



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**ESTUDIO DE CATALIZADORES BASADOS EN COMPUESTOS DE Ni PARA
LA HIDROGENACIÓN DE CO₂**

POR

Matías Alejandro Marín Verdugo

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

Profesor Guía

Dr. Alejandro Karelović Burotto

Ingeniera Supervisora

Antonia Sepúlveda Muñoz

Profesor Comisión

Dr. Romel Jiménez Concepción

Septiembre 2025

Concepción

(Chile)

© 2025 Matías Alejandro Marín Verdugo

© 2025 Matías Alejandro Marín Verdugo

Ninguna parte de esta tesis puede reproducirse o transmitirse bajo ninguna forma o por ningún medio o procedimiento, sin permiso por escrito del autor.

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a mi familia por haberme dado educación y por apoyarme en la decisión de estudiar fuera de mi ciudad natal. Sin su apoyo y comprensión no sería la persona que soy hoy en día.

A mi amado Álex, junto a quien tengo la dicha de pasar mis días en nuestro hogar.

Al profesor Alejandro Karelovic por haberme brindado la oportunidad de realizar mi Memoria de Título bajo su tutoría.

A los miembros del laboratorio CarboCat por toda la ayuda brindada durante el desarrollo de este trabajo.

A los buenos amigos que hice durante el transcurso de la carrera.

Se agradece al Instituto de Geología Económica Aplicada de la Universidad de Concepción, la facilidad para realizar análisis mineralógicos en el Laboratorio de rayos X.

Se agradece el financiamiento de parte de la Agencia Nacional de Desarrollo e Innovación (ANID-Chile) mediante los proyectos FONDECYT regular 1251031 y Anillo de Tecnología ACT240050.

Resumen

En la actualidad, la crisis climática y el calentamiento global, provocados por las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), son una de las principales problemáticas a las que se enfrenta la humanidad. Aproximadamente el 78 % de estas emisiones corresponden a CO₂. De esta manera, la captura y utilización de CO₂ procedente del aire ambiente ha suscitado un interés creciente. Entre las alternativas más prometedoras destaca la hidrogenación de CO₂ a metanol, para la cual se han estudiado diversos metales (como Cu, Pt y Pd) en combinación con promotores (Ga, Mg, In y La) a nivel de laboratorio. En comparación con los catalizadores de metales nobles, el uso de Ni con promotores dispersos sobre el soporte para la reacción de hidrogenación se considera una de las formas más eficientes debido a su amplia disponibilidad y bajo coste.

Este trabajo estudió el efecto de la adición de Sn en la hidrogenación de CO₂ alterando sólo el porcentaje másico de Sn desde cero hasta 3.4 mediante el método de reducción química húmeda sobre: (i) catalizadores Ni/SiO₂; (ii) catalizadores Ni/ZrO₂-monoclínica (m); (iii) catalizadores Ni/ZrO₂-tetragonal (t). Además, se discutió la sinergia bimetalica Ni-Sn y se comparó con la limitada literatura existente sobre este tipo de catalizadores.

La caracterización de los catalizadores tras la adición de Sn se realizó mediante análisis de difracción de rayos X, microscopía por transmisión de electrones de alta resolución, microscopía electrónica de barrido de emisión de campo con espectroscopía de dispersión de energía: catalizadores Ni/SiO₂, Ni/ZrO₂-m y Ni/ZrO₂-t presentan partículas de Ni bien dispersas y se forman aleaciones Ni-Sn que estabilizan la presencia metálica de Sn a condiciones ambiente. Por su parte, la cinética se estudió a 8 bar desde 220°C a 280°C en un reactor de lecho empacado diferencial.

Adiciones de Sn de 1.7 wt.% y 3.4 wt.% sobre catalizadores Ni/SiO₂ promueven la rWGS. Sin embargo, existe una disminución en la velocidad de formación de CO con respecto al catalizador base, que se atribuye a la disminución de sitios activos por la formación de compuestos intermetálicos Ni-Sn. Por otro lado, adiciones de Sn de 1.7 wt.% y 3.4 wt.% sobre catalizadores Ni/ZrO₂-m inducirían un probable cambio en el mecanismo de reacción inhibiendo la formación de CH₄ y promoviendo la rWGS. Además, con la adición de Sn se indujo la formación de metanol con una selectividad máxima de ca. 5.0 %, una tasa de formación de ca. 0.014 μmol·g⁻¹·s⁻¹ y una energía aparente de activación de ca. 33 kJ·mol⁻¹.

Abstract

Currently, the climate crisis and global warming, due to greenhouse gas (GHG) emissions, are among the main problems facing humanity. Approximately 78% of these emissions accounted for by CO₂. As a result, the capture and utilization of CO₂ from the ambient air has attracted growing interest. Among the most promising alternatives is the hydrogenation of CO₂ to methanol, for which various metals (such as Cu, Pt, and Pd) in combination with promoters (Ga, Mg, In, and La) have been studied at the laboratory setting. Compared to noble metal catalysts, the use of Ni with promoters dispersed on the support for CO₂ hydrogenation represents one of the most efficient methods due to its wide availability and low cost.

This work studied the effect of adding Sn in the hydrogenation of CO₂ by altering only the mass percentage of Sn from zero to 3.4 using the wet chemical reduction method on (i) SiO₂ catalysts; (ii) Ni/monoclinic (m)-ZrO₂ catalysts; (iii) Ni/tetragonal (t)-ZrO₂ catalysts. In addition, the Ni-Sn bimetallic synergy was discussed, and the limited existing literature on this type of catalyst was compared.

The characterization of the catalysts after the addition of Sn was performed by X-ray diffraction analysis, high-resolution transmission electron microscopy, and field emission scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy: Ni/SiO₂, Ni/ZrO₂-m, and Ni/ZrO₂-t catalysts present well-dispersed Ni particles and form Ni-Sn alloys that stabilize the metallic presence of Sn under ambient conditions. Meanwhile, the kinetics were studied at 8 bar from 220°C to 280°C in a differential packed bed reactor.

Additions of Sn at 1.7 wt.% and 3.4 wt.% to Ni/SiO₂ catalysts promote rWGS. However, there is a decrease in the rate of CO formation compared to the base catalyst, which is attributed to the decrease in active sites due to the formation of Ni-Sn intermetallic compounds. On the other hand, additions of Sn at 1.7 wt.% and 3.4 wt.% on Ni/ZrO₂-m catalysts would likely induce a change in the reaction mechanism, inhibiting CH₄ formation and promoting rWGS. Furthermore, the addition of Sn induced methanol formation with a maximum selectivity of ca. 5.0%, a formation rate of ca. 0.014 μmol·g⁻¹·s⁻¹, and an apparent activation energy of ca. 33 kJ·mol⁻¹.

Índice

1	Introducción.....	1
1.1	Motivación	1
1.2	Síntesis de metanol.....	1
1.3	Catalizadores para la síntesis de metanol.....	2
1.4	Catalizadores basados en Ni para la hidrogenación de CO ₂ a metanol.....	2
2	Objetivos.....	3
2.1	Objetivo general	3
2.2	Objetivos específicos.	3
3	Materiales y Metodología.....	4
3.1	Materiales	4
3.2	Síntesis de catalizadores.....	5
3.2.1	Síntesis de ZrO ₂ tetragonal.....	5
3.2.2	Catalizadores Ni/SiO ₂ con adición de Sn.....	6
3.3	Caracterizaciones	7
3.3.1	Adsorción y desorción de N ₂	7
3.3.2	Análisis termogravimétrico (TGA).....	8
3.3.3	Difracción de Rayos X (XRD).....	8
3.3.4	Microscopía de Transmisión de Electrones de Alta Resolución (HR-TEM)...	8
3.3.5	Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo con Espectroscopía de Dispersión de Energía (FESEM-EDS).....	9
3.4	Estudio cinético	10
3.4.1	Tratamiento de datos cinéticos.....	11

4	Resultados y discusión.....	13
4.1	Caracterización de catalizadores	13
4.1.1	XRD	13
4.1.2	HR-TEM.....	17
4.1.3	FESEM-EDS	19
4.2	Mediciones cinéticas	22
4.2.1	Catalizadores soportados en SiO ₂	22
4.2.2	Catalizadores soportados en ZrO ₂ -m.....	26
4.2.3	Catalizadores soportados en ZrO ₂ -t.....	29
5	Conclusiones.....	33
6	Referencias	34
7	Anexos	37
7.1	Preparación y síntesis de los catalizadores.....	37
7.1.1	Temperatura de calcinación ZrO ₂ -t.....	37
7.1.2	Composición másica teórica ZrO ₂ -t.....	38
7.1.3	Balance de masa de los catalizadores.....	38
7.1.4	Composición másica catalizadores sintetizados.....	39
7.2	Propiedades texturales soportes	40
7.3	Patrones de difractogramas porta muestra y compuestos puros.....	40
7.4	Resultados FESEM-EDS.....	42
7.4.1	Imágenes FESEM-EDS.....	42
7.4.2	Composición másica según EDS.....	45
7.4.3	Mapeos elementales FESEM-EDS.....	46
7.5	Resultados HR-TEM.....	51

7.5.1	Imágenes HR-TEM	51
7.5.2	Distribución de diámetro de partícula según imágenes HR-TEM	52
7.6	Datos y resultados de reacción	53
7.6.1	Factores de calibración compuestos cromatógrafo de gases	53
7.6.2	Gráficos de estabilidad de reacción.....	54
7.6.3	Parámetros cinéticos para cálculo de las constantes de equilibrio	57
7.6.4	Tablas resumen resultados cinéticos	58
7.7	Limitaciones de transporte	61
7.7.1	Criterio de Weisz-Prater.....	61
7.7.2	Criterio de Mears.....	63
8	Resumen FI.....	65

Índice de figuras

Figura 4.1. Patrones XRD <i>ex situ</i> para catalizadores soportados sobre SiO ₂ y patrones XRD de referencia de Ni fcc, Sn tetragonal y SiO ₂	14
Figura 4.2. Patrón XRD <i>ex situ</i> para catalizador 5Ni ₃ .4Sn/SiO ₂ y patrones XRD de referencia de compuestos intermetálicos Ni ₃ Sn, Ni ₃ Sn ₂ y Ni ₃ Sn ₄	14
Figura 4.3. Patrones XRD <i>ex situ</i> para catalizadores soportados en ZrO ₂ -m y patrones XRD de referencia de Ni fcc, Sn tetragonal y ZrO ₂ -m.....	15
Figura 4.4. Patrones XRD <i>ex situ</i> para catalizadores soportados en ZrO ₂ -t y patrones XRD de referencia de Ni fcc, Sn tetragonal y ZrO ₂ -t.....	16
Figura 4.5. Patrón XRD <i>ex situ</i> para catalizador 5Ni ₃ .4Sn/ZrO ₂ -t y patrones XRD de referencia de compuestos intermetálicos Ni ₃ Sn, Ni ₃ Sn ₂ y Ni ₃ Sn ₄	16
Figura 4.6. Conversión y selectividad de (a) MeOH y (b) CH ₄ en función de temperatura para catalizadores soportados en SiO ₂ en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min ⁻¹ , 25% vol. CO ₂ / 75% vol. H ₂ . Masa de catalizadores utilizada igual a 200 mg para 5Ni ₁ .7Sn/SiO ₂ y 5Ni ₃ .4Sn/SiO ₂ , y 20 mg para 5Ni/SiO ₂ (catalizador:arena de cuarzo = 1:13).....	23
Figura 4.7. Gráfico de Arrhenius de la producción de (a) MeOH, (b) CH ₄ y (c) CO para catalizadores soportados en SiO ₂ en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min ⁻¹ , 25% vol. CO ₂ / 75% vol. H ₂ . Masa de catalizadores utilizada igual a 200 mg para 5Ni ₁ .7Sn/SiO ₂ y 5Ni ₃ .4Sn/SiO ₂ , y 20 mg para 5Ni/SiO ₂ (catalizador:arena de cuarzo = 1:13).....	24
Figura 4.8. Energías aparentes de activación en función de la carga másica de Sn para catalizadores soportados en SiO ₂ . Las rectas que unen los puntos son guías para facilitar la visualización de tendencias al lector.	25
Figura 4.9. Conversión y selectividad de (a) MeOH y (b) CH ₄ en función de temperatura para catalizadores soportados en ZrO ₂ -m en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min ⁻¹ , 25% vol. CO ₂ / 75% vol. H ₂ . Masa de catalizadores utilizada igual a 200 mg para 5Ni ₁ .7Sn/ZrO ₂ -m y 5Ni ₃ .4Sn/ZrO ₂ -m, y 20 mg para 5Ni/ZrO ₂ -m (catalizador:arena de cuarzo = 1:13).	26
Figura 4.10. Gráfico de Arrhenius de la producción de (a) MeOH, (b) CH ₄ y (c) CO para catalizadores soportados en ZrO ₂ -m en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min ⁻¹ , 25% vol. CO ₂ / 75% vol. H ₂ . Masa de catalizadores utilizada igual a 200 mg para 5Ni ₁ .7Sn/ZrO ₂ -m y 5Ni ₃ .4Sn/ZrO ₂ -m, y 20 mg para 5Ni/ZrO ₂ -m (catalizador:arena de cuarzo = 1:13).....	27
Figura 4.11. Energías aparentes de activación en función de la carga másica de Sn para catalizadores	

soportados en $\text{ZrO}_2\text{-m}$. Las rectas que unen los puntos son guías para facilitar la visualización de tendencias al lector.	29
Figura 4.12. Conversión y selectividad de (a) MeOH y (b) CH_4 en función de temperatura para catalizadores soportados en $\text{ZrO}_2\text{-t}$ en condiciones de reacción de 8 bar y $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 25% vol. CO_2 / 75% vol. H_2 . Masa de catalizadores utilizada igual a 200 mg para $5\text{Ni}1.7\text{Sn}/\text{ZrO}_2\text{-t}$ y $5\text{Ni}3.4\text{Sn}/\text{ZrO}_2\text{-t}$, y 20 mg para $5\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-t}$ (catalizador:arena de cuarzo = 1:13).....	30
Figura 4.13. Gráfico de Arrhenius de la producción de (a) MeOH, (b) CH_4 y (c) CO para catalizadores soportados en $\text{ZrO}_2\text{-t}$ en condiciones de reacción de 8 bar y $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 25% vol. CO_2 / 75% vol. H_2 . Masa de catalizadores utilizada igual a 200 mg para $5\text{Ni}1.7\text{Sn}/\text{ZrO}_2\text{-t}$ y $5\text{Ni}3.4\text{Sn}/\text{ZrO}_2\text{-t}$, y 20 mg para $5\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-t}$ (catalizador:arena de cuarzo = 1:13).....	31
Figura 4.14. Energías aparentes de activación en función de la carga másica de Sn para catalizadores soportados en $\text{ZrO}_2\text{-t}$. Las rectas que unen los puntos son sólo para facilitar la visualización de tendencias al lector.	32
Figura 7.1. Resultados de TGA realizado a muestra de $\text{Zr}(\text{OH})_4$	37
Figura 7.2. Patrón XRD de porta muestra utilizado.....	40
Figura 7.3. Patrón XRD de (a) $\text{ZrO}_2\text{-m}$ [33], (b) $\text{ZrO}_2\text{-t}$ [34].	40
Figura 7.4. Patrón XRD de Ni fcc [35].	41
Figura 7.5. Patrón XRD de Sn tetragonal [36].	41
Figura 7.6. Patrón XRD de compuestos intermetálicos (a) Ni_3Sn [37], (b) Ni_3Sn_2 [38], (c) Ni_3Sn_4 [39].	41
Figura 7.7. Imágenes FESEM-EDS de catalizadores soportados en SiO_2 . (a) $5\text{Ni}/\text{SiO}_2$, (b) $5\text{Ni}1.7\text{Sn}/\text{SiO}_2$, (c) $5\text{Ni}3.4\text{Sn}/\text{SiO}_2$	42
Figura 7.8. Imagen FESEM-EDS localizada $5\text{Ni}3.4\text{Sn}/\text{SiO}_2$. (a) Imagen FESEM, (b) Resultado EDS.	43
Figura 7.9. Imágenes FESEM-EDS de catalizadores soportados en $\text{ZrO}_2\text{-m}$. (a) $5\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-m}$, (b) $5\text{Ni}1.7\text{Sn}/\text{ZrO}_2\text{-m}$, (c) $5\text{Ni}3.4\text{Sn}/\text{ZrO}_2\text{-m}$	43
Figura 7.10. Imágenes FESEM-EDS de catalizadores soportados en $\text{ZrO}_2\text{-t}$. (a) $5\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-t}$, (b) $5\text{Ni}1.7\text{Sn}/\text{ZrO}_2\text{-t}$, (c) $5\text{Ni}3.4\text{Sn}/\text{ZrO}_2\text{-t}$	44
Figura 7.11. Imagen FESEM-EDS localizada de catalizador $5\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-t}$. (a) Imagen FESEM, (b) Resultado EDS.	44
Figura 7.12. Mapeo elemental catalizador $5\text{Ni}/\text{SiO}_2$	46
Figura 7.13. Mapeo elemental catalizador $5\text{Ni}1.7\text{Sn}/\text{SiO}_2$	46

Figura 7.14. Mapeo elemental catalizador 5Ni3.4Sn/SiO ₂	47
Figura 7.15. Mapeo elemental localizado catalizador 5Ni3.4Sn/SiO ₂	47
Figura 7.16. Mapeo elemental catalizador 5Ni/ZrO ₂ -m.....	48
Figura 7.17. Mapeo elemental catalizador 5Ni1.7Sn/ZrO ₂ -m.	48
Figura 7.18. Mapeo elemental catalizador 5Ni3.4Sn/ZrO ₂ -m.	49
Figura 7.19. Mapeo elemental catalizador 5Ni1.7Sn/ZrO ₂ -t.	50
Figura 7.20. Mapeo elemental catalizador 5Ni3.4Sn/ZrO ₂ -t.	50
Figura 7.21. Imágenes HR-TEM de catalizadores soportados en SiO ₂ . (a) y (b) 5Ni/SiO ₂ , (c) y (d) 5Ni1.7Sn/SiO ₂ , (e) y (f) 5Ni3.4Sn/SiO ₂	51
Figura 7.22. Histogramas de diámetro de partícula según imágenes HR-TEM de catalizadores soportados sobre SiO ₂	52
Figura 7.23. Gráfico de producción de MeOH, CH ₄ y CO en función del tiempo en catalizadores soportados sobre SiO ₂ en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min ⁻¹ , 25% vol. CO ₂ / 75% vol. H ₂ . Masa de catalizadores utilizada igual a 200 mg para 5Ni1.7Sn/SiO ₂ y 5Ni3.4Sn/SiO ₂ , y 20 mg para 5Ni/SiO ₂ (catalizador:arena de cuarzo = 1:13).....	54
Figura 7.24. Gráfico de producción de MeOH, CH ₄ y CO en función del tiempo en catalizadores soportados sobre ZrO ₂ -m en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min ⁻¹ , 25% vol. CO ₂ / 75% vol. H ₂ . Masa de catalizadores utilizada igual a 200 mg para 5Ni1.7Sn/ZrO ₂ -m y 5Ni3.4Sn/ZrO ₂ -m, y 20 mg para 5Ni/ZrO ₂ -m (catalizador:arena de cuarzo = 1:13).....	55
Figura 7.25. Gráfico de producción de MeOH, CH ₄ y CO en función del tiempo en catalizadores soportados sobre ZrO ₂ -t en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min ⁻¹ , 25% vol. CO ₂ / 75% vol. H ₂ . Masa de catalizadores utilizada igual a 200 mg para 5Ni1.7Sn/ZrO ₂ -t y 5Ni3.4Sn/ZrO ₂ -t, y 20 mg para 5Ni/ZrO ₂ -t (catalizador:arena de cuarzo = 1:13).....	56

Índice de tablas

Tabla 4.1. Diámetros y dispersión de catalizadores 5Ni/SiO ₂ con adición de Sn según HR-TEM y XRD.	17
Tabla 4.2. Diámetros y dispersión de catalizadores 5Ni/SiO ₂ con adición de Sn según HR-TEM y XRD.	19
Tabla 4.3. Composiciones másicas según EDS de catalizadores Ni/SiO ₂ con adición de Sn y relación molar Ni/Sn.	20
Tabla 4.4. Composiciones másicas según EDS de catalizadores soportados en ZrO ₂ -m y relación molar Ni/Sn.	21
Tabla 4.5. Composiciones másicas según EDS de catalizadores soportados en ZrO ₂ -t y relación molar Ni/Sn*.	22
Tabla 7.1. Cantidades teóricas de los precursores utilizados para la preparación de 5g de soporte ZrO ₂ -t, volumen de soluciones acuosas de precursores utilizados y molaridad resultante de las soluciones.	38
Tabla 7.2. Composición másica de catalizadores sintetizados. Las cantidades están en gramos.	39
Tabla 7.3. Composición másica porcentual de catalizadores sintetizados y relación molar Ni:Sn. Las cantidades están en wt.%.	39
Tabla 7.4. Propiedades de los soportes. Para ZrO ₂ -m y SiO ₂ corresponden a las propiedades reportadas por el fabricante. Para ZrO ₂ -t, las propiedades se obtuvieron a partir de las isothermas de adsorción y desorción de N ₂ a 77K y la aplicación del modelo BET.	40
Tabla 7.5. Composiciones másicas según EDS para los catalizadores sintetizados y relación molar Ni:Sn.	45
Tabla 7.6. Factores de calibración GC.	53
Tabla 7.7. Constantes de equilibrio para las reacciones de hidrogenación de CO ₂ a metanol y CH ₄ , y rWGS a temperaturas trabajadas en estudio cinético.	57
Tabla 7.8. Resultados cinéticos según temperatura para catalizadores soportados en SiO ₂	58
Tabla 7.9. Energías de activación aparente para catalizadores soportados en SiO ₂	58
Tabla 7.10. Resultados cinéticos según temperatura para catalizadores soportados en ZrO ₂ -m.	59
Tabla 7.11. Energías de activación aparente para catalizadores soportados en ZrO ₂ -m.	59
Tabla 7.12. Resultados cinéticos según temperatura para catalizadores soportados en ZrO ₂ -t.	60
Tabla 7.13. Resultados cinéticos según temperatura para catalizadores soportados en ZrO ₂ -t.	60
Tabla 7.14. Número de Weisz-Prater para cada uno de los catalizadores a las distintas temperaturas	

de trabajo en condiciones de reacción de 8 bar y $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 25% vol. CO_2 / 75% vol. H_2 62

Tabla 7.15. Número de Mears para cada uno de los catalizadores a las distintas temperaturas de trabajo en condiciones de reacción de 8 bar y $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 25% vol. CO_2 / 75% vol. H_2 64

1 Introducción

1.1 Motivación

En la actualidad, la crisis climática, impulsada por el calentamiento global, es una de las principales problemáticas a las que se enfrenta la humanidad. El calentamiento global se debe principalmente al aumento sostenido en las concentraciones de gases de efecto invernadero (GEI), entre los cuales el dióxido de carbono (CO₂) representa aproximadamente el 78 % de las emisiones globales [1]. En 2023, las emisiones globales de GEI alcanzaron aproximadamente 52 mil millones de toneladas de CO_{2eq} [2], de las cuales cerca del 50% provienen de procesos industriales, que incluyen el consumo de energía y uso de combustibles [2]. A la fecha, las actividades antropogénicas han provocado un aumento de la temperatura global de aproximadamente 1 °C respecto al nivel preindustrial. Se estima que esta cifra alcance los 1.5 °C entre 2030 y 2052 si se mantienen las tasas de emisión actuales [3].

