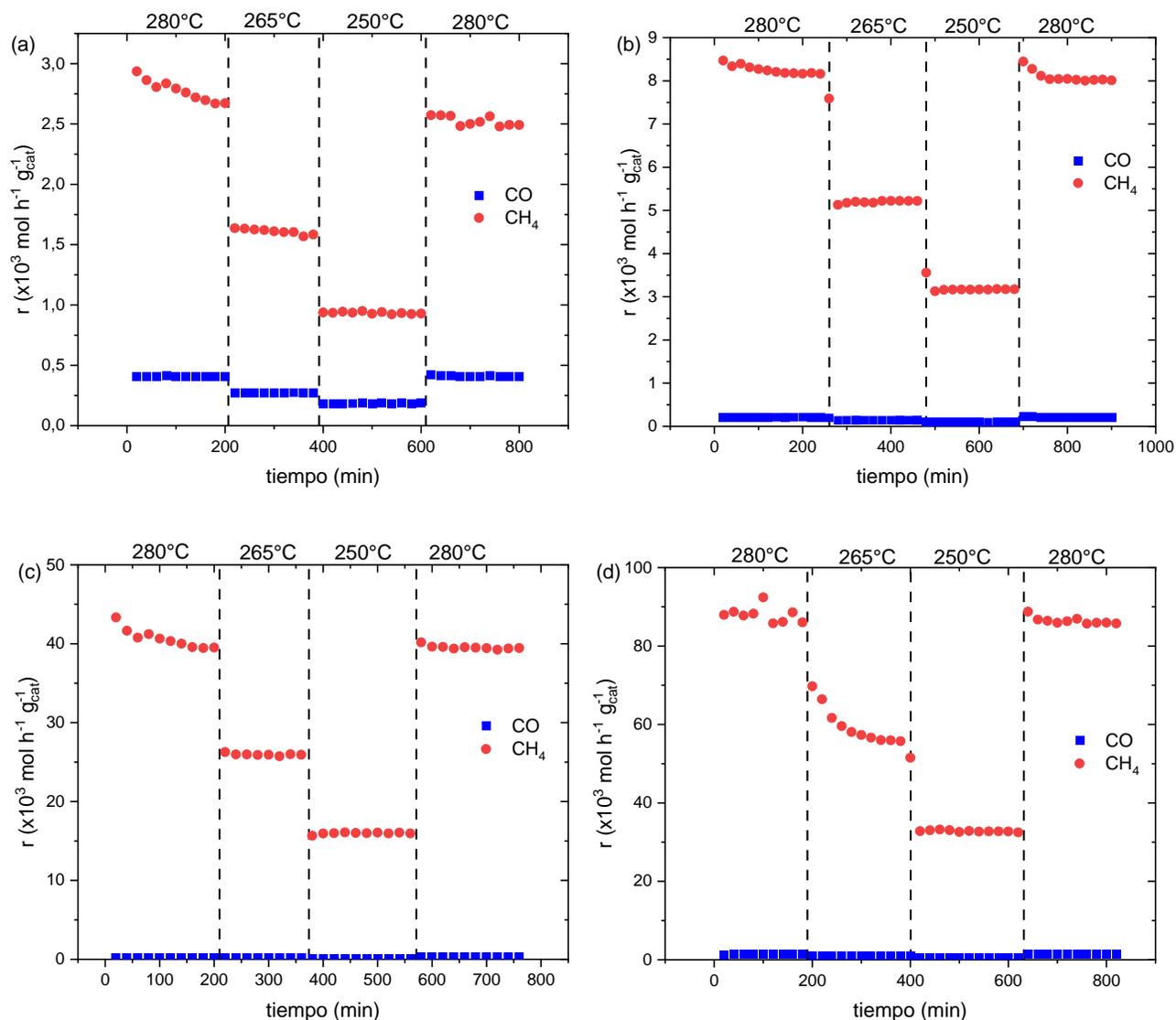


Figura A.3.2: Velocidad de formación de CO (■) y CH₄ (●) a distintas temperaturas y 1 atm a través del tiempo para los catalizadores de (a) 0.5% Ni/ZrO₂ (b) 1% Ni/ZrO₂ (c) 5% Ni/ZrO₂ (d) 10% Ni/ZrO₂. Flujo de alimentación 100 mL min⁻¹ con razón CO₂: H₂: N₂=2: 25: 73.