De esta manera, la captura y utilización de CO₂ procedente de los flujos gaseosos residuales y del aire ha suscitado un interés creciente como potente herramienta para la mitigación de emisiones [4]. Entre las alternativas más prometedoras destaca la hidrogenación de CO₂ a metanol. Este compuesto se produce actualmente en grandes volúmenes (alrededor de 100 000 millones de litros anuales), además de ser materia prima para diversos productos químicos, como el formaldehído, el dimetiléter, las olefinas ligeras y la gasolina [5]. El interés por esta reacción química se incrementa al utilizar hidrógeno verde, producido mediante la electrólisis del agua empleando energías renovables. En este contexto, el metanol se presenta como una alternativa atractiva para el almacenamiento y transporte de energía, ya que posee una mayor densidad energética volumétrica que el hidrógeno, lo que facilita su manejo [6].

1.2 Síntesis de metanol

En la síntesis industrial de metanol, se emplea una alimentación de gas de síntesis enriquecida con CO₂ (2-6% en volumen), sobre un catalizador de Cu/ZnO/Al₂O₃ a temperaturas elevadas (473 - 573 K) y altas presiones (40 - 100 bar) [6]. El Cu actúa como fase activa, potenciado por el ZnO_x, mientras que el Al₂O₃ aporta estabilidad estructural al sistema catalítico. Las principales reacciones involucradas en la síntesis de metanol son:





El uso de altas presiones y bajas temperaturas es ventajoso para la síntesis de metanol debido a la naturaleza exotérmica de (1.1). No obstante, estas condiciones también favorecen la *reverse water gas shift* (rWGS) (1.2), la cual consume hidrógeno y la energía liberada desde la síntesis de metanol (1.1). No obstante, el desafío más importante es la alta estabilidad termodinámica de la molécula de CO₂, que requiere de altas temperaturas para compensar su barrera energética y lograr la activación de la molécula sobre una superficie catalítica [7].

1.3 Catalizadores para la síntesis de metanol

A nivel de laboratorio se han desarrollado catalizadores que combinan metales como Cu, Pt y Pd con diversos promotores (Ga, Mg, In y La) para la hidrogenación del CO₂ a metanol, los cuales han demostrado alta actividad y buena estabilidad. Sin embargo, estos metales resultan ser demasiado costosos. Como alternativa, el uso de Ni con promotores dispersos y soportados para la reacción de hidrogenación es una de las formas más eficientes debido a su amplia disponibilidad y viabilidad económica [8]. No obstante, en el caso de los catalizadores monometálicos basados en Ni, está ampliamente aceptado que el CO₂ adsorbido en el soporte reacciona con el H₂ activado en el metal en la interfaz metal-soporte, dando lugar a la formación de CH₄ [9], de acuerdo con la siguiente ecuación:



1.4 Catalizadores basados en Ni para la hidrogenación de CO₂ a metanol

El año 2018 se publicó una investigación en la que se reportan catalizadores Ni-Sn/ZrO₂ y Ni-Sn/InZrO₂ [8] con altas velocidades y selectividades hacia la formación de metanol, siendo la única investigación sobre este prometedor tipo de catalizadores. Según lo reportado, los catalizadores fueron sintetizados mediante el método de reducción química húmeda, que consiste en la adición de un agente reductor a una solución con el precursor metálico y el soporte bajo agitación continua. El resultado son catalizadores con una carga metálica en forma de nanopartículas y bien dispersa sobre el soporte. Así, en este trabajo, se estudian catalizadores basados en Ni para la hidrogenación de CO₂ a metanol utilizando como referencia la investigación de Hengne et al. [8], complementado con estudios previos, que estudian el rol de la adición de Sn a catalizadores basados en Cu soportados en ZrO₂ y SiO₂ [7] [9]. Este trabajo evalúa el efecto de la adición de Sn en catalizadores de Ni (5 wt.%) soportados en

sílice (SiO_2), zirconia en su fase cristalina monoclinica ($\text{ZrO}_2\text{-m}$) y zirconia en su fase cristalina tetragonal ($\text{ZrO}_2\text{-t}$) mediante el método de reducción química húmeda, con tres razones másicas diferentes de Sn (0 wt.%, 1.7 wt.% y 3.4 wt.%).

2 Objetivos

2.1 Objetivo general

Investigar el efecto de la adición de Sn sobre catalizadores de Ni soportados en SiO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-m}$ y $\text{ZrO}_2\text{-t}$ sintetizados vía reducción química húmeda para hidrogenación de CO_2 .

2.2 Objetivos específicos

- I. Sintetizar catalizadores vía reducción química húmeda con Ni y distintas proporciones de Sn soportados en SiO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-m}$ y $\text{ZrO}_2\text{-t}$, y caracterizar su estructura mediante técnicas como XRD, HR-TEM y FESEM-EDS.
- II. Evaluar el impacto de Sn en las propiedades cinéticas de catalizadores Ni soportados en SiO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-m}$ y $\text{ZrO}_2\text{-t}$ para la hidrogenación de CO_2 .

3 Materiales y Metodología

3.1 Materiales

Los siguientes productos químicos son utilizados para la síntesis de los catalizadores:

- ❖ Oxinitrato de zirconio (IV) hidratado, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, CAS no. 14985 18-3, 99%) como precursor de zirconio.
- ❖ Carbonato de potasio, K_2CO_3 (Sigma-Aldrich, CAS no. 584-08-7, $\geq 99.0\%$) como agente precipitante en la síntesis del soporte de zirconia tetragonal.
- ❖ Amoníaco en solución (Sigma-Aldrich, CAS no. 1336-21-6, 25%) como modificador de pH en la síntesis del soporte de zirconia tetragonal.
- ❖ Nitrato de Níquel (II) hexahidrato, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, CAS no. 13478-00-7, 99.999%) como precursor de níquel.
- ❖ Cloruro de estaño (II) dihidratado, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, CAS no. 10025-69-1, 99.99%) como precursor de estaño.
- ❖ Borohidruro de sodio, NaBH_4 (Merck, CAS no. 16940-66-2) como agente reductor en la síntesis de catalizadores.
- ❖ Óxido de zirconio monoclinico, $\text{ZrO}_2\text{-m}$ (Saint-Gobain NorPro: SZ 31163) como soporte de catalizadores.
- ❖ Óxido de silicio, SiO_2 (Saint-Gobain, SS61138, 235 m^2/g) como soporte de catalizadores.
- ❖ Etanol absoluto (Scharlab, CAS no. 64-17-5, 99.9%) como solvente para la preparación de catalizadores.

3.2 Síntesis de catalizadores

En este trabajo, la síntesis de los catalizadores se basó en la metodología reportada por Hengne et al. [8]. En dicha investigación se sintetiza un soporte $\text{ZrO}_2\text{-t}$ mediante precipitación utilizando como precursores nitrato de zirconio y carbonato de potasio, luego, mediante el método de reducción química húmeda sintetizan catalizadores $\text{Ni-Sn/ZrO}_2\text{-t}$ y $\text{Ni-Sn/InZrO}_2\text{-t}$. Este método consiste en la reducción de precursores metálicos en solución mediante agentes reductores, lo que permite un control preciso sobre el tamaño, la dispersión y la morfología de las especies activas soportadas. Entre sus principales ventajas frente a otros métodos, destacan su simplicidad, escalabilidad y la posibilidad de obtener materiales con alta dispersión metálica y uniformidad.

Aspectos fundamentales a considerar en la reducción química húmeda son la cantidad, concentración y tasa de adición del agente reductor [10] [11]. Un exceso en estos parámetros puede favorecer la formación de partículas metálicas más grandes o la aglomeración, disminuyendo la actividad catalítica, mientras que un control adecuado permite obtener especies altamente dispersas, como átomos individuales o pequeños clústeres, optimizando así el desempeño catalítico.

3.2.1 Síntesis de ZrO_2 tetragonal

La síntesis del soporte zirconia tetragonal ($\text{ZrO}_2\text{-t}$) se basó en la metodología reportada por Hengne et al. [8]. Sin embargo, se realizaron modificaciones al procedimiento debido a que en la investigación de Hengne et al. [8] no se informan todos los parámetros para la síntesis del soporte. Las modificaciones realizadas consistieron en la adición de solución amoniacal para modificar el pH, temperaturas de secado y condiciones de calcinación.

Se prepararon 5 g de $\text{ZrO}_2\text{-t}$, empleando $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursor de zirconio, K_2CO_3 como fuente de carbonato para precipitar Zr(IV) y solución de amoníaco para ajustar el pH sin introducir iones. Primero, en paralelo, se prepararon 100 mL de una solución acuosa de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 0.5 M y 100 mL de una solución acuosa de K_2CO_3 al 0.5 M (Vea Tabla 7.1).

Ambas soluciones se dejaron agitando a 500 rpm durante 30 minutos. Luego, la solución de K_2CO_3 se añade a la solución de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a una tasa de $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ a través de una bomba peristáltica, permitiendo una precipitación controlada [8]. Tras ello, se añadió la solución de amoníaco

acuoso (25%) a una tasa de $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ hasta alcanzar un pH ~ 9.5 y se dejó reposar para su precipitación durante 30 minutos. La muestra resultante se centrifugó en una máquina de alta velocidad (Biobase BK-T/H16) a 8000 rpm durante diez minutos para luego ser lavado tres veces con agua destilada y dos veces con etanol con el objetivo de remover iones que podrían ser interferir en las características y desempeño catalítico del soporte.

El gel obtenido se secó en una estufa a 40°C durante 12 h. Posteriormente, la muestra se transfirió a un crisol para secar en una estufa a 80°C durante 12 h, luego de lo cual se calcinó en una mufla a 400°C durante 3 h ($2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) para llevar a cabo la reacción: $\text{Zr}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Finalmente, el soporte $\text{ZrO}_2\text{-t}$ fue molido en un mortero y luego tamizado ($73.7 \leq d \leq 106 \mu\text{m}$).

3.2.2 Catalizadores Ni/SiO₂ con adición de Sn

Se utilizó el método de reducción química húmeda basado en el procedimiento de Hengne et al. [8] modificando el tipo de solvente utilizado en las reacciones y la temperatura. El cambio en el tipo de solvente utilizado se debe a que, en experimentos preliminares, al utilizar agua como solvente se observó la aglomeración de las partículas metálicas formadas durante la reducción con NaBH_4 . Mientras que al emplear etanol como solvente no se presentó esta situación. Esto se debe a que el agua promovería la aglomeración del estaño debido a las interacciones hidrofóbicas y las fuerzas de van der Waals, mientras que el etanol, al ser menos polar, actúa como un dispersante que mantiene las partículas separadas, evitando la aglomeración.

Para la síntesis de cada catalizador se utilizaron 1.5 g de soporte SiO_2 previamente tamizado con un tamaño de partícula entre 73.7 y $106 \mu\text{m}$ al que se le agregó una carga másica teórica de 5% de níquel, variando la cantidad de Sn (wt.% = 0; 1.7; 3.4). Las cantidades másicas utilizadas en la síntesis de los catalizadores se presentan en la Tabla 7.2.

Se utilizaron $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como precursores de Ni y Sn, respectivamente, y NaBH_4 como agente reductor. El soporte, junto con los precursores de Ni y Sn se disuelven en 50 mL de etanol absoluto, según las correspondientes proporciones, bajo agitación continua de 350 rpm durante 30 minutos a una temperatura constante de 60°C . Además, se disuelve borohidruro de sodio en 40 mL de etanol absoluto bajo agitación continua de 700 rpm durante 15 minutos a una temperatura constante de 60°C . La cantidad de NaBH_4 agregada sigue la siguiente relación molar [8]:

$$n_{NaBH_4} = 7 \cdot (n_{Ni} + n_{Sn}) \quad (3.1)$$

Donde n_{NaBH_4} corresponde a los moles de $NaBH_4$, n_{Ni} a los moles de Ni y n_{Sn} a los moles de Sn.

Posteriormente, la solución de $NaBH_4$ se añade a la solución que contiene los precursores de Ni y Sn mediante una bomba peristáltica con un flujo controlado de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Luego de terminada la adición se deja reaccionar durante 3 h. Luego, la solución fue centrifugada en una máquina de alta velocidad (Biobase BK-T/H16) a 7000 rpm durante cinco minutos y se lavó con agua destilada entre siete y nueve veces para cerciorarse de que no existiese iones Cl^- ni Na^+ en la muestra. La muestra se secó en una estufa a 40°C durante 48 h. Posteriormente, la muestra se transfirió a un crisol para secar en una estufa a 100°C durante 24 h. Una vez secadas las muestras se tamizaron para obtener un tamaño de partícula entre 106 y $380 \mu\text{m}$ para lo cual se emplearon tamices y una prensa. Finalmente, las muestras se redujeron en un reactor de lecho fijo con $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de H_2 (Air Liquide, 99.999%) durante 3 h ($5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), luego de lo cual se pasivó con $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de N_2 (Linde, 99.999%) a temperatura ambiente durante 1 h.

Los catalizadores sintetizados soportados en SiO_2 se denominaron $5Ni/SiO_2$, $5Ni1.7Sn/SiO_2$ y $5Ni3.4Sn/SiO_2$, donde el número que antecede al elemento corresponde al porcentaje másico teórico del mismo en el catalizador.

Para la síntesis de los catalizadores soportados en ZrO_2 -m y ZrO_2 -t se utilizó el mismo procedimiento y condiciones descritas anteriormente. Estos catalizadores se denominaron de manera análoga a los soportados en SiO_2 .

3.3 Caracterizaciones

3.3.1 Adsorción y desorción de N_2

Las propiedades texturales del soporte sintetizado (ZrO_2 -t) fueron determinadas mediante la fisisorción de N_2 (Linde, 99,999%) a 77 K, utilizando el equipo *Gemini VII Surface Area Analyzer* (*Micromeritics*). Previo al análisis, la muestra fue desgasificada a 150°C durante 1 hora.

3.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Esta técnica fue llevada a cabo en un analizador NETZSCH STA 409 PC/PG. El equipo mide continuamente la masa de la muestra, mientras la temperatura cambia en el tiempo.

La muestra utilizada en este análisis fue 15 mg de $Zr_x(OH)_y$, que corresponde a una muestra de la síntesis de ZrO_2 -t. Esta fue secada a 80 °C antes de someterla al TGA, con el fin de obtener la temperatura adecuada de calcinación para conseguir la estructura cristalina tetragonal en la zirconia. Se obtuvo la pérdida de masa (TG y DTG) y los cambios energéticos de la muestra (DTA) cuando se aumentaba la temperatura desde 20 °C hasta 800 °C con una rampa de 10 °C·min⁻¹ en atmósfera de aire.

3.3.3 Difracción de Rayos X (XRD)

Esta técnica se utilizó para identificar estructuras cristalinas en los catalizadores sintetizados. Para obtener los difractogramas se utilizó un difractómetro Bruker AXS D4, empleando radiación Cu-K α para 2 θ entre 5° y 90° con un paso angular de 0.02°·s⁻¹. Los difractogramas fueron procesados y analizados con el software *HighScore Plus*. Además, los patrones de difracción característicos de referencia fueron extraídos desde la base de datos de *Crystallography Open Database* [12].

La ecuación de Scherrer se emplea para estimar el tamaño promedio de los cristales a partir del ancho de los picos en el difractograma.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.2)$$

Donde L es el tamaño promedio de los cristales, K es la constante de Scherrer (0.89 para cristales esféricos [13], λ es la longitud de onda de los rayos X (0.154 nm para Cu-K α), β es el ancho medio del pico y θ es la mitad de la posición angular del pico en el difractograma.

3.3.4 Microscopía de Transmisión de Electrones de Alta Resolución (HR-TEM)

Esta caracterización se llevó a cabo en el Centro de Espectroscopía y Microscopía (CESMI) de la Universidad de Concepción utilizando un equipo JEM 2011 (JEOL) de 200 kV.

El funcionamiento de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) se basa en un haz de electrones que es generado y dirigido a la muestra, la cual se coloca en un porta muestras o rejilla TEM, que consiste en un marco metálico con una película de carbono. Este está equipado con un brazo mecánico

para controlar la posición y sostener la muestra. El espesor de una muestra TEM generalmente debe estar dentro de los 100 nm para permitir que los electrones la atraviesen. La densidad y composición de la muestra influyen en la transmisión del haz de electrones; por ejemplo, materiales porosos permiten un mayor paso de electrones, mientras que aquellos con mayor densidad dispersan más electrones [14]. La técnica HR-TEM se diferencia de TEM en que se pueden obtener mayores resoluciones debido al uso de correctores de aberración en las lentes del microscopio.

Solamente se sometieron a esta técnica los catalizadores soportados sobre SiO₂. No se realizó esta caracterización en los catalizadores soportados sobre ZrO₂, ya que no existe el contraste suficiente entre la fase metálica y el soporte, dificultando la identificación de las partículas metálicas.

De la aplicación de esta técnica, se determinó el diámetro de partícula promedio de la fase metálica ($\overline{d_p}$). Asumiendo partículas esféricas, $\overline{d_p}$ se calcula como:

$$\overline{d_p} = \frac{\sum d_{p,i}}{n}; \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (3.3)$$

Donde $d_{p,i}$ es el diámetro de una partícula “i” y n es el número total de partículas consideradas.

Además, con el diámetro promedio de partículas metálicas se estimó la dispersión, D , de los átomos de Ni sobre el soporte SiO₂ utilizando la siguiente ecuación:

$$D = \frac{6(V_m/a_m)}{\overline{d_p}} \quad (3.4)$$

Donde V_m y a_m corresponden al volumen y al área superficial, respectivamente. Para V_m y a_m se consideraron valores reportados en la literatura de 10.95 Å³ y 6.51 Å², respectivamente, para los átomos de Ni [15].

3.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo con Espectroscopía de Dispersión de Energía (FESEM-EDS)

Esta caracterización se llevó a cabo en el Centro de Espectroscopía y Microscopía (CESMI) de la Universidad de Concepción utilizando el equipo Gemini SEM 360 (ZEISS) de 30 kV.

En general, la microscopía electrónica utiliza un haz concentrado de electrones para producir la imagen superficial de las muestras. En comparación con los microscopios ópticos y confocales, la microscopía electrónica de barrido (SEM) proporciona imágenes de mayor resolución, permitiendo observar detalles a escalas nanométricas. El haz de electrones interactúa con las muestras, generando electrones secundarios retrodispersados y rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra [16].

La principal diferencia entre FESEM y SEM radica en que FESEM utiliza un cañón de emisión de campo, que proporciona imágenes con mayor resolución en comparación a SEM. Por otro lado, la adición de un detector EDS al microscopio permite identificar los elementos presentes en la muestra y cuantificarlos.

De la aplicación de esta técnica se obtuvo información sobre la composición elemental de los catalizadores, a fin de contrastarla con lo teórico.

3.4 Estudio cinético

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en el laboratorio Carbono y Catálisis de la Universidad de Concepción. Se utilizó un reactor de lecho empacado, el cual consiste en un tubo de acero inoxidable (3/8'' x 0.41 m) en el que se deposita el catalizador sobre un tapón de lana de cuarzo. Se cargó 200 mg de catalizador con un diámetro de partícula tamizado entre 106 y 380 μm , exceptuando el caso de los catalizadores 5Ni/SiO₂, 5Ni/ZrO₂-m y 5Ni/ZrO₂-t, para los cuales se cargó 20 mg (con relación másica catalizador:arena de cuarzo = 1:13) con el objetivo de obtener conversiones de CO₂ comparables.

El reactor se monta junto a una termocupla tipo K al interior de un horno eléctrico. Ésta última mide la temperatura en la pared del reactor a la altura del lecho y regula la del horno mediante un controlador. La línea efluente del reactor se mantiene sobre 80°C mediante una cinta calefactora, con el fin de prevenir la condensación de los productos. La composición del gas efluente se determina mediante un cromatógrafo de gases SRI 8610C, que está equipado con tres tipos de detectores: un detector de ionización de llama (FID), un detector de ionización de llama con metanador (FIDm) y un detector de conductividad térmica (TCD), que analizan muestras del gas efluente cada 30 minutos. Los cromatogramas se generan en el programa *PeakSimple*, que permite visualizar los picos y calcular

el área correspondiente. A partir de esta área, se determina el porcentaje volumétrico de cada compuesto, empleando los factores de calibración especificados en el Anexo 7.6.1. Cabe señalar que se utilizó el canal FID para la cuantificación de metanol, el canal FIDm para metano y CO, y el canal TCD para CO₂.

Una vez montado el reactor, cada muestra es reducida *in situ* con 50 mL·min⁻¹ de H₂ (99.999%, Linde) a 500 °C durante 1 hora con una rampa de temperatura de 5 °C·min⁻¹. Luego a una presión de 8 bar que fue ajustada mediante un regulador de contrapresión (Equilibrar) se realizó un barrido de temperatura a 280, 260, 240 y 220 °C finalizando con el regreso a la condición inicial de 280°C. Esto último para comparar con la actividad inicial del catalizador y evaluar su posible desactivación. Cada temperatura se mantuvo durante 4 h para asegurar el estado estacionario.

3.4.1 Tratamiento de datos cinéticos

Para el estudio de la cinética de la reacción catalítica en los catalizadores sintetizados, se considera un reactor diferencial, ya que las conversiones alcanzadas son bajas ($X_{CO_2} < 10\%$). Asimismo, se verifica la ausencia de limitaciones de transporte aplicando los criterios de Weisz-Prater y Mears (Vea Anexo 7.7), y se asume un comportamiento ideal de los gases.

Si se tienen en cuenta las contracciones volumétricas como consecuencia de las reacciones, la conversión en función de las concentraciones volumétricas de los productos queda definida por:

$$X_{CO_2} = \frac{y_{MeOH,out} + y_{CH_4,out} + y_{CO,out}}{y_{CO_2,in} \cdot (1 + 2y_{MeOH,out} + 2y_{CH_4,out})} \quad (3.5)$$

Dado que se utiliza un reactor diferencial, las velocidades netas de los productos, $r_{n,i}$, están definidas por:

$$r_{n,i} = \frac{\dot{n}_i}{W_{cat}} \quad (3.6)$$

Donde $\dot{n}_i$ es el flujo molar del compuesto “i” y W_{cat} es la masa de catalizador. Las velocidades se corrigen considerando su desviación respecto al equilibrio termodinámico, η_i , que a su vez se define por:

$$\eta_i = \frac{Q_i}{K_{eq,i}} \quad (3.7)$$

Donde $K_{eq,i}$ corresponde a la constante de equilibrio la cual es específica para cada reacción y fue

calculada mediante parámetros de equilibrio desde información termodinámica [17] (Vea Anexo 7.6.3). Por su parte, Q_i corresponde a la razón entre productos y reactivos, dependiente de las presiones parciales para una reacción en fase gas y de los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos, Para las reacciones de hidrogenación de CO₂ a metanol, hidrogenación de CO₂ a metano y rWGS, dicho parámetro se calcula según las ecuaciones (3.8), (3.9) y (3.10), respectivamente.

$$Q_{MeOH} = \frac{1}{P^2} \left(\frac{y_{MeOH} \cdot y_{H_2O}}{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}^3} \right) \quad (3.8)$$

$$Q_{CH_4} = \frac{1}{P^2} \left(\frac{y_{CH_4} \cdot y_{H_2O}^2}{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}^4} \right) \quad (3.9)$$

$$Q_{CO} = \left(\frac{y_{CO} \cdot y_{H_2O}}{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}} \right) \quad (3.10)$$

Con y siendo la fracción volumétrica del compuesto, y P la presión del sistema (8 bar). Luego, la velocidad de formación de los productos considerando su desviación respecto al equilibrio queda determinada por:

$$r_{d,i} = \frac{r_{n,i}}{(1 - \eta_i)} \quad (3.11)$$

Así, la selectividad hacia un producto “i” se define como:

$$S_i = \frac{r_{d,i}}{\sum r_{d,j}} \quad (3.12)$$

La energía de activación, E_a , corresponde a la energía mínima requerida para que ocurra una reacción de un paso elemental. En reacciones más complejas, como multifásicas o que involucran múltiples etapas, se utiliza de forma análoga la energía aparente de activación, E_{ap} , la cual ayuda a comprender e interpretar la cinética y los mecanismos de reacción [18].

La energía de aparente de activación se determina mediante la ecuación de Arrhenius, esto se consigue graficando la velocidad de formación de los productos en escala logarítmica en función del inverso de la temperatura, para luego linealizar la expresión y compararla con la ecuación de Arrhenius:

$$\ln r_i = \ln A_i - \frac{E_{ap,i}}{RT} \quad (3.13)$$

Siendo T la temperatura del sistema (en K), R la constante de los gases y, A_i el factor preexponencial, $E_{ap,i}$ la energía aparente de activación y r_i la tasa de formación para un compuesto “i”.

4 Resultados y discusión

En primer lugar, se presentan y discuten los resultados de las caracterizaciones. Posteriormente, se abordan los resultados cinéticos agrupados por familias de catalizadores: primero los soportados en SiO_2 , luego en $\text{ZrO}_2\text{-m}$ y, finalmente, en $\text{ZrO}_2\text{-t}$.

4.1 Caracterización de catalizadores

4.1.1 XRD

A continuación, se presentan y discuten los resultados de los difractogramas obtenidos por XRD. Cabe mencionar que los porta muestras utilizados durante la caracterización por XRD presentan señales espurias que aparecen en los difractogramas de las muestras. Estos artefactos se manifiestan principalmente en los ángulos 2θ igual a 9.4° , 28.5° y 42.5° , lo que dificulta la identificación precisa de las fases cristalinas presentes en los catalizadores.

4.1.1.1 Catalizadores soportados en SiO_2

Los resultados de los difractogramas obtenidos por XRD para los catalizadores soportados en sílice se presentan en la Figura 4.1. Para todos los catalizadores de esta sección se identifica claramente la presencia de SiO_2 en su fase amorfa, lo cual se evidencia por la ausencia de picos definidos característicos de fases cristalinas. Tanto en el catalizador $5\text{Ni}/\text{SiO}_2$ como en $5\text{Ni}1.7\text{Sn}/\text{SiO}_2$ se observa un pico poco definido en 2θ igual a 44.5° , correspondiente al plano (111) de níquel metálico con estructura cúbica centrada en las caras (fcc). La baja definición de este pico sugiere un tamaño de partícula pequeño y una buena dispersión del metal en el soporte. En el caso del catalizador $5\text{Ni}1.7\text{Sn}/\text{SiO}_2$, no se detectan señales atribuibles a Sn metálico con estructura tetragonal ($\beta\text{-Sn}$), la cual es la fase termodinámicamente estable a temperatura ambiente [19]. Así mismo, tampoco se identifican señales atribuibles a una fase intermetálica Ni-Sn. La ausencia de picos relacionados a Sn indicaría una buena dispersión de este metal sobre el soporte. De este modo, se sugiere que una carga másica de 1.7 % de Sn es insuficiente para inducir la formación de una fase intermetálica Ni-Sn y la sinterización de las partículas de la fase metálica en catalizadores con una carga másica de 5 % de Ni sintetizados mediante el método de reducción química húmeda. Para el catalizador $5\text{Ni}3.4\text{Sn}/\text{SiO}_2$, entre los ángulos 2θ igual a 41° y 46° , se observa un conjunto de señales que podrían corresponder a la presencia de compuestos intermetálicos. Adicionalmente, en 2θ igual a 30.4° , 34.4° , 39.3° , 54.4° , 57° , 59.2° , 62.3° y 80° , se detectan picos que no se encuentran presentes en los difractogramas de los

compuestos puros, lo que confirmaría la presencia de fases intermetálicas Ni-Sn. A pesar de que la relación molar entre Ni:Sn es 3:1, las posiciones de los picos también se asemejan a aquellas reportadas para las fases intermetálicas Ni_3Sn_2 y Ni_3Sn_4 (Vea Figura 4.2). Sin embargo, las intensidades de los picos asociados a las fases intermetálicas detectadas en el catalizador $5\text{Ni}_3.4\text{Sn}/\text{SiO}_2$ no siguen la relación que presentan las intensidades de los picos en los difractogramas de los compuestos utilizados como referencia, lo que se explicaría debido a la presencia de diferentes fases intermetálicas Ni-Sn.

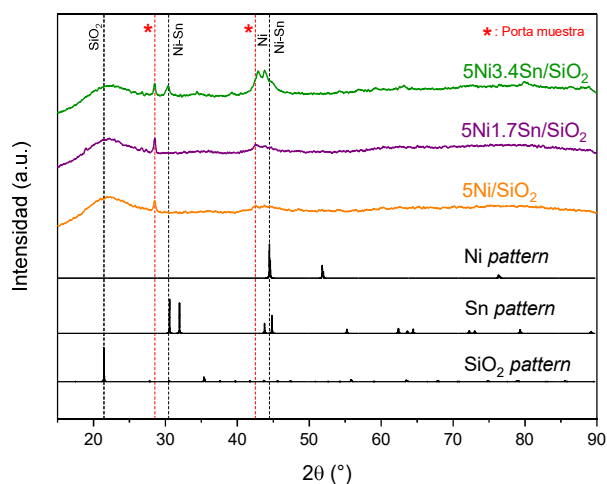


Figura 4.1. Patrones XRD *ex situ* para catalizadores soportados sobre SiO_2 y patrones XRD de referencia de Ni fcc, Sn tetragonal y SiO_2 .

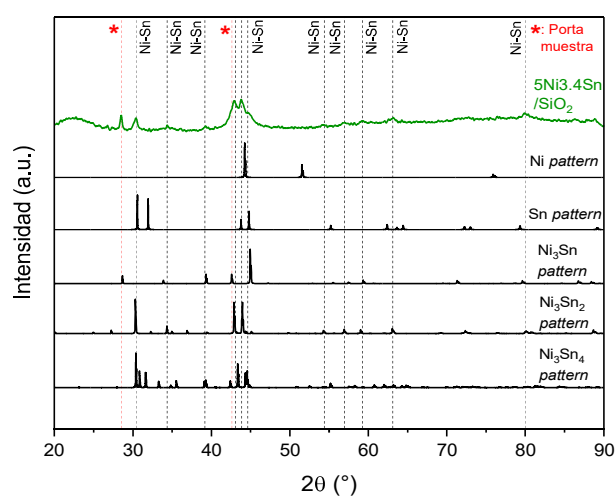


Figura 4.2. Patrón XRD *ex situ* para catalizador $5\text{Ni}_3.4\text{Sn}/\text{SiO}_2$ y patrones XRD de referencia de compuestos intermetálicos Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 y Ni_3Sn_4 .

Por otro lado, el tamaño de los cristales se determinó considerando el pico de Ni para los catalizadores $5\text{Ni}/\text{SiO}_2$ y $5\text{Ni}_1.7\text{Sn}/\text{SiO}_2$. En el caso del catalizador $5\text{Ni}_3.4\text{Sn}/\text{SiO}_2$ se consideraron los picos más pronunciados del posible compuesto intermetálico Ni-Sn (picos en 2θ igual a 30.4° , 42.9° , 43.8° y 44.6°). Los resultados de los tamaños de cristales se presentan en la Tabla 4.2 (Vea Sección 4.1.2.1).

4.1.1.2 Catalizadores soportados en $\text{ZrO}_2\text{-m}$

Los resultados de los XRD para los catalizadores soportados en zirconia monoclinica se presentan en la Figura 4.3. Para todos los catalizadores se identifica la presencia de zirconia en su fase cristalina monoclinica. En este caso, para ninguno de los catalizadores se identifica la presencia de los metales añadidos, debido a que los picos correspondientes a Ni, Sn y posibles fases intermetálicas están solapados por los picos pertenecientes al soporte. Esto sugiere catalizadores con una carga metálica bien dispersa sobre el soporte.

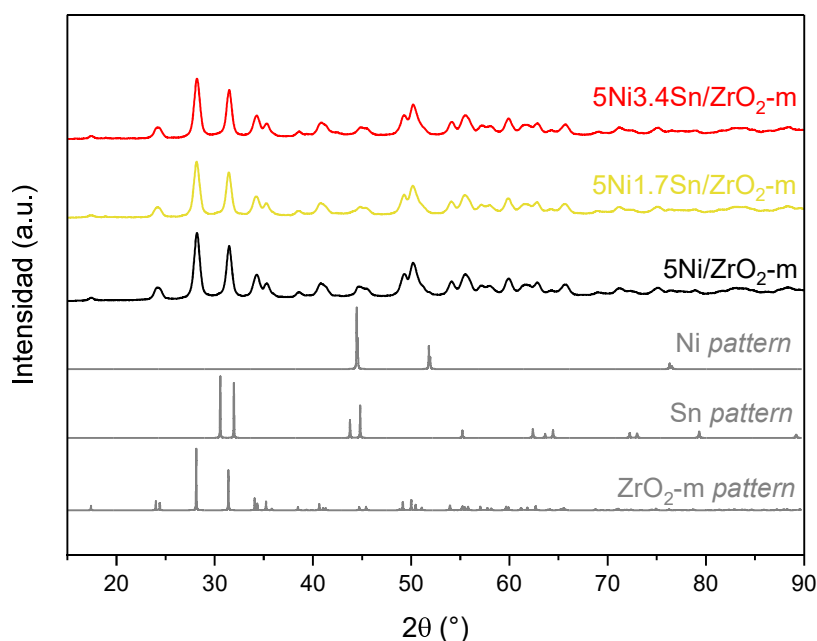


Figura 4.3. Patrones XRD *ex situ* para catalizadores soportados en $\text{ZrO}_2\text{-m}$ y patrones XRD de referencia de Ni fcc, Sn tetragonal y $\text{ZrO}_2\text{-m}$.

4.1.1.3 Catalizadores soportados en $\text{ZrO}_2\text{-t}$

Los resultados de los XRD para los catalizadores soportados en $\text{ZrO}_2\text{-t}$ se presentan en la Figura 4.4. Para todos los catalizadores de esta sección se identifican picos en 2θ igual a 30.2° , 35.1° , 50.4° , 60.3° , 62.9° y 74.5° atribuibles a los planos de difracción (101), (110), (112), (211), (103) y (220) [20] de la zirconia con estructura cristalina tetragonal. Además, tanto para el catalizador $5\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-t}$ como para $5\text{Ni}1.7\text{Sn}/\text{ZrO}_2\text{-t}$ se identifican picos en 2θ igual a 44.5° , 51.8° y 76.4° , correspondientes a los planos (111), (200) y (220), respectivamente, de níquel metálico con estructura cúbica centrada en las caras (fcc). Aunque para $5\text{Ni}1.7\text{Sn}/\text{ZrO}_2\text{-t}$ se nota un leve desplazamiento de los picos hacia la izquierda, lo que indicaría la presencia de una aleación Ni-Sn. Tanto en el catalizador $5\text{Ni}/\text{SiO}_2$ como en $5\text{Ni}1.7\text{Sn}/\text{SiO}_2$ se observa un pico poco definido en 2θ igual a 44.5° , correspondiente al plano (111)

de níquel metálico con estructura cúbica centrada en las caras (fcc). En cuanto al catalizador 5Ni3.4Sn/ZrO₂-t se identifica un pico en 2θ igual a 44.5°, correspondiente al plano (111) de níquel metálico con estructura cúbica centrada en las caras (fcc). Además, similar al caso de los catalizadores soportados en SiO₂, se detectan picos que no se encuentran presentes en los difractogramas de los compuestos puros. Estos picos aparecen en 2θ igual a 39.4°, 42.2°, 44.4°, 44.9° y 71.4°, los cuales se asemejan mucho a los presentes en el difractograma del compuesto intermetálico Ni₃Sn (Vea Figura 4.5). La presencia de la fase intermetálica Ni₃Sn concuerda con la relación molar teórica Ni:Sn = 3:1 del catalizador 5Ni3.4Sn/ZrO₂-t. Sin embargo, no se puede descartar la presencia de compuestos intermetálicos como Ni₃Sn₂ y Ni₃Sn₄ [8].

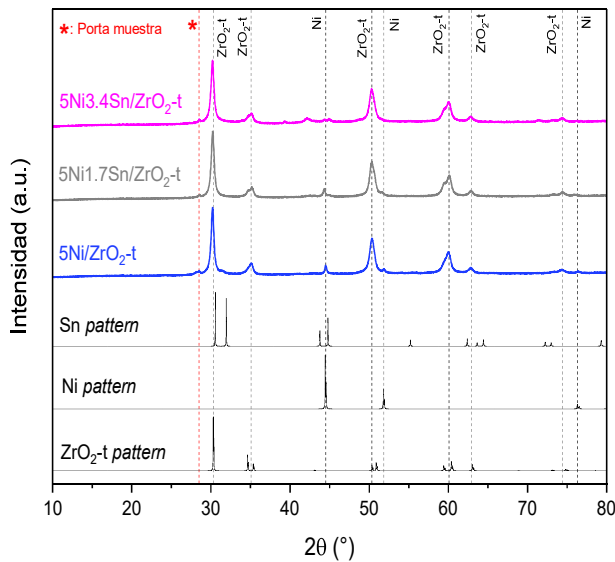


Figura 4.4. Patrones XRD *ex situ* para catalizadores soportados en ZrO₂-t y patrones XRD de referencia de Ni fcc, Sn tetragonal y ZrO₂-t.

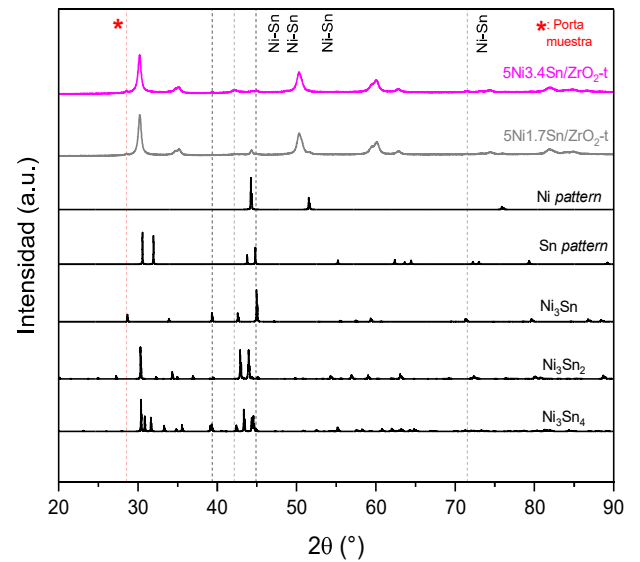


Figura 4.5. Patrón XRD *ex situ* para catalizador 5Ni3.4Sn/ZrO₂-t y patrones XRD de referencia de compuestos intermetálicos Ni₃Sn, Ni₃Sn₂ y Ni₃Sn₄.

Los tamaños de los cristales para los catalizadores 5Ni/ZrO₂-t y 5Ni1.7Sn/ZrO₂-t se determinaron considerando los picos de Ni detectados, mientras que para el catalizador 5Ni3.4Sn/ZrO₂-t se consideraron los picos del supuesto compuesto intermetálico Ni-Sn (picos en 2θ igual a 39.4°, 42.2°, 44.4°, 44.9° y 71.4°). Los resultados de estos tamaños de cristales se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Diámetros y dispersión de catalizadores 5Ni/SiO₂ con adición de Sn según HR-TEM y XRD.

Catalizador	Sn (wt.%)	d_n (nm) ^a	L (nm) ^b	D (%) ^c
5Ni/ZrO ₂ -t	0	-	30.9	3.3
5Ni1.7Sn/ZrO ₂ -t	1.7	-	17.4	-
5Ni3.4Sn/ZrO ₂ -t	3.4	-	14.4	-

^a Calculado desde HR-TEM según la ecuación (3.3).

^b Calculado desde XRD con la ecuación de Scherrer según la ecuación (3.2).

^c Dispersión de fase Ni a partir de diámetro obtenido desde XRD según ecuación (3.4).

En este caso se obtuvieron diámetros de partícula más grandes que en el caso de los catalizadores soportados en sílice, sin embargo, hay que tener en cuenta que el diámetro obtenido mediante la ecuación de Scherrer tiende a sobredimensionar este debido a la no detección de cristales pequeños [6]. Debido a lo anterior, se obtiene una pobre dispersión de Ni siendo 3.3% su valor. Los tamaños de cristales obtenidos para los catalizadores 5Ni/ZrO₂-t, 5Ni1.7Sn/ZrO₂-t y 5Ni3.4Sn/ZrO₂-t son 30.9 nm, 17.4 nm y 20.6 nm, respectivamente. A medida que aumenta la carga de Sn el tamaño de cristal tiende a disminuir. Este comportamiento concuerda con lo reportado por Hengne et al. [8]

4.1.2 HR-TEM

A continuación, se presentan y discuten los resultados obtenidos de HR-TEM. Las imágenes obtenidas por HR-TEM se presentan la Figura 7.21 (Anexo 7.5.1). Cabe mencionar que la dispersión solamente se reporta para el caso de los catalizadores sin adición de Sn, puesto que los parámetros utilizados para determinar la dispersión son dependientes de la cristalinidad del metal, por tanto, al existir una posible aleación/compuesto intermetálico Ni-Sn de composición no conocida, no es válido utilizar los parámetros a_m y V_m correspondientes a Ni o Sn puros.

4.1.2.1 Catalizadores soportados en SiO₂

Para el caso de del catalizador 5Ni/SiO₂ (Vea Figura 7.21 a), b)) se identifican claramente nanopartículas de Ni, mientras que para los catalizadores 5Ni1.7Sn/SiO₂ y 5Ni3.4Sn/SiO₂ (Vea Figura 7.21 c), d), y e), f), respectivamente) se detectan nanopartículas metálicas, sin embargo, no se logra identificar claramente las partículas de Ni y/o Sn, es decir, las partículas que se observan podrían corresponder a Ni, Sn o bien a Ni-Sn.

Se llevó a cabo un conteo y medición de las nanopartículas de Ni y/o Ni-Sn y se determinaron los diámetros promedio y dispersión de metal, valores presentados en la Tabla 4.2. Los diámetros promedio de partícula para el catalizador 5Ni/SiO₂ obtenidos tanto de HR-TEM como de Scherrer (4.7 ± 1.5 nm y 2.4 nm, respectivamente) son menores a los reportados en literatura para este tipo de catalizador sintetizado con el método de impregnación húmeda incipiente, los que se encuentran en el rango 10 nm a 17 nm [21] [22]. De esta manera, se obtienen diámetros promedio de partícula similares a los obtenidos por el método de síntesis sol-gel y deposición-precipitación con urea, los cuales están en el rango de 4 nm a 5 nm, respectivamente [22] [23]. Así, al tener diámetros de partícula menores a los que se pueden obtener mediante impregnación convencional, entonces también se tiene una dispersión de Ni mayor, obteniéndose en este caso $21.6 \pm 6.9\%$, lo equivale a un incremento del 70% a 113% con respecto a lo que se podría obtener por el método de impregnación húmeda.

Los diámetros obtenidos por HR-TEM para los catalizadores 5Ni/SiO₂, 5Ni1.7Sn/SiO₂ y 5Ni3.4Sn/SiO₂ son muy parecidos entre sí, con valores de 4.7 ± 1.5 nm, 4.6 ± 1.2 nm y 4.9 ± 1.0 nm, respectivamente. Estos resultados difieren de lo reportado en literatura, puesto que se sostiene que la adición de Sn reduciría el tamaño de las partículas de Ni en catalizadores 8Ni/SiO₂ [24] sintetizados por el método de co-precipitación. La diferencia en la tendencia se explicaría por el método de síntesis. Situación distinta se presenta al considerar los tamaños de cristales obtenidos de Scherrer. Los tamaños de cristales obtenidos para los catalizadores 5Ni/SiO₂, 5Ni1.7Sn/SiO₂ y 5Ni3.4Sn/SiO₂ son 2.4 nm, 3.6 nm y 10.5 nm, respectivamente. A medida que aumenta la carga de Sn el tamaño de cristal tiende a aumentar, alcanzando el valor de 10.5 nm para el caso del catalizador 5Ni3.4Sn/SiO₂. Estos resultados sugieren que la adición de Sn en catalizadores Ni/SiO₂ provoca la sinterización de las partículas de Ni al formarse compuestos intermetálicos Ni-Sn.