A.4 Limitaciones de transporte

El cálculo para todos los criterios de este inciso se realiza con los catalizadores más activos de cada soporte, siendo estos el de 5% Ni/SiO₂ y 10% Ni/ZrO₂. Se muestra el cálculo del primero mencionado a modo de ejemplo.

A.4.1. Limitaciones de transporte interno

Para descartar limitaciones de transporte internas se calculó el número de Weisz-Prater enunciado en el inciso 4.4.

La concentración en la superficie se puede aproximar a la concentración de CO₂ en el seno del lecho catalítico, donde al escoger la condición más desfavorable (mayor temperatura) se obtiene:

$$C_s \approx C_{CO_2,b} = \frac{P_{CO_2}}{R_g T} \quad (A.4.1)$$

$$C_{CO_2,b} = \frac{2 \text{ kPa} \frac{1 \text{ atm}}{101.3 \text{ kPa}}}{82.057 \left(\frac{\text{atm cm}^3}{\text{mol K}} \right) 553.15 \text{ K}} = 4.35 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

Dado que el catalizador fue tamizado con diámetros entre 106 μm y 380 μm, se elige la condición más desfavorable con un $R_p = 0.019 \text{ cm}$.

La difusividad efectiva se define según la ecuación A.3.2.

$$D_{eff} = \frac{1}{\frac{1}{D_b} + \frac{1}{D_{Kn}}} \quad (A.4.2)$$

Donde D_b corresponde a la difusividad en el seno del fluido y D_{Kn} la difusividad de Knudsen.

Al tener un tamaño de poros tan pequeño (14.4 nm) se puede considerar que $D_{eff} \approx D_{Kn}$, que se define según:

$$D_{Kn} = \frac{\bar{v} D_p}{3} \quad (A.4.3)$$

Siendo \bar{v} la velocidad media del gas y D_p el diámetro medio de poros.

La velocidad media del gas se obtiene mediante la ecuación A.3.3.

$$\bar{v} = \left(\frac{8 k_B T}{\pi m} \right)^{0.5} \quad (A.4.4)$$

Siendo k_B la constante de Boltzmann $1.3806 \cdot 10^{-16}$ *ergios/K*, m masa de las especies moleculares.

Realizando los cálculos:

$$\bar{v} = \left(\frac{8 \cdot 1.3806 \cdot 10^{-16} \frac{erg}{K} \cdot 553.15 K}{\pi \cdot 44 amu \cdot 1.6605 \cdot 10^{-24} \frac{g}{amu}} \right)^{0.5} = 51588.2 cm \cdot s^{-1}$$

Con este valor definido calculamos el termino de difusión de Knudsen.

$$D_{Kn} = \frac{51588.2 cm \cdot s^{-1} \cdot 14.4 nm \frac{1 cm}{10^7 nm}}{3} = 0.025 cm^2 s^{-1}$$

Realizados estos cálculos y teniendo r_{CO_2} consumido, se obtiene el número de Weisz-Parter de la ecuación 4.7.

$$N_{W-P} = \frac{1.8 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{cm^3 s} \cdot 0.019 cm^2}{4.3 \cdot 10^{-7} \frac{mol}{cm^3} \cdot 0.025 \frac{cm^2}{s}} = 0.059 < 0.3$$

De manera análoga se obtiene el N_{W-P} para el catalizador de 10% Ni/ZrO₂ obteniendo un valor de x , menor a 0.3 y cumpliendo con el criterio. Con esto, quedan descartadas las limitaciones de transferencia de masa interna para todos los catalizadores preparados.