La diferencia entre los resultados obtenidos de Scherrer y HR-TEM se explicaría por la naturaleza de las técnicas usadas. HR-TEM no es adecuado para la caracterización de volúmenes microscópicos y, por lo general, solo se muestrean varios cientos de partículas. Por el contrario, XRD permite un análisis rápido de cantidades macroscópicas de muestras y se muestrean grandes cantidades de cristalitos en la medición [25]. De esta manera, de Scherrer se obtienen tamaños de cristales más grandes que los diámetros de partículas obtenidos de HR-TEM, a excepción del caso de 5Ni/SiO₂, cuya diferencia se explicaría por el sobredimensionamiento del ancho del pico correspondiente a Ni debido a la señal del porta muestra en el ángulo 2θ igual a 28.5° .

Es interesante observar que los tamaños de cristales obtenidos de Scherrer para los catalizadores soportados en SiO₂ y ZrO₂-t presentan una tendencia totalmente diferente. Al aumentar la carga de Sn en los catalizadores soportados en SiO₂ aumenta consigo el tamaño de los cristales, ocurriendo lo contrario para los catalizadores soportados en ZrO₂-t. Además, para las mismas cargas de Sn, los catalizadores soportados en SiO₂ presentan tamaños de cristales menores a los catalizadores soportados en ZrO₂-t. Luego, el soporte cumple un rol determinante en el tamaño de los cristales de la fase metálica de los catalizadores sintetizados por el método de reducción química húmeda.

Tabla 4.2. Diámetros y dispersión de catalizadores 5Ni/SiO₂ con adición de Sn según HR-TEM y XRD.

Catalizador	Sn (wt.%)	d _n (nm) ^a	L (nm) ^b	D (%) ^c
5Ni/SiO ₂	0	4.7 ± 1.5	2.4	21.5 ± 6.9
5Ni1.7Sn/SiO ₂	1.7	4.6 ± 1.2	3.6	-
5Ni3.4Sn/SiO ₂	3.4	4.9 ± 1.0	10.5	-

^a Calculado desde HR-TEM según la ecuación (3.3).

^b Calculado desde XRD con la ecuación de Scherrer según la ecuación (3.2).

^c Dispersión de fase Ni a partir de diámetro obtenido desde HR-TEM según ecuación (3.4).

4.1.3 FESEM-EDS

4.1.3.1 Catalizadores soportados en SiO₂

En la Tabla 4.3 se presentan los resultados de la composición elemental obtenida para los catalizadores soportados en SiO₂ junto con la relación molar entre Ni y Sn. Para el catalizador 5Ni/SiO₂ el porcentaje másico de Ni según EDS es 14.7 wt.%, mientras que el valor teórico es 5 wt.%, es decir, el catalizador tiene tres veces más Ni que lo teórico. Para el catalizador 5Ni1.7Sn/SiO₂ el porcentaje másico de Ni y Sn según EDS es 5.5 wt.% y 1.3 wt.%, respectivamente, mientras que el valor teórico es 5 wt.% y 1.7 wt.%, respectivamente, es decir, el catalizador posee prácticamente la misma carga másica teórica de metal. Por su parte, para el catalizador 5Ni3.4Sn/SiO₂ el porcentaje másico de Ni y Sn según EDS es 10.2 wt.% y 5.9 wt.%, respectivamente, mientras que el valor teórico es 5 wt.% y 3.4 wt.%, respectivamente, es decir, el catalizador posee cerca de dos veces más Ni y Sn que lo teórico. De esta manera, el catalizador con una composición másica metálica más cercana a la teórica corresponde 5Ni1.7Sn/SiO₂ presentando un 5.5 wt.% de Ni y 1.3 wt.% de Sn según EDS.

La gran diferencia observada para los catalizadores 5Ni/SiO₂ y 5Ni3.4Sn/SiO₂ podría verse explicada debido a una agitación deficiente durante la síntesis de los catalizadores, provocando una pobre

distribución de la carga metálica. También se explicaría por fallas al momento de aplicar la técnica de caracterización, específicamente, debido a la acumulación de carga superficial en ciertas zonas de la muestra (Vea zonas claras en Figura 7.7 a) y c) en Anexo 7.4.1) puesto que la sílice no es un material conductor [26]. Así, se generaría una sobre estimación de la carga metálica en los resultados obtenidos por EDS.

Tabla 4.3. Composiciones másicas según EDS de catalizadores Ni/SiO₂ con adición de Sn y relación molar Ni/Sn.

Catalizador	Si (wt.%)	O (wt.%)	Ni (wt.%)	Sn (wt.%)	Ni:Sn ^a	Ni:Sn teórico ^b
5Ni/SiO ₂	32.9	52.4	14.7	-	-	-
5Ni1.7Sn/SiO ₂	36.9	56.0	5.5	1.3	8.6	6
5Ni3.4Sn/SiO ₂	34.3	49.5	10.2	5.9	3.5	3

^a Corresponde a relación molar Ni:Sn determinada desde resultados de EDS.

^b Corresponde a relación molar Ni:Sn teórica.

En cuanto al mapeo elemental, para los catalizadores 5Ni1.7Sn/SiO₂ y 5Ni3.4Sn/SiO₂ en ciertas zonas se identificó una colocalización de Ni y Sn. En el caso del catalizador 5Ni3.4Sn/SiO₂ se realizó un mapeo elemental en una de estas zonas, en donde se obtuvo composiciones másicas de 32.3% y 23.0% para Ni y Sn, respectivamente, lo cual equivaldría a una relación molar Ni:Sn = 2.8:1, muy similar a la composición molar del compuesto intermetálico Ni₃Sn. Esto indicaría la formación de distintos compuestos intermetálicos, lo cual estaría en concordancia con lo detectado por XRD.

Además, cabe recalcar que no se detectó una presencia significativa de elementos provenientes de los reactivos utilizados en la síntesis de los catalizadores, a saber, Na, Cl y B. Los que podrían afectar en la actividad catalítica.

4.1.1.2 Catalizadores soportados en ZrO₂-m

En la Tabla 4.4 se presentan los resultados de la composición elemental obtenida para los catalizadores soportados en ZrO₂-m junto con la relación molar entre Ni y Sn. Para el catalizador 5Ni/ZrO₂-m el porcentaje másico de Ni según EDS es 8.2 wt.%, mientras que el valor teórico es 5 wt.%, es decir, el catalizador tiene prácticamente dos veces más Ni que lo teórico. Para el catalizador 5Ni1.7Sn/ZrO₂-m el porcentaje másico de Ni y Sn según EDS es 8.8 wt.% y 2.3 wt.%, respectivamente, mientras que el valor teórico es 5 wt.% y 1.7 wt.%, respectivamente, es decir, el catalizador posee cerca de dos veces la carga másica teórica de metal. Por su parte, para el catalizador 5Ni3.4Sn/ZrO₂-m el porcentaje

másico de Ni y Sn según EDS es 9.4 wt.% y 5.4 wt.%, respectivamente, mientras que el valor teórico es 5 wt.% y 3.4 wt.%, respectivamente, es decir, el catalizador tiene dos veces más Ni y tres veces más Sn que lo teórico. De esta manera, el catalizador con una composición másica metálica más cercana a la teórica corresponde a 5Ni/ZrO₂-m presentando un 8.2 wt.% de Ni.

La gran diferencia observada para los catalizadores con respecto a lo teórico se vería explicada por las mismas razones expuestas para los catalizadores soportados sobre SiO₂, a saber, agitación deficiente durante la síntesis de los catalizadores y acumulación de carga superficial en ciertas zonas de la muestra debido a la naturaleza no conductora de la zirconia [27].

Tabla 4.4. Composiciones másicas según EDS de catalizadores soportados en ZrO₂-m y relación molar Ni/Sn.

Catalizador	Zr (wt.%)	O (wt.%)	Ni (wt.%)	Sn (wt.%)	Ni:Sn ^a	Ni:Sn teórico ^b
5Ni/ZrO ₂ -m	69.3	22.6	8.2	-	-	-
5Ni1.7Sn/ZrO ₂ -m	66.1	22.8	8.8	2.3	7.7	6
5Ni3.4Sn/ZrO ₂ -m	62.8	22.5	9.4	5.4	3.5	3

^a Corresponde a relación molar Ni:Sn determinada desde resultados de EDS.

^b Corresponde a relación molar Ni:Sn teórica.

Similar al caso de los catalizadores soportados en SiO₂ no se detectó una presencia significativa de elementos provenientes de los reactivos utilizados en la síntesis de los catalizadores, a saber, Na, Cl y B.

4.1.1.3 Catalizadores soportados en ZrO₂-t

En la Tabla 4.5 se presentan los resultados de la composición elemental obtenida para los catalizadores soportados en ZrO₂-t junto con la relación másica entre Ni y Sn. Para el catalizador 5Ni/ZrO₂-t el porcentaje másico de Ni según EDS es 15.1 wt.%, mientras que el valor teórico es 5 wt.%, es decir, el catalizador tiene tres veces más Ni que lo teórico. Para el catalizador 5Ni1.7Sn/ZrO₂-t el porcentaje másico de Ni y Sn según EDS es 24.4 wt.% y 4.6 wt.%, respectivamente, mientras que el valor teórico es 5 wt.% y 1.7 wt.%, respectivamente, es decir, el catalizador tiene cinco veces más Ni y tres veces más Sn que lo teórico. Por su parte, para el catalizador 5Ni3.4Sn/ZrO₂-t el porcentaje másico de Ni y Sn según EDS es 13.3 wt.% y 6.5 wt.%, respectivamente, mientras que el valor teórico es 5 wt.% y 3.4 wt.%, respectivamente, es decir, el catalizador tiene tres veces más Ni y dos veces más Sn que lo teórico.

En este caso la gran diferencia entre las composiciones másicas teóricas y las realmente obtenidas se debe principalmente a que la técnica EDS arrojó presencia de C y K en los catalizadores (7.4 wt.% y 2.5 wt.%, respectivamente), es decir, la zirconia sintetizada quedó con una cantidad significativa de impurezas proveniente de los precursores utilizados en su síntesis, específicamente del reactivo carbonato de potasio. En adición a lo anterior, la diferencia con respecto a lo teórico también se vería explicado debido a las razones esgrimidas para los catalizadores soportados en ZrO₂-m.

Tabla 4.5. Composiciones másicas según EDS de catalizadores soportados en ZrO₂-t y relación molar Ni/Sn*.

Catalizador	Zr (wt.%)	O (wt.%)	Ni (wt.%)	Sn (wt.%)	Ni/Sn ^a	Ni/Sn teórico ^b
5Ni/ZrO ₂ -t	61.7	23.2	15.1	-	-	-
5Ni1.7Sn/ZrO ₂ -t	48.4	22.6	24.4	4.6	10.7	6
5Ni3.4Sn/ZrO ₂ -t	57.5	22.7	13.3	6.5	4.1	3

*Las composiciones másicas de los catalizadores se presentan luego de haber sido recarculados sin considerar los porcentajes másicos de las impurezas (K y C).

^a Corresponde a relación molar Ni:Sn determinada desde resultados de EDS.

^b Corresponde a relación molar Ni:Sn teórica.

No detectó una presencia significativa de elementos provenientes de los reactivos utilizados en la síntesis de los catalizadores, a saber, Na, Cl y B. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, se detectó la presencia de elementos provenientes de los reactivos de la síntesis del soporte.

4.2 Mediciones cinéticas

A continuación, se presentan los resultados cinéticos organizados por familias de catalizadores. Es importante destacar que el comportamiento de conversión de los catalizadores sin adición de Sn (catalizadores base) no es directamente comparable con el de los catalizadores que contienen Sn, dado que, como se mencionó anteriormente, se emplearon 20 mg de cada catalizador base frente a 200 mg para los demás catalizadores. Además, se menciona que en el Anexo 7.6.2 y Anexo 7.6.4 se presentan los gráficos de estabilidad de la reacción y los resultados cinéticos, respectivamente.

4.2.1 Catalizadores soportados en SiO₂

En la Figura 4.6 se presentan los resultados de reacción en términos de conversión de CO₂, y selectividad de MeOH y CH₄, respectivamente, en condiciones de 8 bar y flujo de 20 mL·min⁻¹ con razón CO₂:H₂=1:3. Para el caso del metanol, entre 220°C y 260°C se observa que a medida que

aumenta la carga de Sn disminuye la selectividad hacia este producto, tendencia que se rompe al llegar a 280°C. En el rango de temperaturas estudiado, para el producto metano, con la adición de Sn se observa una disminución promedio de aproximadamente un 70% en la selectividad con respecto al catalizador base. Al comparar la conversión de CO₂ entre los catalizadores con adición de Sn, se observa que el catalizador 5Ni3.4Sn/SiO₂ presenta valores superiores a los de 5Ni1.7Sn/SiO₂ en todo el rango de temperaturas, atribuido al aumento en la formación de CO.

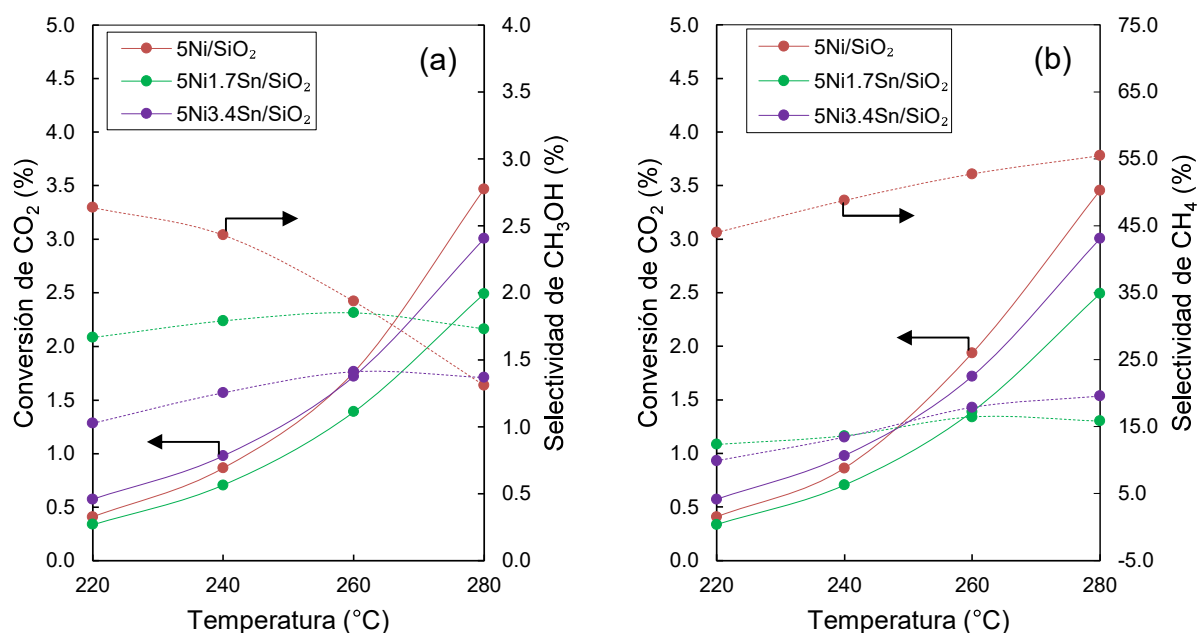


Figura 4.6. Conversión y selectividad de (a) MeOH y (b) CH₄ en función de temperatura para catalizadores soportados en SiO₂ en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min⁻¹, 25% vol. CO₂ / 75% vol. H₂. Masa de catalizadores utilizada igual a 200 mg para 5Ni1.7Sn/SiO₂ y 5Ni3.4Sn/SiO₂, y 20 mg para 5Ni/SiO₂ (catalizador:arena de cuarzo = 1:13).

En la Figura 4.7 se presentan los gráficos de Arrhenius para MeOH, CH₄ y CO. Aquí se observa que la velocidad de formación de MeOH disminuye en más de un orden de magnitud con respecto al catalizador base, cuando se le adiciona Sn, sin importar la cantidad de este. Los productos CO y CH₄ exhiben un comportamiento similar al MeOH, sin embargo, el catalizador 5Ni3.4Sn/SiO₂ posee velocidades levemente mayores de CO y CH₄. Esto se explicaría por la reducción de los sitios disponibles para la adsorción de CO₂, atribuida a las modificaciones estructurales y electrónicas inducidas por la adición de Sn y a la consecuente formación de la fase intermetálica Ni–Sn.

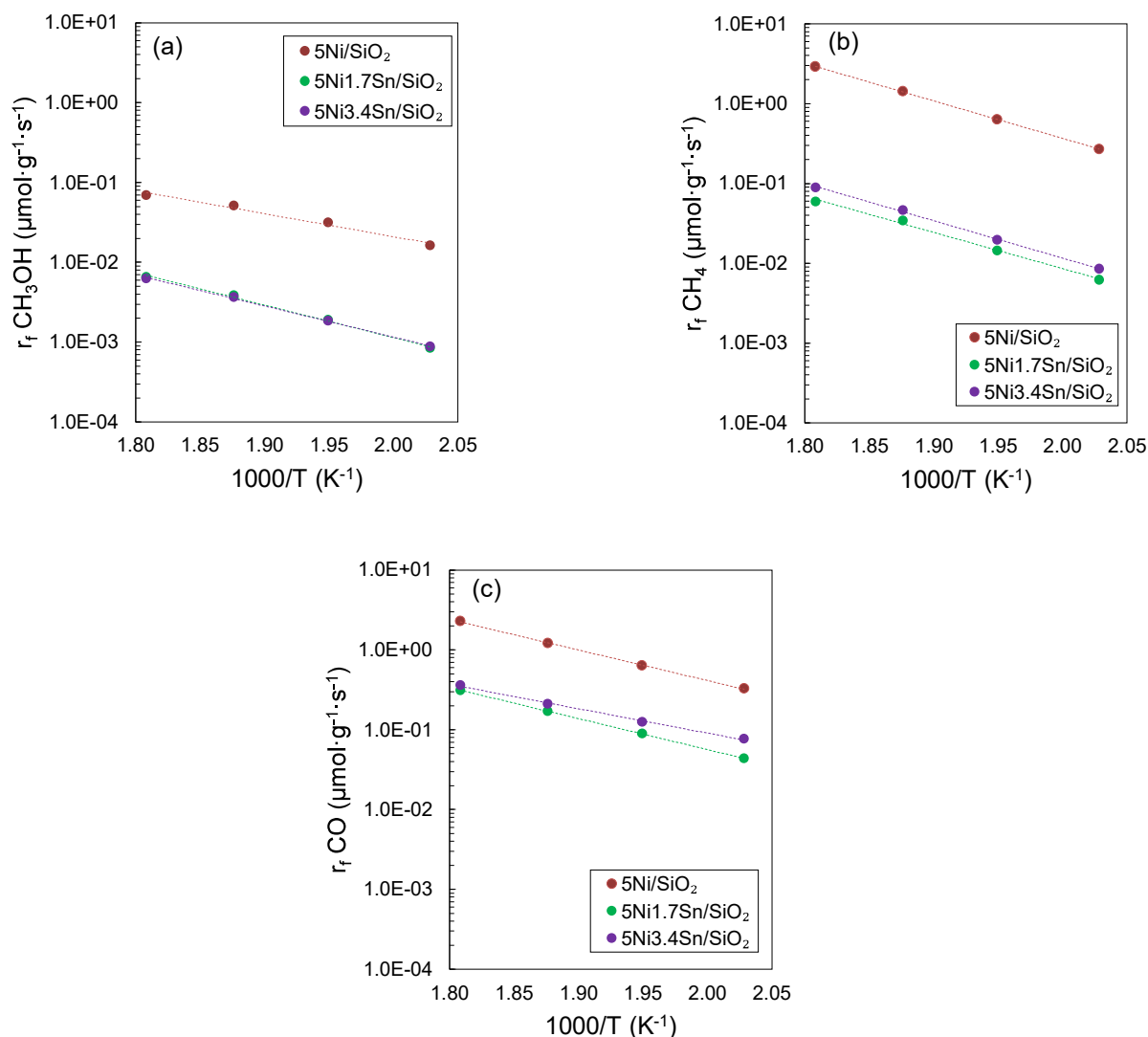


Figura 4.7. Gráfico de Arrhenius de la producción de (a) MeOH, (b) CH₄ y (c) CO para catalizadores soportados en SiO₂ en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min⁻¹, 25% vol. CO₂ / 75% vol. H₂. Masa de catalizadores utilizada igual a 200 mg para 5Ni1.7Sn/SiO₂ y 5Ni3.4Sn/SiO₂, y 20 mg para 5Ni/SiO₂ (catalizador:arena de cuarzo = 1:13).

En la Figura 4.8 se presentan las energías aparentes de activación en función de la carga másica de Sn. En el caso del metano la energía aparente de activación obtenida para el catalizador base es similar a lo reportado en literatura [21] [28] con un valor de 90 kJ·mol⁻¹. Con la adición de Sn no se observa un cambio notorio en la E_{ap} , lo que, en adición a la disminución de la tasa de formación de CH₄, sugiere una disminución/bloqueo de los sitios activos para la reacción de metanación.

En el caso del metanol con la adición de Sn se observa un incremento en la energía de activación desde un valor de 55 kJ·mol⁻¹ para el catalizador base hasta 74 kJ·mol⁻¹ para el catalizador 5Ni3.4Sn/SiO₂, y una disminución de la velocidad de formación de CH₃OH. De forma similar al caso

de Sepúlveda [7] donde se estudia catalizadores Cu/ZrO₂-m con adición de Sn, estos cambios en la energía aparente de activación y en la velocidad de formación se explicarían por la formación de nuevos sitios activos menos eficientes debido a la modificación de la estructura superficial por la formación de compuestos intermetálicos Ni-Sn.

Con respecto al CO, para el catalizador 5Ni1.7Sn/SiO₂ prácticamente no varía la energía aparente de activación al catalizador base, con valores 73 kJ·mol⁻¹ y 74 kJ·mol⁻¹, respectivamente. Sin embargo, la velocidad de formación de CO disminuye lo que sugiere una disminución/bloqueo de los sitios activos para la reacción. Situación distinta se observa para el catalizador 5Ni3.4Sn/SiO₂, el cual presenta una disminución de un 27% en la energía de activación con respecto al catalizador base, con valores 58 kJ·mol⁻¹ y 73 kJ·mol⁻¹, respectivamente. Así mismo, se presenta una disminución en la tasa de formación de aproximadamente 1 orden de magnitud, lo cual se explicaría por la formación de nuevos sitios más favorables para la formación de este producto, pero menos accesibles debido a una disminución/bloqueo de estos. En este contexto, Nikolla et al. [29] demostraron mediante cálculos DFT que la presencia de Sn aumenta la barrera para la formación de enlaces C-C. Según estos autores, la presencia de estaño oxida preferentemente los átomos de carbono en lugar de formar enlaces C-C y disminuye la nucleación del carbono en los sitios de baja coordinación [30], explicando así la disminución de la E_{ap} de CO y las mejoras en la estabilidad del catalizador.

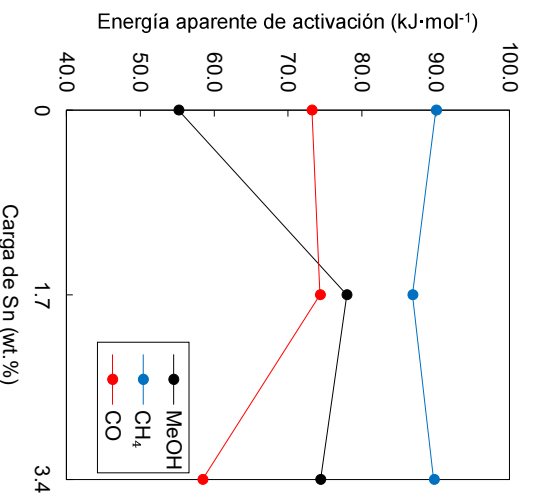


Figura 4.8. Energías aparentes de activación en función de la carga másica de Sn para catalizadores soportados en SiO₂. Las rectas que unen los puntos son guías para facilitar la visualización de tendencias al lector.

4.2.2 Catalizadores soportados en $\text{ZrO}_2\text{-m}$

En Figura 4.9 se presentan los resultados de reacción en términos de conversión de CO_2 , y selectividad de MeOH y CH_4 , respectivamente, en condiciones de 8 bar y flujo de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ con razón $\text{CO}_2:\text{H}_2=1:3$. Para el catalizador base la formación de metanol es baja en comparación a otros productos, alcanzando como máximo 0.5% de selectividad hacia este producto a una temperatura de 220°C . No obstante, con la adición de Sn se observa generación de metanol, obteniendo hasta un 4.8% de selectividad hacia este producto a 220°C para el caso del catalizador $5\text{Ni}3.4\text{Sn}/\text{ZrO}_2\text{-m}$. De esta manera, se observa un efecto promotor del Sn, sin embargo, las selectividades obtenidas distan mucho de lo reportado por Hengne et al. [8] en donde se informan selectividades de ~55% (MeOH), ~12% (CH_4), ~33% (CO) para un catalizador $5\text{Ni}5\text{Sn}/\text{ZrO}_2\text{-t}$ en condiciones de 25 bar, 250°C y flujo de $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ con razón $\text{CO}_2:\text{Ar}:\text{H}_2=1:1:3$.

Para el caso metano, el aumento en el contenido de Sn reduce la selectividad hacia este producto, con disminuciones entre 92% y 98% respecto al catalizador base. La diferencia más marcada se observa entre los catalizadores $5\text{Ni}3.4\text{Sn}/\text{ZrO}_2\text{-m}$ y $5\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-m}$: a 280°C , la temperatura más favorable para la formación de CH_4 , alcanzan selectividades cercanas a 96% y 3%, respectivamente. Al comparar la conversión de CO_2 entre los catalizadores con adición de Sn, se observa que ambos ($5\text{Ni}1.7\text{Sn}/\text{ZrO}_2\text{-m}$ y $5\text{Ni}3.4\text{Sn}/\text{ZrO}_2\text{-m}$) presentan un comportamiento muy parecido en todo el rango de temperaturas, llegando a obtener una conversión ~4.8% a 280°C .

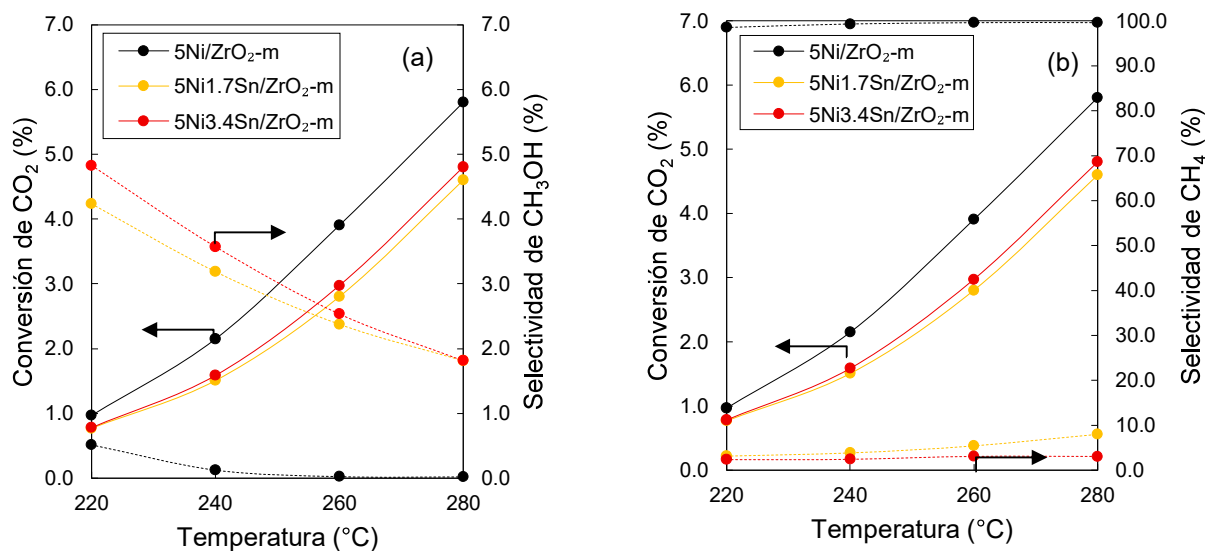


Figura 4.9. Conversión y selectividad de (a) MeOH y (b) CH_4 en función de temperatura para catalizadores soportados en $\text{ZrO}_2\text{-m}$ en condiciones de reacción de 8 bar y $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 25% vol. CO_2 / 75% vol. H_2 . Masa de catalizadores utilizada igual a 200 mg para $5\text{Ni}1.7\text{Sn}/\text{ZrO}_2\text{-m}$ y $5\text{Ni}3.4\text{Sn}/\text{ZrO}_2\text{-m}$, y 20 mg para $5\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-m}$ (catalizador:arena de cuarzo = 1:13).

En la Figura 4.10 se presentan los gráficos de Arrhenius para MeOH, CH₄ y CO. En el caso del metanol, con los datos obtenidos para el catalizador base no fue posible obtener un ajuste razonable esto sumado a que este producto no se estabilizó. También se observa que el catalizador 5Ni3.4Sn/ZrO₂-m presenta una tasa de formación de MeOH levemente mayor a la del catalizador 5Ni1.7Sn/ZrO₂-m, obteniendo la mayor tasa de formación a una temperatura de 220°C con un valor de $\sim 0.014 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. En el caso del metano, la incorporación de Sn reduce su tasa de formación en dos a tres órdenes de magnitud en comparación con el catalizador base. Situación contraria se tiene para el CO, donde se observa que con la adición de Sn la tasa de formación de este producto aumenta en aproximadamente un orden de magnitud con respecto al catalizador base, no habiendo mucha diferencia entre los catalizadores 5Ni1.7Sn/ZrO₂-m y 5Ni3.4Sn/ZrO₂-m.

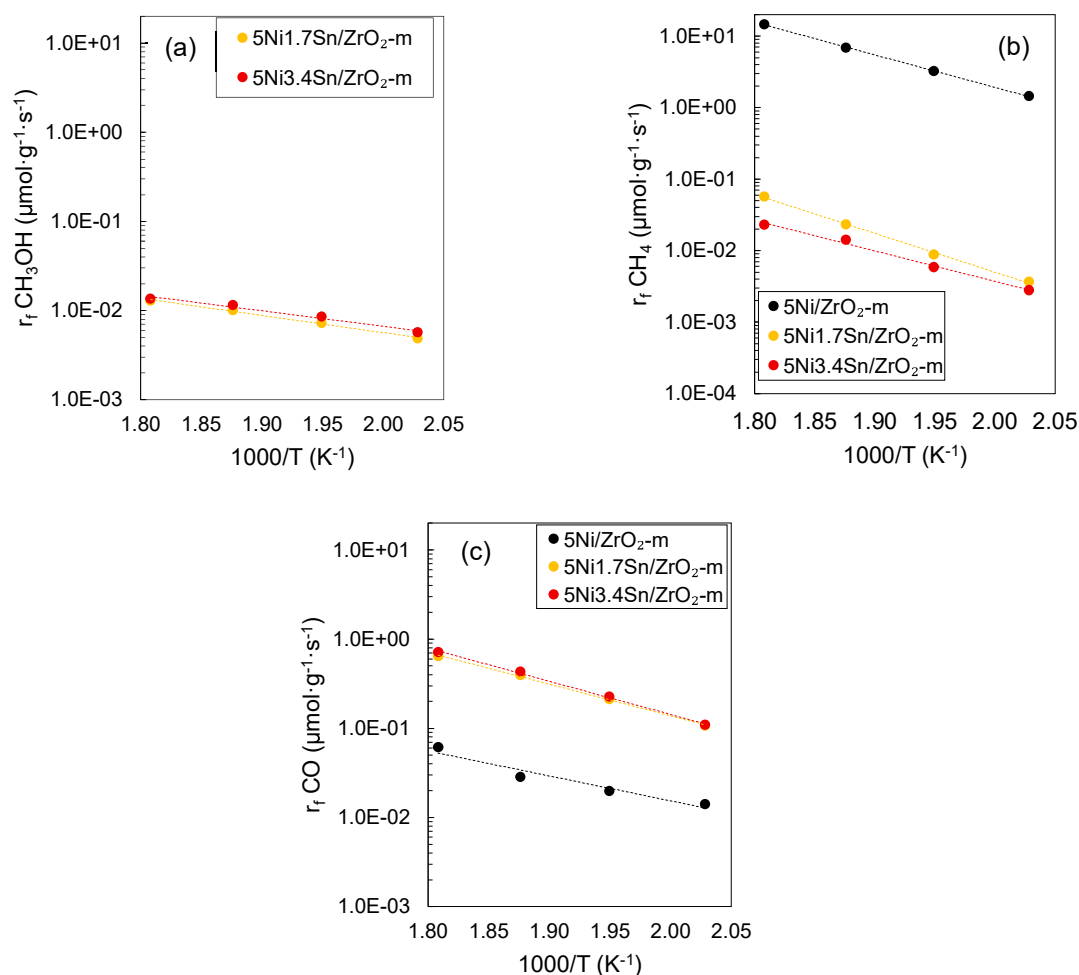


Figura 4.10. Gráfico de Arrhenius de la producción de (a) MeOH, (b) CH₄ y (c) CO para catalizadores soportados en ZrO₂-m en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min⁻¹, 25% vol. CO₂ / 75% vol. H₂. Masa de catalizadores utilizada igual a 200 mg para 5Ni1.7Sn/ZrO₂-m y 5Ni3.4Sn/ZrO₂-m, y 20 mg para 5Ni/ZrO₂-m (catalizador:arena de cuarzo = 1:13).

En la Figura 4.11 se presentan las energías aparentes de activación en función de la carga másica de Sn. En el caso del metano la energía aparente de activación obtenida para el catalizador base es consistente con lo reportado en literatura [21], con un valor de $69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Con la adición de Sn se observa un aumento progresivo en la E_{ap} , alcanzando un valor de $104 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el caso del catalizador $5\text{Ni}_{3.4}\text{Sn}/\text{ZrO}_2\text{-m}$. La tendencia en la E_{ap} , en adición a la disminución de la tasa de formación de CH_4 , sugiere que esta disminuye debido a que la reacción de metanación se ve energéticamente desfavorecida. En el caso del CO la energía aparente de activación obtenida para el catalizador base es $\sim 53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Con la adición de Sn se observa un aumento progresivo en la E_{ap} , alcanzando valores de $71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el caso de los catalizadores $5\text{Ni}_{1.7}\text{Sn}/\text{ZrO}_2\text{-m}$ y $5\text{Ni}_{3.4}\text{Sn}/\text{ZrO}_2\text{-m}$, respectivamente. No obstante, simultáneamente se observa un aumento en la tasa de formación de CO.

Se ha reportado que en catalizadores Ni/ZrO_2 la fase metálica es la responsable de la disociación de H_2 , mientras que en la interfaz Ni-ZrO_2 se produce la adsorción y estabilización de CO_2 [31], donde la zirconia juega un rol muy importante debido a sus sitios básicos (grupos OH, O_2^- adsorbido), pares ácido-base $\text{Zr}^{4+}\text{-O}^{2-}$ y vacancias de oxígeno [31]. De esta manera, lo observado con las energías de activación y las tasas de formación de CH_4 y CO se vería explicado por la inhibición de la activación de H_2 en la fase metálica Ni-Sn y la gran capacidad adsorción de CO_2 en la interfaz Ni-Sn - $\text{ZrO}_2\text{-m}$, favoreciendo la producción de CO frente a CH_4 , ocurriendo algo similar a lo observado por Zhao et al [32], donde para la hidrogenación de CO_2 sobre catalizadores de $\text{Ru}/\text{Zr}_x\text{O}_2\text{-Sn}_y$ se observó que para una cierta cantidad de Sn (16 wt.%) se promovía la adsorción de CO_2 (tanto en fuerza como en capacidad). Mediciones de DRIFTS operando indicaron que la fuerte adsorción de CO_2 sobre cristales de $\text{Sn}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ promueve la disociación directa hacia CO^* (por encima de 150°C), el cual migra hacia los sitios metálicos de Ru, y/o la descomposición de la mayoría de las especies de (bi)carbonato y formiato (probablemente en la interfaz metal-soporte), lo que también da lugar a la migración de CO^* hacia Ru. Una acumulación de CO^* formado reactivamente sobre Ru favorecerá la producción de CO frente a CH_4 y también inhibirá la quimisorción disociativa de H_2 [32]. Por tanto, de manera análoga al caso de catalizadores $\text{Ru}/\text{Zr}_x\text{O}_2\text{-Sn}_y$, se sostiene que habría un cambio en el mecanismo de reacción al añadir Sn al catalizador $5\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-m}$.

Para el metanol, el catalizador 5Ni/ZrO₂-m obtuvo trazas de metanol, por tanto, no se pudo determinar la energía aparente de activación. No obstante, con la adición de Sn se obtuvo una energía aparente de ~33 kJ·mol⁻¹, lo cual sugiere un cambio en el mecanismo de reacción de metanol.

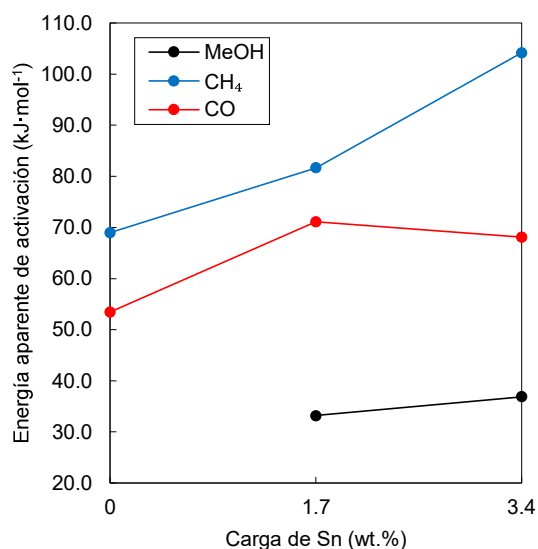


Figura 4.11. Energías aparentes de activación en función de la carga másica de Sn para catalizadores soportados en ZrO₂-m. Las rectas que unen los puntos son guías para facilitar la visualización de tendencias al lector.

4.2.3 Catalizadores soportados en ZrO₂-t

En Figura 4.12 se presentan los resultados de reacción en términos de conversión de CO₂, y selectividad de MeOH y CH₄, respectivamente, en condiciones de 8 bar y flujo de 20 mL·min⁻¹ con razón CO₂:H₂=1:3. Como se mencionó en la Sección 4.3.3 se detectó presencia C y K provenientes de los reactivos utilizados en la síntesis del soporte ZrO₂-t, impurezas que afectan negativamente la actividad catalítica debido al bloqueo de sitios activos, modificación de la basicidad y disminución de vacancias de oxígeno [10] teniendo como consecuencia una disminución en la conversión de CO₂ y la selectividad hacia CH₄. De esta manera, el pobre rendimiento catalítico de los catalizadores soportados sobre ZrO₂-t se debe a lo anteriormente mencionado. Por tanto, los resultados se presentan mas no se discuten en detalle.

Para todos los catalizadores prácticamente no hubo generación de metanol, sólo trazas, alcanzando como máximo 0.15% de selectividad hacia este producto a una temperatura de 220°C, independiente de la cantidad de Sn. En el caso del metano, para el catalizador 5Ni/ZrO₂-t se obtuvo una selectividad de 26.1%. A medida que aumenta la adición de Sn disminuye la selectividad de este producto, llegando

a disminuir entre 90% - 95% con respecto al catalizador base. Al comparar la conversión de CO₂ entre los catalizadores con adición de Sn, se observa que ambos, 5Ni1.7Sn/ZrO₂-t y 5Ni3.4Sn/ZrO₂-t, presentan un comportamiento muy parecido en todo el rango de temperaturas, llegando a obtener conversiones en torno a ~5% en condiciones de 280 °C y 8 bar.

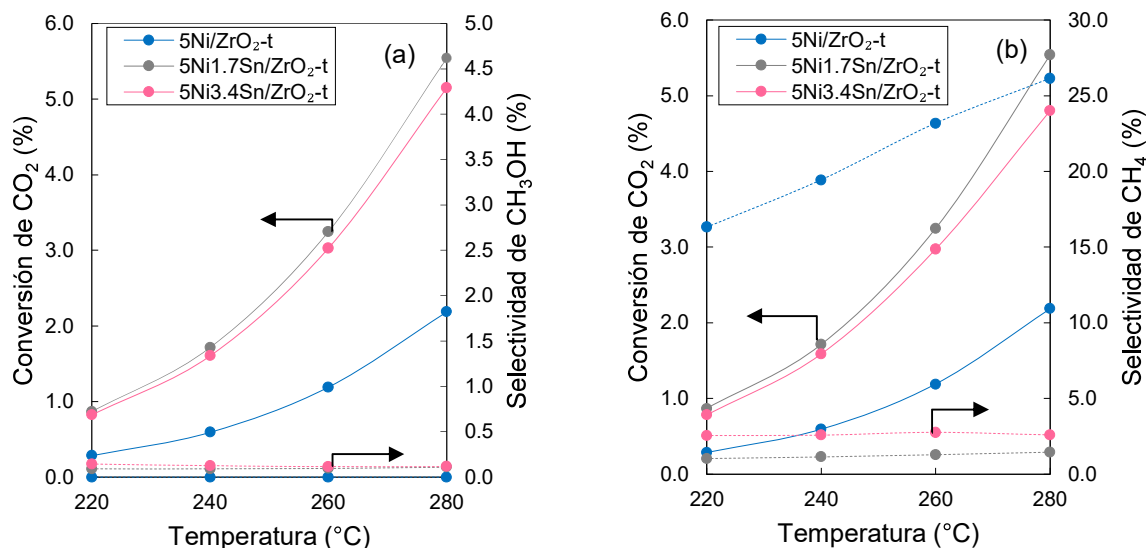


Figura 4.12. Conversión y selectividad de (a) MeOH y (b) CH₄ en función de temperatura para catalizadores soportados en ZrO₂-t en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min⁻¹, 25% vol. CO₂ / 75% vol. H₂. Masa de catalizadores utilizada igual a 200 mg para 5Ni1.7Sn/ZrO₂-t y 5Ni3.4Sn/ZrO₂-t, y 20 mg para 5Ni/ZrO₂-t (catalizador:arena de cuarzo = 1:13).

La Figura 4.13 muestra los gráficos de Arrhenius para MeOH, CH₄ y CO. En el caso del metanol, con los datos obtenidos para el catalizador base no fue posible obtener un ajuste razonable. También se observa que el catalizador 5Ni3.4Sn/ZrO₂-t presenta una tasa de formación de MeOH levemente mayor a la del catalizador 5Ni1.7Sn/ZrO₂-t, sin embargo, es una diferencia poco relevante.

Con respecto al metano, la incorporación de Sn reduce su tasa de formación en uno a dos órdenes de magnitud en comparación con el catalizador 5Ni/ZrO₂-t. Situación contraria se tiene para el CO, donde se observa que con la adición de Sn la tasa de formación de este producto aumenta cerca de un orden de magnitud con respecto al catalizador 5Ni/ZrO₂-t, no existiendo mayor diferencia entre los catalizadores 5Ni1.7Sn/ZrO₂-t y 5Ni3.4Sn/ZrO₂-t.