A.4.2 Limitaciones de transporte externo

Para descartar limitaciones de transporte externo se utilizó el criterio de Mears (inciso 4.4.2, ecuación 4.9). En primer lugar, se calculó la velocidad de flujo en el tubo considerando el diámetro de 6.3 mm.

$$u = \frac{F_T}{A_T} \quad (A.4.5)$$

Siendo F_T siendo el flujo total y A_T el área transversal del reactor.

$$u = \frac{1 \cdot 10^{-4} \frac{m^3}{min} \frac{1 min}{60 s}}{3.1 \cdot 10^{-5} m^2} = 0.054 m s^{-1}$$

Además, se obtuvo la densidad del lecho de manera experimental siendo de $420 kg m^{-3}$. Con este valor y el de la sílice amorfa que es de $2196 kg/m^3$ [50] se obtiene la porosidad según la ecuación A.3.5.

$$\phi = 1 - \frac{\rho_{lecho}}{\rho_{sólido}} = 0.81 \quad (A.4.6)$$

La densidad del fluido se calcula con la expresión para mezcla de gases ideales.

$$\rho_f = \frac{P_{total} \bar{M}}{R_g T_b} \quad (A.4.7)$$

Siendo P_{total} la presión total, \bar{M} la masa molecular de la mezcla, R_g la constante de gases ideales y T_b la temperatura bulk del fluido. La masa molecular de la mezcla fue obtenida a partir de una ponderación con las fracciones molares de cada componente.

$$\rho_f = \frac{1 atm \cdot 21.8 \frac{kg}{kmol}}{0.08205 \frac{atm \cdot m^3}{kmol \cdot K} \cdot 553.15 K} = 0.48 kg m^3$$

La viscosidad se obtiene a partir de una ponderación con las fracciones molares de cada componente obteniendo $23.9 \mu Pa s$. De esta forma quedan definidos todos los parámetros para obtener el número de Reynolds.

$$Re' = \frac{u d_p \rho_f}{\mu(1 - \phi)} = 2,13 \quad (A.4.8)$$

Es necesario también calcular el número de Schmidt.

$$Sc = \frac{\mu}{\rho_f D_{CO_2-N_2}} \quad (A.4.9)$$

Donde $D_{CO_2-N_2}$ corresponde a la difusividad de CO₂ en N₂. Este valor a la temperatura de estudio corresponde a $4.41 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. De esta forma, es posible calcular este número.

$$Sc = \frac{2.4 \cdot 10^{-5} \frac{kg}{m \cdot s}}{0.48 \frac{kg}{m^3} \cdot 4.41 \cdot 10^{-5} \frac{m^2}{s}} = 1.13$$

Conocidos los números de Reynolds y Schmidt es posible obtener el Sherwood, que a su vez permite obtener la constante de transferencia de masa k_c con lo que finalmente podemos calcular el número de Mears.

$$Sh' = Re'^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}} = 1.52 \quad (A.4.10)$$

$$Sh = \frac{Sh'(1 - \phi)\gamma}{\phi} = 0.36 \quad (A.4.11)$$

$$Sh = \frac{k_c d_P}{D_{CO_2-N_2}} \quad (A.4.12)$$

Despejando k_c de la expresión se obtiene 0.042 m s^{-1} .

Finalmente, solo queda por obtener la concentración de CO₂ en el seno del fluido, que se calcula mediante la ecuación A.3.12.

$$C_{CO_2,b} = C_{CO_2,i} \left(1 - \frac{x}{2}\right) \quad (A.4.13)$$

Siendo $C_{CO_2,i}$ la concentración de entrada, que también se obtuvo en el inciso A.4.1. Considerando una conversión extrema del 50%, se obtiene $C_{CO_2,b} = 0,33 \text{ mol m}^{-3}$.

Con esto definido ya se puede obtener el número de Mears tomando un orden de reacción de 0.5.

$$MR = \frac{0.0042 \frac{\text{mol}}{\text{kg s}} \cdot 420 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 0.00019 \text{ m} \cdot 0.5}{0.042 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 0,33 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}} = 0.006$$

De manera análoga se obtiene el MR para el catalizador de 10% Ni/ZrO₂ obteniendo un valor de 0.03, menor a 0.15 y cumpliendo con el criterio. Con esto, quedan descartadas las limitaciones de transferencia de masa externa para todos los catalizadores preparados.