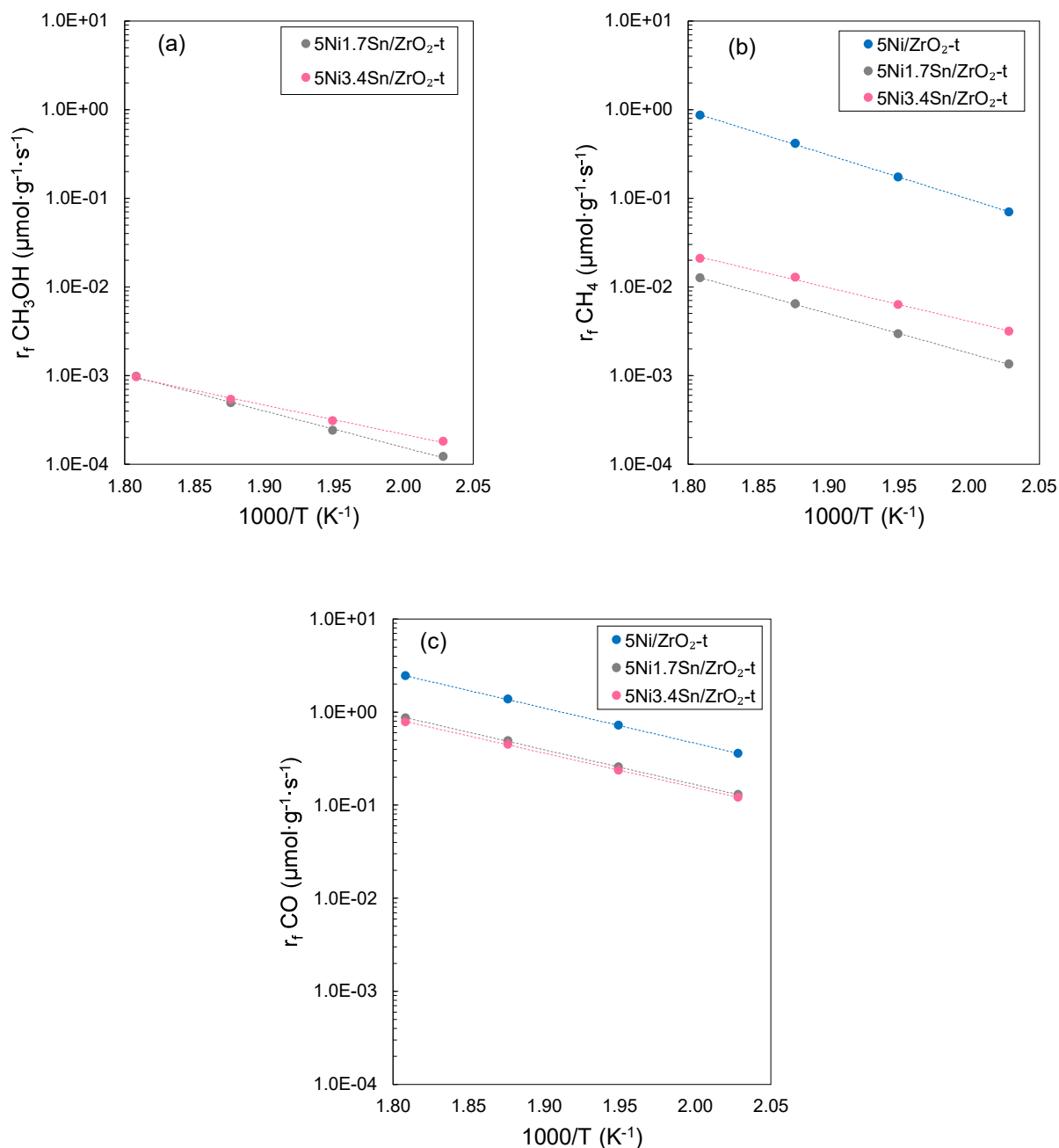


Figura 4.13. Gráfico de Arrhenius de la producción de (a) MeOH, (b) CH₄ y (c) CO para catalizadores soportados en ZrO₂-t en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min⁻¹, 25% vol. CO₂ / 75% vol. H₂. Masa de catalizadores utilizada igual a 200 mg para 5Ni1.7Sn/ZrO₂-t y 5Ni3.4Sn/ZrO₂-t, y 20 mg para 5Ni/ZrO₂-t (catalizador:arena de cuarzo = 1:13).

En la Figura 4.14 se presentan las energías aparentes de activación en función de la carga másica de Sn. En el caso del metano, se observa que la E_{ap} disminuye junto con la carga de Sn, lo cual va acompañado de una disminución en la tasa de formación de este producto indicando una disminución/bloqueo de los sitios responsables de la metanación. En el caso del CO, se observa que

la E_{ap} se mantiene relativamente constante con respecto a la carga de Sn, lo cual va acompañado de una disminución en la tasa de formación de este producto indicando una disminución/bloqueo de los sitios responsables de la RWGS. Con respecto al MeOH para el catalizador base no se pudo determinar la energía aparente de activación debido a la poca formación de este producto, sin embargo, con la adición de Sn se obtuvo una energía aparente de $\sim 84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para el catalizador 5Ni1.7Sn/ZrO₂-t y $\sim 72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para 5Ni3.4Sn/ZrO₂-t.

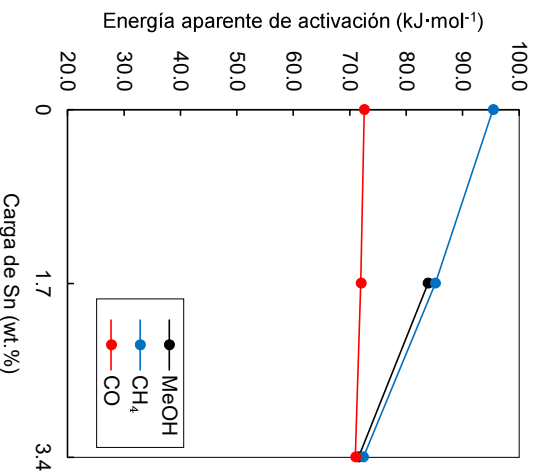


Figura 4.14. Energías aparentes de activación en función de la carga másica de Sn para catalizadores soportados en ZrO₂-t. Las rectas que unen los puntos son sólo para facilitar la visualización de tendencias al lector.

5 Conclusiones

La adición de Sn a catalizadores basados en Ni sintetizados vía reducción química húmeda modifica sus propiedades fisicoquímicas. Catalizadores Ni/SiO₂ y Ni/ZrO₂ con adiciones ascendentes de Sn, presentan partículas bien dispersas de Ni, obteniéndose diámetros de partícula de hasta 4.7 ± 1.5 nm con dispersión de 21.5 ± 6.9 % para catalizador Ni/SiO₂. Por la mera adición de Sn se detectó *ex situ* la presencia de compuestos intermetálicos Ni-Sn que se asemejan a Ni₃Sn, Ni₃Sn₂ y Ni₃Sn₄, los que se hacen más notorios a mayores cargas de Sn.

Adiciones de Sn de 1.7 wt.% y 3.4 wt.% sobre catalizadores Ni/SiO₂ reducen la velocidad de formación de metanol en un orden de magnitud, mientras que aumentan la energía aparente de activación desde ca. $55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (catalizador base) hasta ca. $74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para el principal producto de la reacción (CH₄) provoca una significativa disminución tanto en la selectividad como en la velocidad de formación, mientras la energía aparente de activación se mantiene relativamente constante ca. $90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Por su parte, la adición de Sn promueve la rWGS, al disminuir la energía aparente de activación desde $73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ hasta ca. $58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, sin embargo, también provoca una disminución en la velocidad de formación de este producto.

Adiciones de Sn de 1.7 wt.% y 3.4 wt.% sobre catalizadores Ni/ZrO₂-m inducirían un cambio en el mecanismo de reacción para la hidrogenación de CO₂. De esta manera, adiciones de Sn inducen la producción de metanol, obteniéndose una selectividad máxima hacia este producto de ca. 5.0 %, una tasa de formación de ca. $0.014 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ y una energía de activación aparente de ca. $33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para el principal producto de la reacción (CH₄) provoca una significativa disminución tanto en la selectividad como en la velocidad de formación, acompañado de un aumento constante en la energía aparente de activación desde ca. $69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ hasta un valor de ca. $104 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Por su parte, la adición de Sn promueve la velocidad de formación de CO, mientras aumenta ligeramente la energía de activación desde ca. $53.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ hasta ca. $68.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Luego, adiciones de Sn inhiben la producción de CH₄, promueven la rWGS e inducen la producción de metanol al inducir un cambio en el mecanismo de reacción.

6 Referencias

- [1] C. A. G. Svatetz, 'Emergencia climática y alimentación', *FMC*, vol. 30, no. 6, pp. 306–311, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.FMC.2023.02.006.
- [2] M. CRIPPA *et al.*, 'GHG emissions of all world countries', *Publications Office of the European Union*, p. 6, 2024, doi: 10.2760/4002897.
- [3] S. Fawzy, A. I. Osman, J. Doran, and D. W. Rooney, 'Strategies for mitigation of climate change: a review', *Environmental Chemistry Letters 2020 18:6*, vol. 18, no. 6, pp. 2069–2094, Jul. 2020, doi: 10.1007/S10311-020-01059-W.
- [4] J. Godin, W. Liu, S. Ren, and C. C. Xu, 'Advances in recovery and utilization of carbon dioxide: A brief review', *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 4, p. 105644, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.JECE.2021.105644.
- [5] S. Kar, A. Goeppert, and G. K. S. Prakash, 'Integrated CO₂ Capture and Conversion to Formate and Methanol: Connecting Two Threads', *Acc Chem Res*, vol. 52, no. 10, pp. 2892–2903, Oct. 2019, doi: 10.1021/ACS.ACCOUNTS.9B00324.
- [6] I. Tauler, 'Estudio del efecto promotor de Zr y Ga sobre catalizadores de cobre en la hidrogenación de CO₂ para la síntesis de metanol', Memoria de Título, Universidad de Concepción, Concepción, 2025.
- [7] A. Sepúlveda, 'Modulación de la selectividad de la hidrogenación de CO₂ mediante adición de Sn a catalizadores de Cu', Memoria de Título, Universidad de Concepción, Concepción, 2025.
- [8] A. M. Hengne *et al.*, 'Ni-Sn-supported ZrO₂ catalysts modified by indium for selective CO₂ hydrogenation to methanol', *ACS Omega*, vol. 3, no. 4, pp. 3688–3701, Apr. 2018, doi: 10.1021/ACSOMEGA.8B00211.
- [9] F. Reinoso, 'Estudio del efecto de la adición de Sn y Zn a catalizadores de Cu para síntesis de metanol.', Memoria de Título, Universidad de Concepción, Concepción, 2024.
- [10] M. Mikhail *et al.*, 'Effect of Na and K impurities on the performance of Ni/CeZrO_x catalysts in DBD plasma-catalytic CO₂ methanation', *Fuel*, vol. 306, p. 121639, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.FUEL.2021.121639.
- [11] Q. M. Liu, D. B. Zhou, Y. Yamamoto, R. Ichino, and M. Okido, 'Preparation of Cu nanoparticles with NaBH₄ by aqueous reduction method', *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 22, no. 1, pp. 117–123, Jan. 2012, doi: 10.1016/S1003-6326(11)61149-7.
- [12] 'Crystallography Open Database'. Accessed: Aug. 06, 2025. [Online]. Available: <https://www.crystallography.net/cod/>
- [13] J. I. Langford and A. J. C. Wilson, 'Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size', *J Appl Crystallogr*, vol. 11, no. 2, pp. 102–113, Apr. 1978, doi: 10.1107/S0021889878012844.
- [14] C. Y. Tang and Z. Yang, 'Transmission Electron Microscopy (TEM)', *Membrane Characterization*, pp. 145–159, Jan. 2017, doi: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00008-5.
- [15] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, and J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. VCH, 1997. doi: 10.1002/9783527610044.
- [16] K. Arunachalam and M. Davoodbasha, 'Imaging Bacteria and Biofilm by Field Emission

- Scanning Electron Microscopy', pp. 205–222, 2021, doi: 10.1007/978-1-0716-1378-8_9.
- [17] J. M. . Smith, H. C. . Van Ness, M. M. . Abbott, and M. T. . Swihart, *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, 5th ed. McGraw-Hill Education, 1996.
 - [18] Z. Mao and C. T. Campbell, 'Apparent Activation Energies in Complex Reaction Mechanisms: A Simple Relationship via Degrees of Rate Control', *ACS Catal*, vol. 9, no. 10, pp. 9465–9473, Oct. 2019, doi: 10.1021/ACSCATAL.9B02761.
 - [19] A. U. Haq *et al.*, 'Size-dependent stability of ultra-small α -/ β -phase tin nanocrystals synthesized by microplasma', *Nature Communications 2019 10:1*, vol. 10, no. 1, pp. 1–8, Feb. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-08661-9.
 - [20] C. V. Reddy, B. Babu, I. N. Reddy, and J. Shim, 'Synthesis and characterization of pure tetragonal ZrO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity', *Ceram Int*, vol. 44, no. 6, pp. 6940–6948, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2018.01.123.
 - [21] A. Gutiérrez, 'Efectos de la dispersión de Ni soportado y de la naturaleza del soporte sobre la reacción de hidrogenación de CO₂', Memoria de Título, Universidad de Concepción, Concepción, 2023.
 - [22] W. Yang, S. Wang, and W. Luo, 'Oxidation property of SiO₂-supported small nickel particle prepared by the sol-gel method', *J Phys Conf Ser*, vol. 712, 2016, doi: 10.1088/1742-6596/712/1/012075.
 - [23] P. Burattin, M. Che, and C. Louis, 'Metal particle size in Ni/SiO₂ materials prepared by deposition-precipitation: Influence of the nature of the Ni(II) phase and of its interaction with the support', *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, no. 30, pp. 6171–6178, Jul. 1999, doi: 10.1021/JP990115T.
 - [24] G. Wang, H. Wang, H. Zhang, Q. Zhu, C. Li, and H. Shan, 'Highly Selective and Stable NiSn/SiO₂ Catalyst for Isobutane Dehydrogenation: Effects of Sn Addition', *ChemCatChem*, vol. 8, no. 19, pp. 3137–3145, Oct. 2016, doi: 10.1002/CCTC.201600685.
 - [25] V. Uvarov and I. Popov, 'Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials', *Mater Charact*, vol. 85, pp. 111–123, Nov. 2013, doi: 10.1016/J.MATCHAR.2013.09.002.
 - [26] W. Zhang, R. S. Blackburn, and A. A. Dehghani-Sanij, 'Effect of silica concentration on electrical conductivity of epoxy resin–carbon black–silica nanocomposites', *Scr Mater*, vol. 56, no. 7, pp. 581–584, Apr. 2007, doi: 10.1016/J.SCRIPTAMAT.2006.12.039.
 - [27] L. Song *et al.*, 'Vacancy-ordered yttria stabilized zirconia as a low-temperature electronic conductor achieved by laser melting', *J Eur Ceram Soc*, vol. 39, no. 4, pp. 1374–1380, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2018.11.031.
 - [28] 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, Jul. 2015, doi: 10.1039/C5CY00667H.
 - [29] E. Nikolla, J. Schwank, and S. Linic, 'Promotion of the long-term stability of reforming Ni catalysts by surface alloying', *J Catal*, vol. 250, no. 1, pp. 85–93, Aug. 2007, doi: 10.1016/J.JCAT.2007.04.020.

- [30] L. F. Bobadilla, F. Romero-Sarria, M. A. Centeno, and J. A. Odriozola, ‘Promoting effect of Sn on supported Ni catalyst during steam reforming of glycerol’, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 22, pp. 9234–9244, Jun. 2016, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2016.04.119.
- [31] 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.
- [32] J. Zhao *et al.*, ‘Impact of doping ZrO₂ with Sn on CO₂ hydrogenation over dispersed Ru’, *Mater Today Chem*, vol. 32, p. 101665, Aug. 2023, doi: 10.1016/J.MTCHEM.2023.101665.
- [33] H. Fukui, M. Fujimoto, Y. Akahama, A. Sano-Furukawa, and T. Hattori, ‘Structure change of monoclinic ZrO₂ baddeleyite involving softenings of bulk modulus and atom vibrations’, *Acta Crystallographica Section B*, vol. 75, no. 4, pp. 742–749, Aug. 2019, doi: 10.1107/S2052520619007923.
- [34] P. Bouvier, E. Djurado, G. Lucazeau, C. Ritter, and A. J. Dianoux, ‘Low temperature phase transformation of nanocrystalline tetragonal ZrO₂ by neutron and Raman scattering studies’, *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 3, no. 7, pp. 647–654, Nov. 2001, doi: 10.1016/S1466-6049(01)00196-9.
- [35] J. E. Jørgensen and R. I. Smith, ‘On the compression mechanism of FeF₃’, *Acta Crystallogr B*, vol. 62, no. 6, pp. 987–992, Dec. 2006, doi: 10.1107/S0108768106030023.
- [36] J. A. Lee and G. V. Raynor, ‘The Lattice Spacings of Binary Tin-Rich Alloys’, *Proceedings of the Physical Society. Section B*, vol. 67, no. 10, p. 737, Oct. 1954, doi: 10.1088/0370-1301/67/10/301.
- [37] P. Rahlfs, ‘Die Kristallstruktur des Ni₃ Sn (Mg₃ Cd-Typ= Ueberstruktur der hexagonal dichtesten Kugelpackung)’, *Metallwirtschaft, Metallwissenschaft, Metalltechnik*, 16, 343-345., 1937.
- [38] P. Brand, ‘Über Umwandlungen in Phasen vom aufgefüllten NiAs(Ni₂In-) Strukturtyp’, *ZAAC - Journal of Inorganic and General Chemistry*, vol. 353, no. 5–6, pp. 270–280, Sep. 1967, doi: 10.1002/ZAAC.19673530509.
- [39] H. Nowotny and K. Schubert, ‘Die Kristallstruktur von Ni₃Sn₄’, *Naturwissenschaften*, vol. 32, no. 5–13, p. 76, Feb. 1944, doi: 10.1007/BF01468013/METRICS.
- [40] M. A. Vannice, *Kinetics of catalytic reactions*. New York: Springer, 2005. doi: 10.1007/B136380.
- [41] H. Scott. Fogler, *Elements of chemical reaction engineering*, Fifth edition. Prentice Hall, 2016.

7 Anexos

7.1 Preparación y síntesis de los catalizadores

7.1.1 Temperatura de calcinación ZrO_2 -t

Se tuvo que determinar la temperatura de calcinación del soporte ZrO_2 -t debido a que en el artículo utilizado como referencia [8] para la preparación de este no se especifica. De esta manera se llevó a cabo una termogravimetría (TGA) a una muestra de hidróxido de zirconio ($\text{Zr}(\text{OH})_4$), cuyos resultados se presentan en la Figura 7.1. En la curva de la derivada del cambio de masa (DTG) se puede observar un pico en aproximadamente 153°C , el cual corresponde a la evaporación de agua contenida en la muestra en conjunto con el comienzo de la deshidroxilación, resultando finalmente sólo ZrO_2 . Como se observa que a partir de los 400°C la masa de la muestra permanece prácticamente constante, entonces se decidió calcinar a esta temperatura, obteniéndose aproximadamente el 80% de la masa inicial de la muestra.

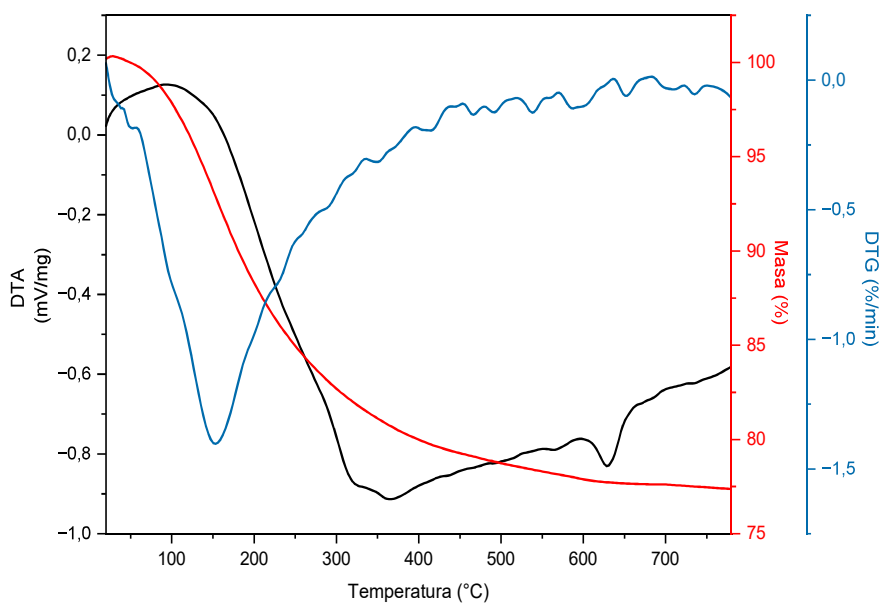


Figura 7.1. Resultados de TGA realizado a muestra de $\text{Zr}(\text{OH})_4$.

7.1.2 Composición másica teórica ZrO₂-t

Tabla 7.1. Cantidades teóricas de los precursores utilizados para la preparación de 5g de soporte ZrO₂-t, volumen de soluciones acuosas de precursores utilizados y molaridad resultante de las soluciones.

	K ₂ CO ₃	ZrO(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
Masa (g)	7.01	17.21
Volumen solución (mL)	101	101
M (mol/L)	0.5	0.5

7.1.3 Balance de masa de los catalizadores

Para la preparación de los catalizadores, se tienen como variables definidas la masa del soporte (SiO₂, ZrO₂-m o ZrO₂-t dependiendo del caso) igual a 1.5 g, el porcentaje en masa de níquel correspondiente a 5% en cada caso y los porcentajes en masa de Sn (0%, 1.5% y 3%). Considerando a “X” como el soporte, el porcentaje másico de X para cada caso queda definido por:

$$wt\ X = 1 - wt\ Ni - wt\ Sn \quad (7.1)$$

Luego, con el porcentaje másico y la masa del soporte se puede determinar la masa de cada uno de los metales a agregar:

$$m\ Ni = \frac{wt\ Ni}{wt\ X} \cdot m\ X \quad (7.2)$$

$$m\ Sn = \frac{wt\ Sn}{wt\ X} \cdot m\ X \quad (7.3)$$

Así, la cantidad de precursores a utilizar quedan:

$$m\ Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = \frac{MM\ Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{MM\ Ni} \cdot m\ Ni \quad (7.4)$$

$$m\ SnCl_2 \cdot 2H_2O = \frac{MM\ SnCl_2 \cdot 2H_2O}{MM\ Sn} \cdot m\ Sn \quad (7.5)$$

Como utiliza NaBH₄ en una relación molar 7:1 con respecto a la carga metálica, la masa de este reactivo queda:

$$m\ NaBH_4 = 7 \cdot MM\ NaBH_4 \cdot \left(\frac{m\ Sn}{MM\ Sn} + \frac{m\ Ni}{MM\ Ni} \right) \quad (7.6)$$

7.1.4 Composición másica catalizadores sintetizados

Tabla 7.2. Composición másica de catalizadores sintetizados. Las cantidades están en gramos.

Catalizador	Soporte	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	NaBH_4
5Ni/SiO ₂	1.5000	0.3888	0	0.3540
5Ni1.7Sn/SiO ₂	1.5026	0.4005	0.0524	0.4511
5Ni3.4Sn/SiO ₂	1.5020	0.4081	0.1059	0.4963
5Ni/ZrO ₂ -m	1.5013	0.3914	0.0000	0.3545
5Ni1.7Sn/ZrO ₂ -m	1.4990	0.4007	0.0529	0.4008
5Ni3.4Sn/ZrO ₂ -m	1.4949	0.4078	0.1047	0.5182
5Ni/ZrO ₂ -t	1.5061	0.3925	0	0.3660
5Ni1.7Sn/ZrO ₂ -t	1.5000	0.4037	0.0517	0.4251
5Ni3.4Sn/ZrO ₂ -t	1.5000	0.4129	0.1064	0.4973

Tabla 7.3. Composición másica porcentual de catalizadores sintetizados y relación molar Ni:Sn. Las cantidades están en wt.%.