A.4.3 Limitaciones de transferencia de calor

Para descartar limitaciones por transferencia de calor se utiliza el criterio de Mears expuesto en el inciso 4.4.2, ecuación 4.10.

Teniendo la correlación para el número de Nusselt:

$$Nu = 2 + 0.6 Re^{\frac{1}{2}} Pr^{\frac{1}{3}} \quad (A.4.14)$$

Siendo Pr el número de Prandtl y Re el Reynolds. Estos números adimensionales pueden ser obtenidos mediante las ecuaciones enunciadas a continuación.

$$Nu = \frac{h d_p}{k_f} \quad (A.4.15)$$

$$Re = \frac{\rho_f u d_p}{\mu} \quad (A.4.16)$$

$$Pr = \frac{\mu C_p}{k_f} \quad (A.4.17)$$

Donde h es el coeficiente de transferencia de calor, d_p el diámetro de partículas del catalizador, k_f la conductividad térmica del gas y C_p la capacidad calorífica.

Dado que la mezcla contiene un 73% de nitrógeno, siendo la especie más abundante, se consideran sus propiedades de capacidad calorífica y conductividad térmica [50] para el cálculo del Nu y el Pr.

$$k_f = 4.2 \cdot 10^{-5} \text{ kJ s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1} \wedge \hat{c}_p = 1.04 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Realizando los cálculos se obtiene:

$$Pr = \frac{2.4 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{m s}} \cdot 1.04 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}}{4.2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kJ}}{\text{s m K}}} = 0.60$$

$$Re = \frac{0.48 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 0.054 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 3.8 \cdot 10^{-4} \text{m}}{2.4 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{m s}}} = 0.41$$

Reemplazando en estos valores en la ecuación A.4.14.

$$Nu = 2 + 0.6 \cdot 0.41^{\frac{1}{2}} \cdot 0.6^{\frac{1}{3}} = 2.3$$

Con este valor se despeja el coeficiente de transferencia de calor h de la ecuación A.4.15.

$$h = \frac{Nu d_p}{k_f} = \frac{2.3 \cdot 3.8 \cdot 10^{-4} \text{m}}{4.2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kJ}}{\text{s m K}}} = 0.256 \frac{\text{kJ}}{\text{s m}^2 \text{K}}$$

Reemplazando en la ecuación 4.10.

$$MR = \frac{165 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot 1.8 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{s}} \cdot 1.9 \cdot 10^{-4} \text{m} \cdot 95 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{0.256 \frac{\text{kJ}}{\text{s m}^2 \text{K}} \cdot (553 \text{K})^2 \cdot 8.314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}}} = 0.0081$$

De manera análoga se obtiene el MR para el catalizador de 10% Ni/ZrO₂ obteniendo un valor de 0.13, menor a 0.3 y cumpliendo con el criterio. Con esto, quedan descartadas las limitaciones de transferencia de calor para todos los catalizadores preparados.

A.5 Aproximación al equilibrio

Dado el avance de la reacción de hidrogenación de CO₂ hacia CH₄ (ecuación 2.1) y CO (ecuación 2.2), se obtuvo la aproximación al equilibrio para determinar si la reacción fue llevada a cabo en régimen cinético.

Se considera la expresión para el cálculo de la constante de equilibrio.

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta G}{R_g T} \quad (A.4.1)$$

Siendo K_{eq} la constante de equilibrio; ΔG la energía de Gibbs de formación a la temperatura T y R_g la constante de los gases ideales.

Considerando los efectos de la temperatura, el término derecho de la ecuación se puede obtener mediante la siguiente expresión.

$$\frac{\Delta G}{R_g T} = \frac{\Delta G_0 - \Delta H_0}{R_g T_0} + \frac{\Delta H_0}{R_g T} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P}{R_g} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P}{R_g T} dT \quad (A.4.2)$$

Siendo ΔG_0 la energía libre de Gibbs y ΔH_0 la entalpía de formación a una temperatura T_0 . Estos valores se enuncian en la tabla x a una temperatura de 298.15 K.