Catalizador	Soporte	Ni	Sn	Ni/Sn [*]
5Ni/SiO ₂	95.03	4.97	0.00	-
5Ni1.7Sn/SiO ₂	93.27	5.02	1.71	5.94
5Ni3.4Sn/SiO ₂	91.58	5.02	3.40	2.99
5Ni/ZrO ₂ -m	95.00	5.00	0.00	-
5Ni1.7Sn/ZrO ₂ -m	93.24	5.03	1.73	5.88
5Ni3.4Sn/ZrO ₂ -m	91.58	5.04	3.37	3.02
5Ni/ZrO ₂ -t	95.00	5.00	0.00	-
5Ni1.7Sn/ZrO ₂ -t	93.24	5.06	1.69	6.06
5Ni3.4Sn/ZrO ₂ -t	91.50	5.08	3.41	3.01

^{*} Corresponde a relación molar Ni:Sn.

7.2 Propiedades texturales soportes

Tabla 7.4. Propiedades de los soportes. Para $\text{ZrO}_2\text{-m}$ y SiO_2 corresponden a las propiedades reportadas por el fabricante. Para $\text{ZrO}_2\text{-t}$, las propiedades se obtuvieron a partir de las isothermas de adsorción y desorción de N_2 a 77K y la aplicación del modelo BET.

Soporte	Área superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Volumen de poros ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
SiO_2	234.7	0.48
$\text{ZrO}_2\text{-m}$	50.1	0.26
$\text{ZrO}_2\text{-t}$	64.8	0.05

7.3 Patrones de difractogramas porta muestra y compuestos puros

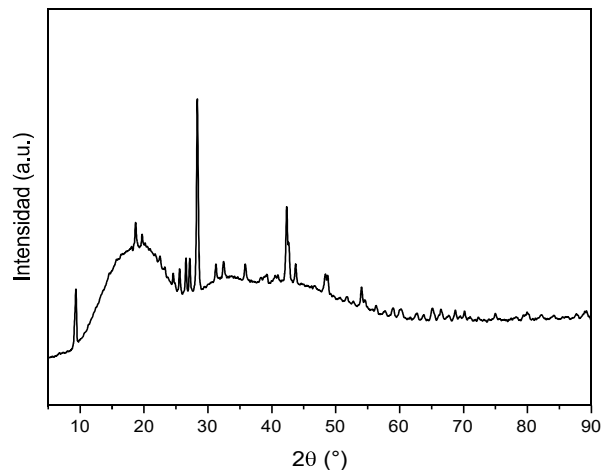


Figura 7.2. Patrón XRD de porta muestra utilizado.

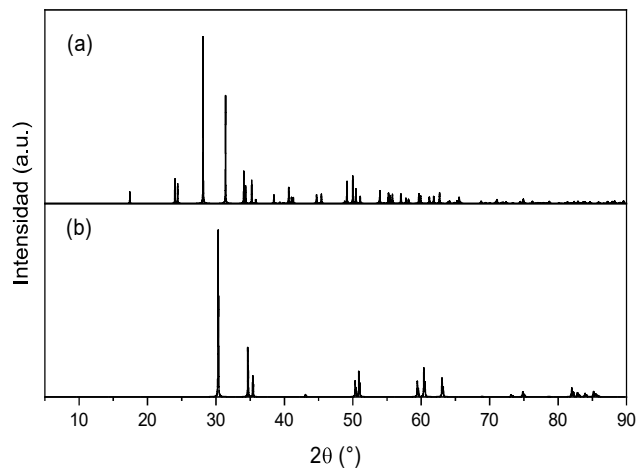


Figura 7.3. Patrón XRD de (a) $\text{ZrO}_2\text{-m}$ [33], (b) $\text{ZrO}_2\text{-t}$ [34].

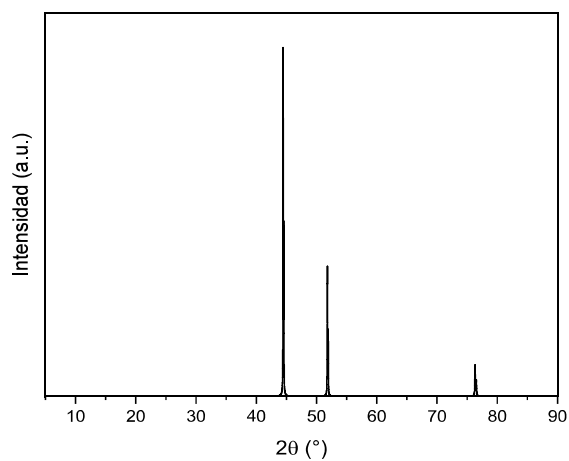


Figura 7.4. Patrón XRD de Ni fcc [35].

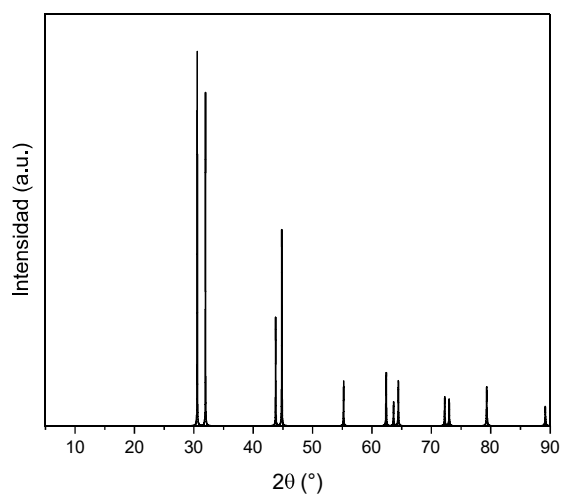


Figura 7.5. Patrón XRD de Sn tetragonal [36].

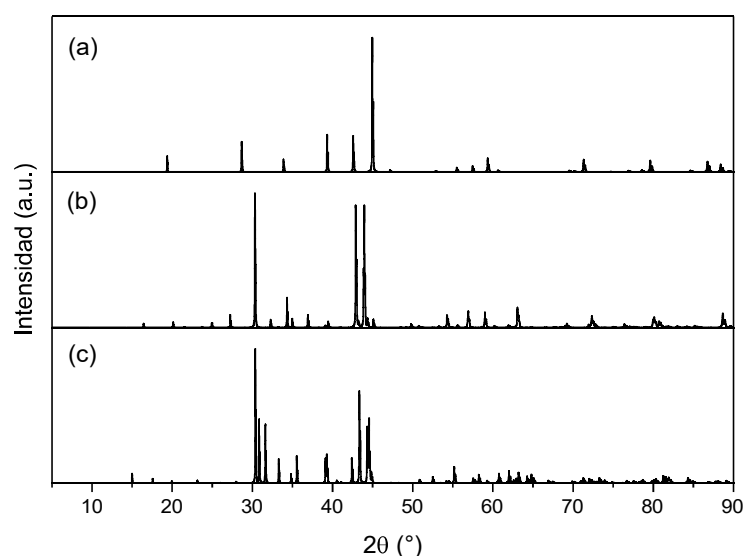


Figura 7.6. Patrón XRD de compuestos intermetálicos (a) Ni_3Sn [37], (b) Ni_3Sn_2 [38], (c) Ni_3Sn_4 [39].

7.4 Resultados FESEM-EDS

7.4.1 Imágenes FESEM-EDS

8.3.1.1. Catalizadores soportados en SiO₂

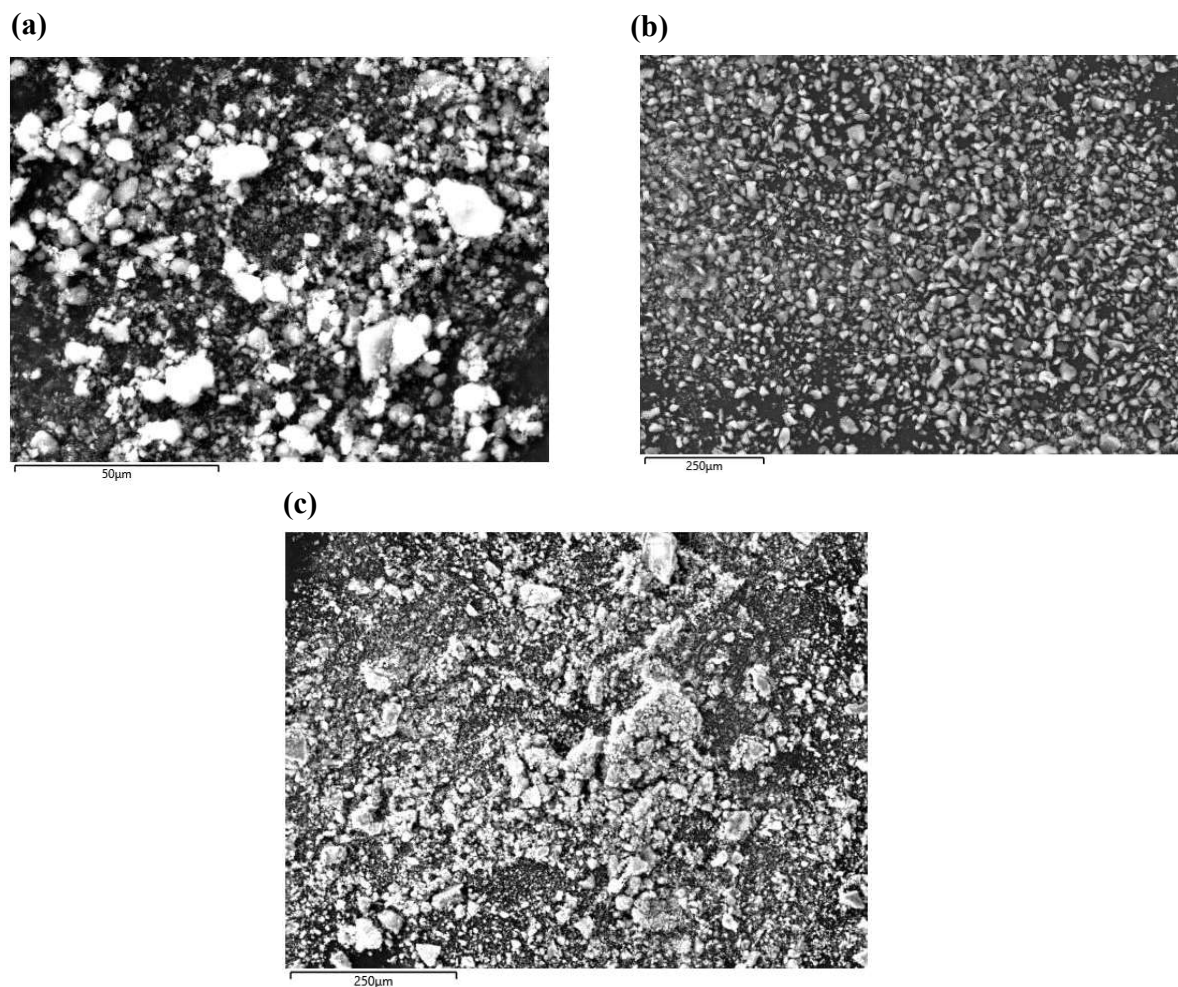


Figura 7.7. Imágenes FESEM-EDS de catalizadores soportados en SiO₂. **(a)** 5Ni/SiO₂, **(b)** 5Ni_{1.7}Sn/SiO₂, **(c)** 5Ni_{3.4}Sn/SiO₂.

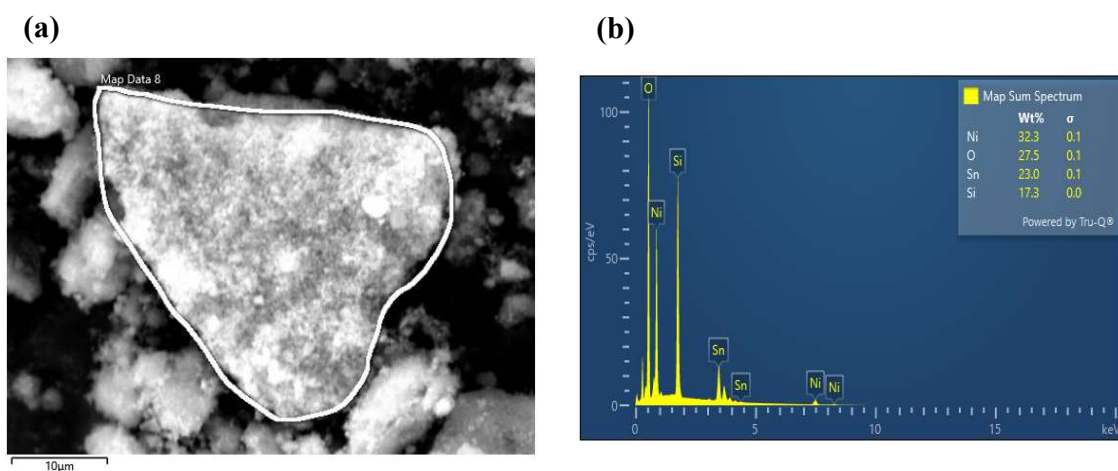


Figura 7.8. Imagen FESEM-EDS localizada 5Ni_{3.4}Sn/SiO₂. **(a)** Imagen FESEM, **(b)** Resultado EDS.

8.3.1.2. Catalizadores soportados en ZrO₂-m

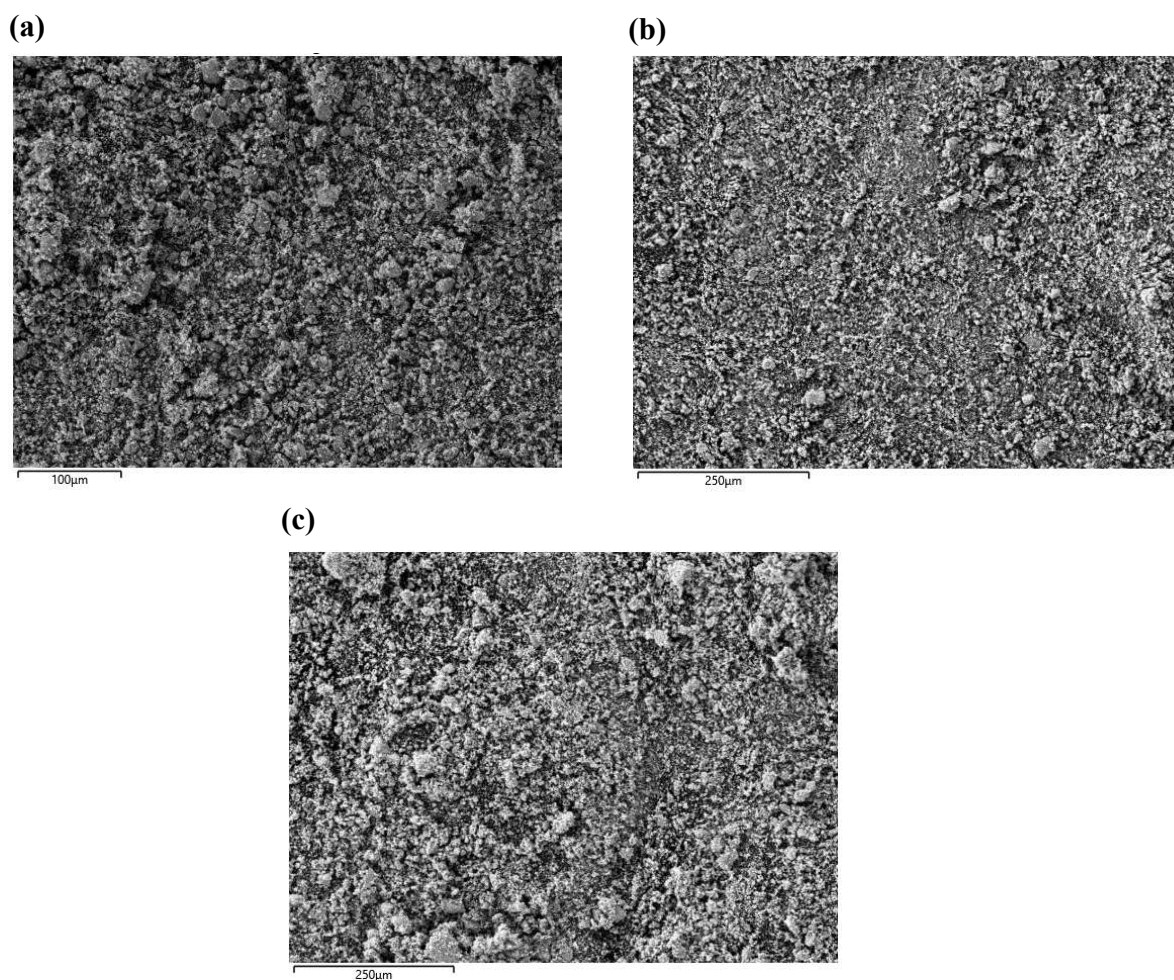


Figura 7.9. Imágenes FESEM-EDS de catalizadores soportados en ZrO₂-m. **(a)** 5Ni/ ZrO₂-m, **(b)** 5Ni_{1.7}Sn/ ZrO₂-m, **(c)** 5Ni_{3.4}Sn/ ZrO₂-m.

8.3.1.3. Catalizadores soportados en ZrO_2 -t

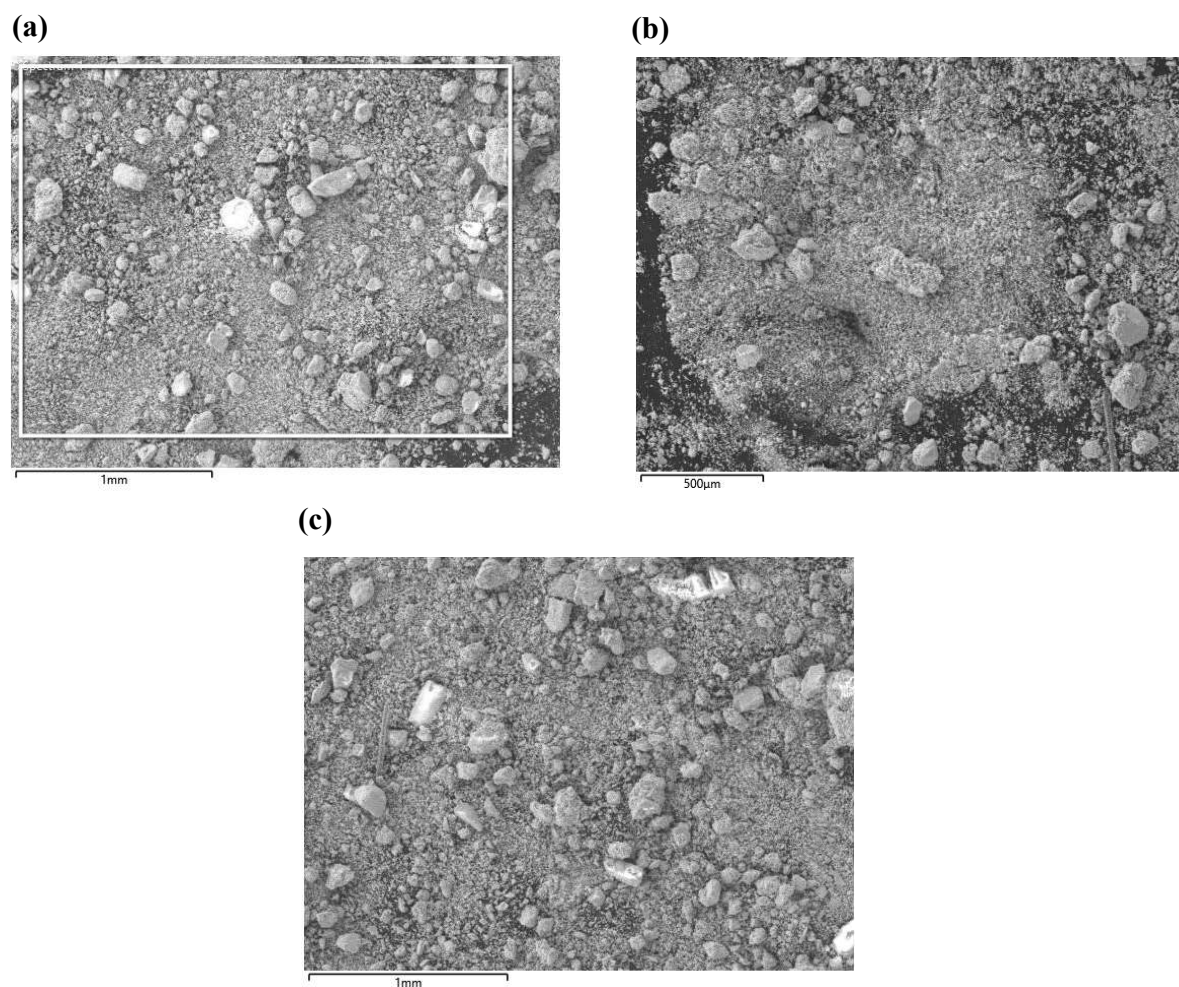


Figura 7.10. Imágenes FESEM-EDS de catalizadores soportados en ZrO_2 -t. **(a)** 5Ni/ ZrO_2 -t, **(b)** 5Ni1.7Sn/ ZrO_2 -t, **(c)** 5Ni3.4Sn/ ZrO_2 -t.

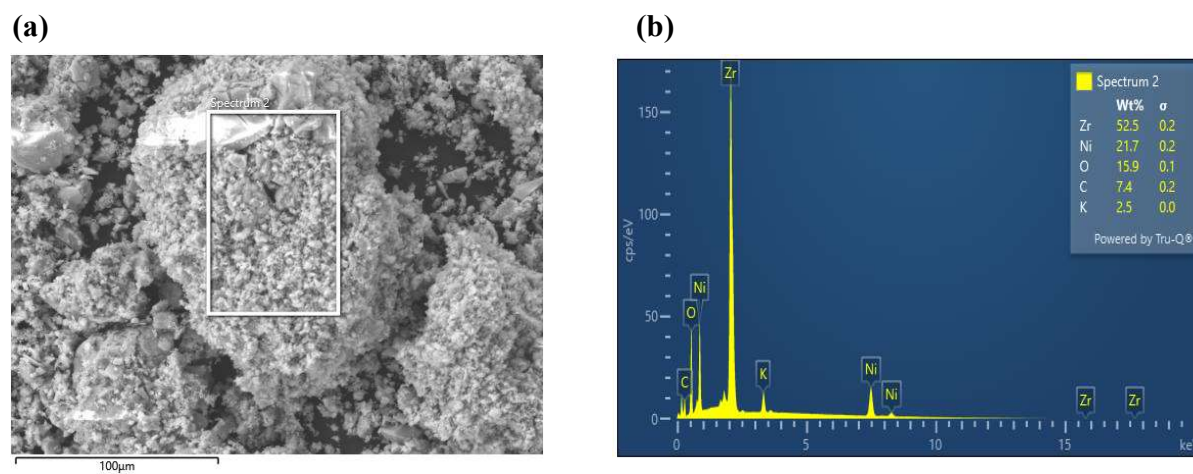


Figura 7.11. Imagen FESEM-EDS localizada de catalizador 5Ni/ ZrO_2 -t. **(a)** Imagen FESEM, **(b)** Resultado EDS.