Tabla A.4.1: Entalpías estándar y energías de Gibbs de formación a 298.15 K.

Compuesto	$\Delta H_{298.15}$ (J/mol)	$\Delta G_{298.15}$ (J/mol)
H ₂ O	-241818	-228572
CH ₄	-74520	-50460
CO	-110525	-137168
CO ₂	-393509	-394359

La capacidad calorífica de cada especie está dada por la ecuación A.4.3.

$$\frac{C_P}{R_g} = A + B T + C T^2 + D T^{-2} \quad (A.4.3)$$

Las constantes de la ecuación para cada especie están tabuladas en la tabla x.

Tabla A.4.2: Constantes para la obtención de la capacidad calorífica.

Compuesto	A	10 ³ B	10 ⁶ C	10 ⁻⁵ D
H ₂ O	3.470	1.450	0	0.121
CH ₄	1.702	9.081	-2.164	0
CO	3.376	0.557	0	-0.031
CO ₂	5.457	1.045	0	-1.157
H ₂	3.249	0.422	0	0.083

Con esto ya se obtienen todos los parámetros para calcular las constantes de equilibrio a todas las temperaturas y reacciones de estudio, resumiéndolas en la tabla x.

Tabla A.4.3: Constantes de equilibrio para la formación de CO y CH₄ a las temperaturas de estudio.

Constante de equilibrio	250°C	265°C	280°C
K_{eq,CH_4}	27180709	9462898	3488510
$K_{eq,RWGS}$	0.01225	0.01594	0.02046

Obtenidas las constantes de equilibrio, las aproximaciones al equilibrio para la formación de CH₄ y CO se calculan mediante las ecuaciones A.4.4 y A.4.5, respectivamente.

$$\eta_{CH_4} = \frac{1}{K_{eq,CH_4} P^2} \left(\frac{y_{CH_4} y_{H_2O}^2}{y_{CO_2} y_{H_2}^4} \right) \quad (A.4.4)$$

$$\eta_{CO} = \frac{1}{K_{eq,RWGS}} \left(\frac{y_{CH_4} y_{H_2O}}{y_{CO_2} y_{H_2}} \right) \quad (A.4.5)$$

Siendo y_i las fracciones molares del compuesto i.

En la tabla A.4.4 se muestran la aproximación al equilibrio de cada catalizador, siendo en todos los casos muy inferior a 1.

Tabla A.4.4: Aproximación al equilibrio para las reacciones implicadas en la metanación de CO₂ para todos los catalizadores y temperaturas estudiadas.

Catalizador	η_i	250°C	265°C	280°C
0.5% Ni/SiO ₂	CH ₄	1.19E-16	2.38E-15	4.20E-14
	CO	0.000246	0.000654	0.00169
1% Ni/SiO ₂	CH ₄	1.87E-16	2.9377E-15	4.10E-14
	CO	0.000338	0.000759	0.00165
5% Ni/SiO ₂	CH ₄	2.59E-14	4.18E-13	6.15E-12
	CO	0.00212	0.00495	0.0110
10% Ni/SiO ₂	CH ₄	4.28E-14	7.05E-13	1.02E-11
	CO	0.00143	0.00347	0.00811
0.5% Ni/ZrO ₂	CH ₄	8.39E-16	1.14E-14	1.48E-13
	CO	4.24E-05	7.99E-05	0.000156
1% Ni/ZrO ₂	CH ₄	2.45E-14	3.16E-13	3.50E-12
	CO	6.80E-05	0.000128	0.000239
5% Ni/ZrO ₂	CH ₄	2.95E-12	4.08E-11	5.00E-10
	CO	0.000341	0.000740	0.00158
10% Ni/ZrO ₂	CH ₄	5.94E-11	1.12E-09	2.02E-08
	CO	0.00344	0.00903	0.0259