7.4.2 Composición másica según EDS

Tabla 7.5. Composiciones másicas según EDS para los catalizadores sintetizados y relación molar Ni:Sn.

Catalizador	Si (wt.%)	Zr (wt.%)	O (wt.%)	Ni (wt.%)	Sn (wt.%)	Ni/Sn^a	Ni/Sn teórico^b
5Ni/SiO ₂	32.9	-	52.4	14.7	-	-	-
5Ni1.7Sn/SiO ₂	36.9	-	56.0	5.5	1.3	8.6	6
5Ni3.4Sn/SiO ₂	34.3	-	49.5	10.2	5.9	3.5	3
5Ni/ZrO ₂ -m	-	69.3	22.6	8.2	-	-	-
5Ni1.7Sn/ZrO ₂ -m	-	66.1	22.8	8.8	2.3	7.7	6
5Ni3.4Sn/ZrO ₂ -m	-	62.8	22.5	9.4	5.4	3.5	3
5Ni/ZrO ₂ -t	-	61.7	23.2	15.1	-	-	-
5Ni1.7Sn/ZrO ₂ -t	-	48.4	22.6	24.4	4.6	10.7	6
5Ni3.4Sn/ZrO ₂ -t	-	57.5	22.7	13.3	6.5	4.1	3

^a Corresponde a relación molar Ni:Sn determinada desde resultados de EDS.

^b Corresponde a relación molar Ni:Sn teórica.

7.4.3 Mapeos elementales FESEM-EDS

8.3.3.1. Catalizadores soportados en SiO_2

- $5\text{Ni}/\text{SiO}_2$

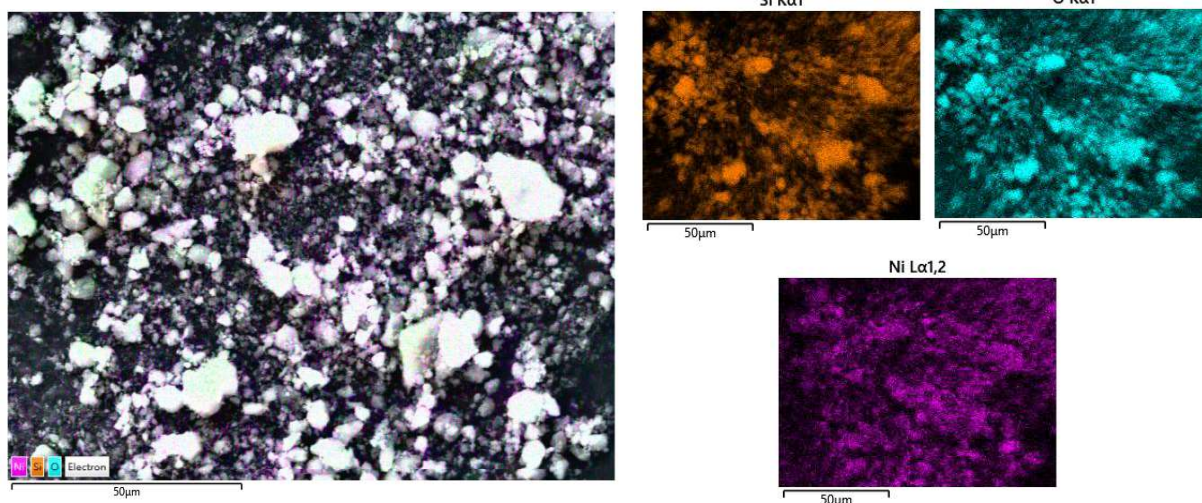


Figura 7.12. Mapeo elemental catalizador $5\text{Ni}/\text{SiO}_2$.

- $5\text{Ni}1.7\text{Sn}/\text{SiO}_2$

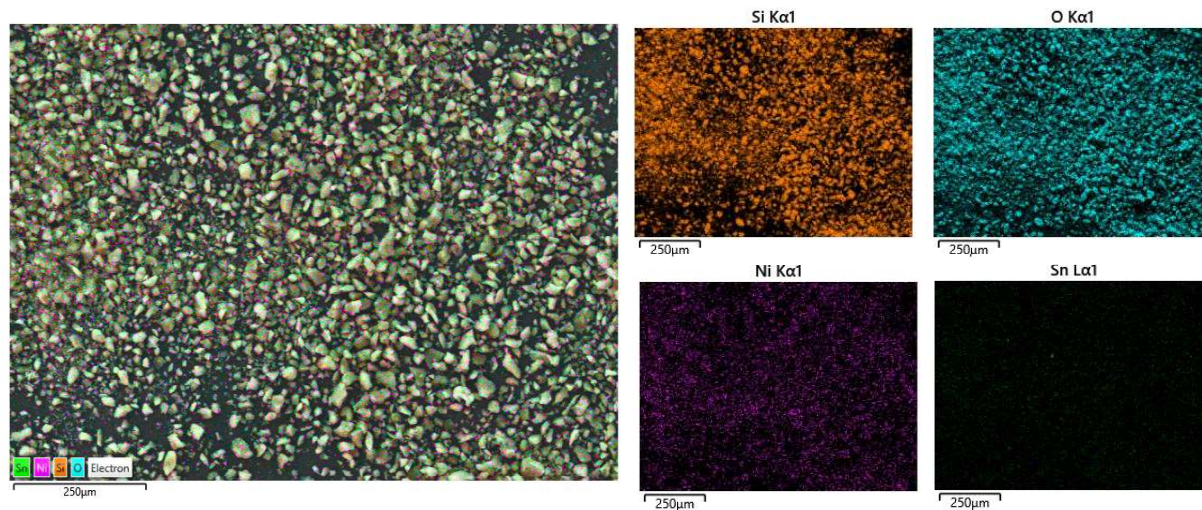


Figura 7.13. Mapeo elemental catalizador $5\text{Ni}1.7\text{Sn}/\text{SiO}_2$.

- **5Ni3.4Sn/SiO₂**

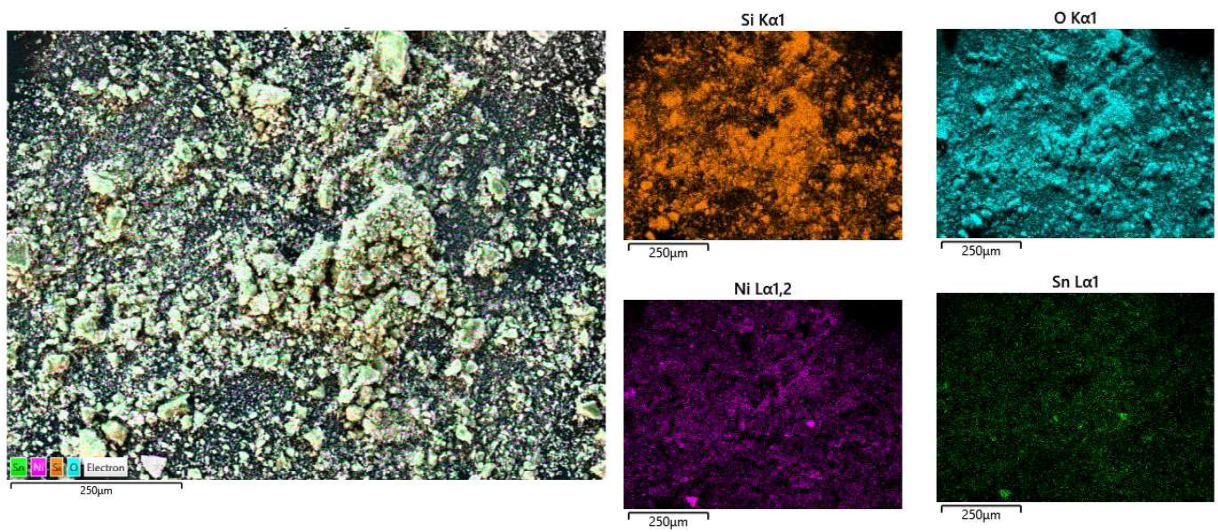


Figura 7.14. Mapeo elemental catalizador 5Ni3.4Sn/SiO₂.

- **Zoom 5Ni3.4Sn/SiO₂**

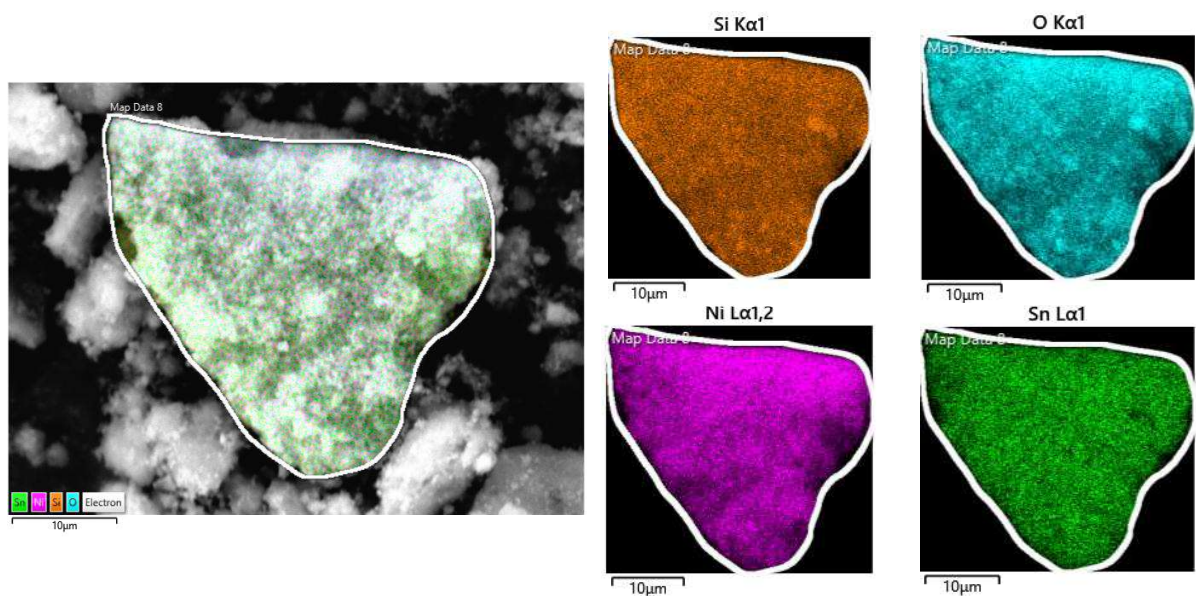


Figura 7.15. Mapeo elemental localizado catalizador 5Ni3.4Sn/SiO₂.

8.3.3.2. Catalizadores soportados en $\text{ZrO}_2\text{-m}$

- **5Ni/ $\text{ZrO}_2\text{-m}$**

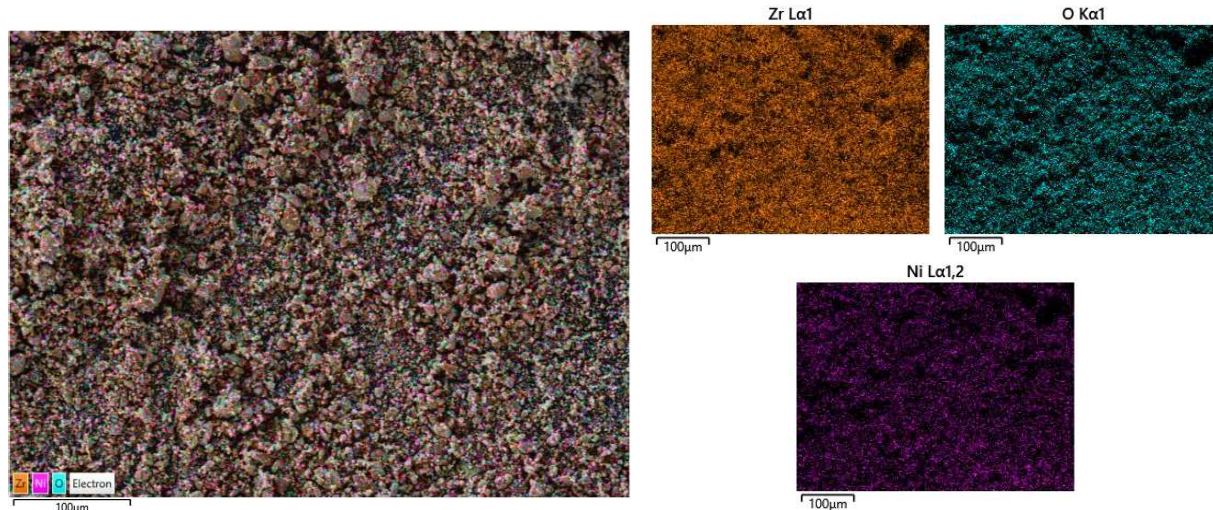


Figura 7.16. Mapeo elemental catalizador 5Ni/ $\text{ZrO}_2\text{-m}$.

- **5Ni1.7Sn/ $\text{ZrO}_2\text{-m}$**

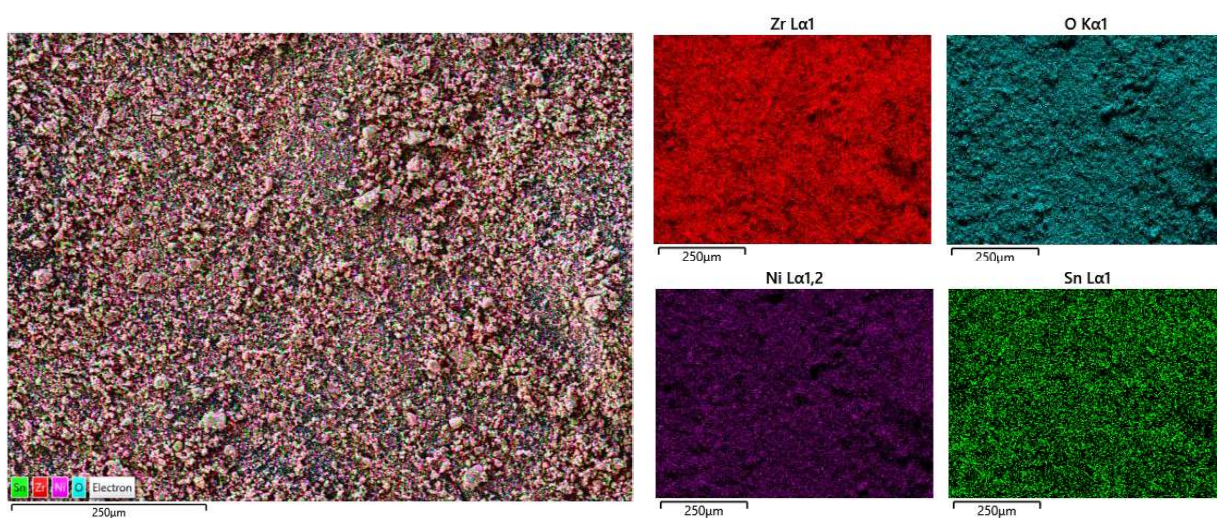


Figura 7.17. Mapeo elemental catalizador 5Ni1.7Sn/ $\text{ZrO}_2\text{-m}$.

- $5\text{Ni}_{3.4}\text{Sn}/\text{ZrO}_2\text{-m}$

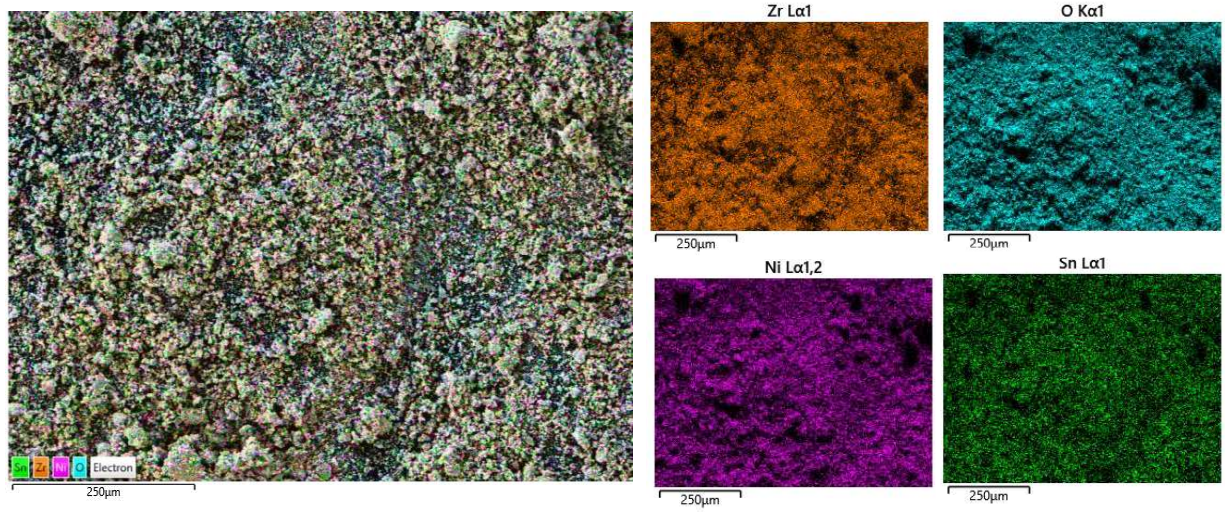


Figura 7.18. Mapeo elemental catalizador $5\text{Ni}_{3.4}\text{Sn}/\text{ZrO}_2\text{-m}$.

8.3.3.3. Catalizadores soportados en $\text{ZrO}_2\text{-t}$

- **5Ni1.7Sn/ZrO₂-t**

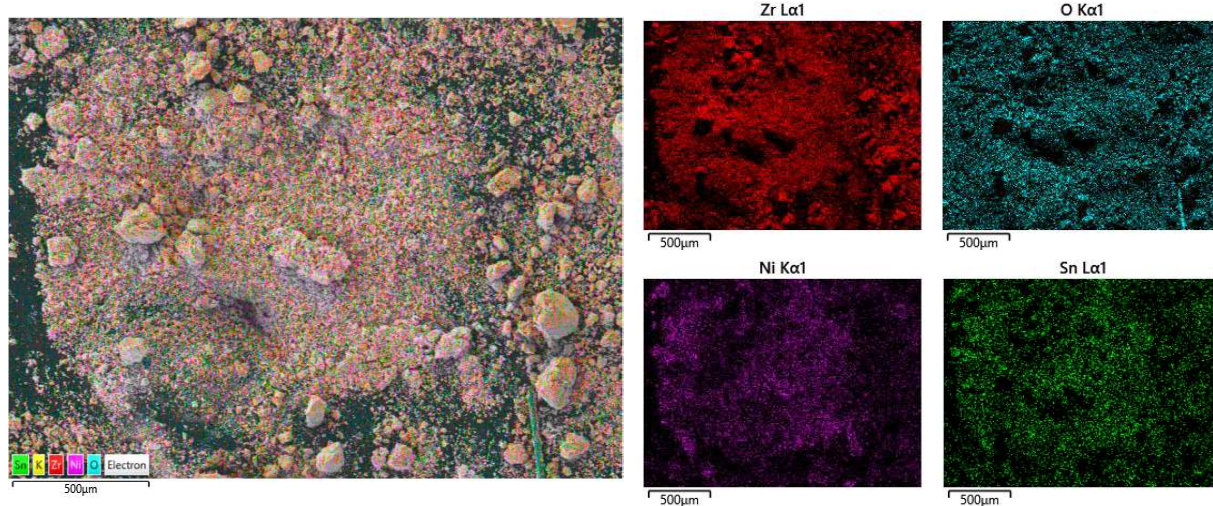


Figura 7.19. Mapeo elemental catalizador 5Ni1.7Sn/ZrO₂-t.

- **5Ni3.4Sn/ZrO₂-t**

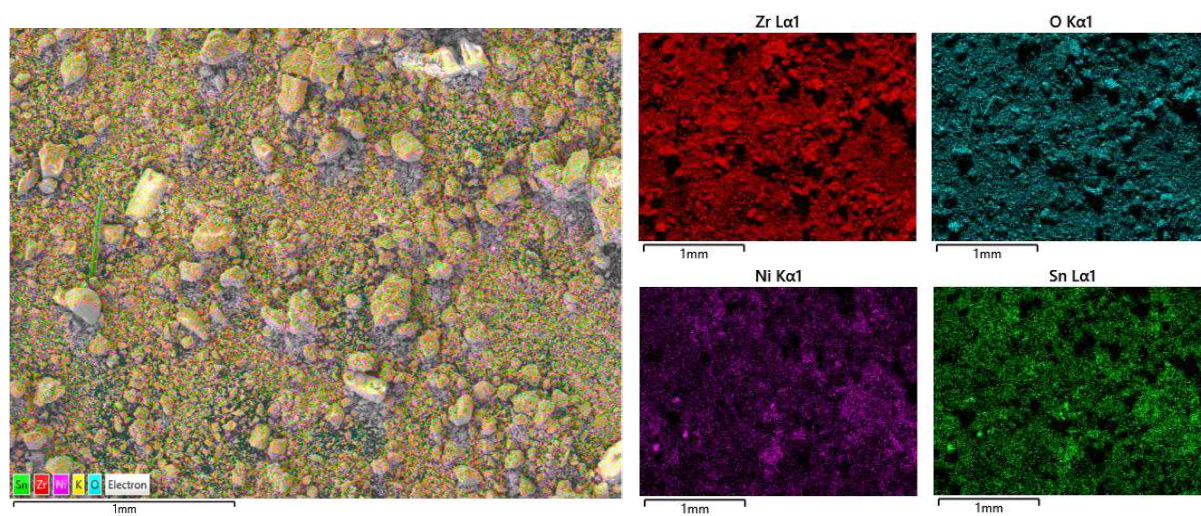


Figura 7.20. Mapeo elemental catalizador 5Ni3.4Sn/ZrO₂-t.

7.5 Resultados HR-TEM

7.5.1 Imágenes HR-TEM

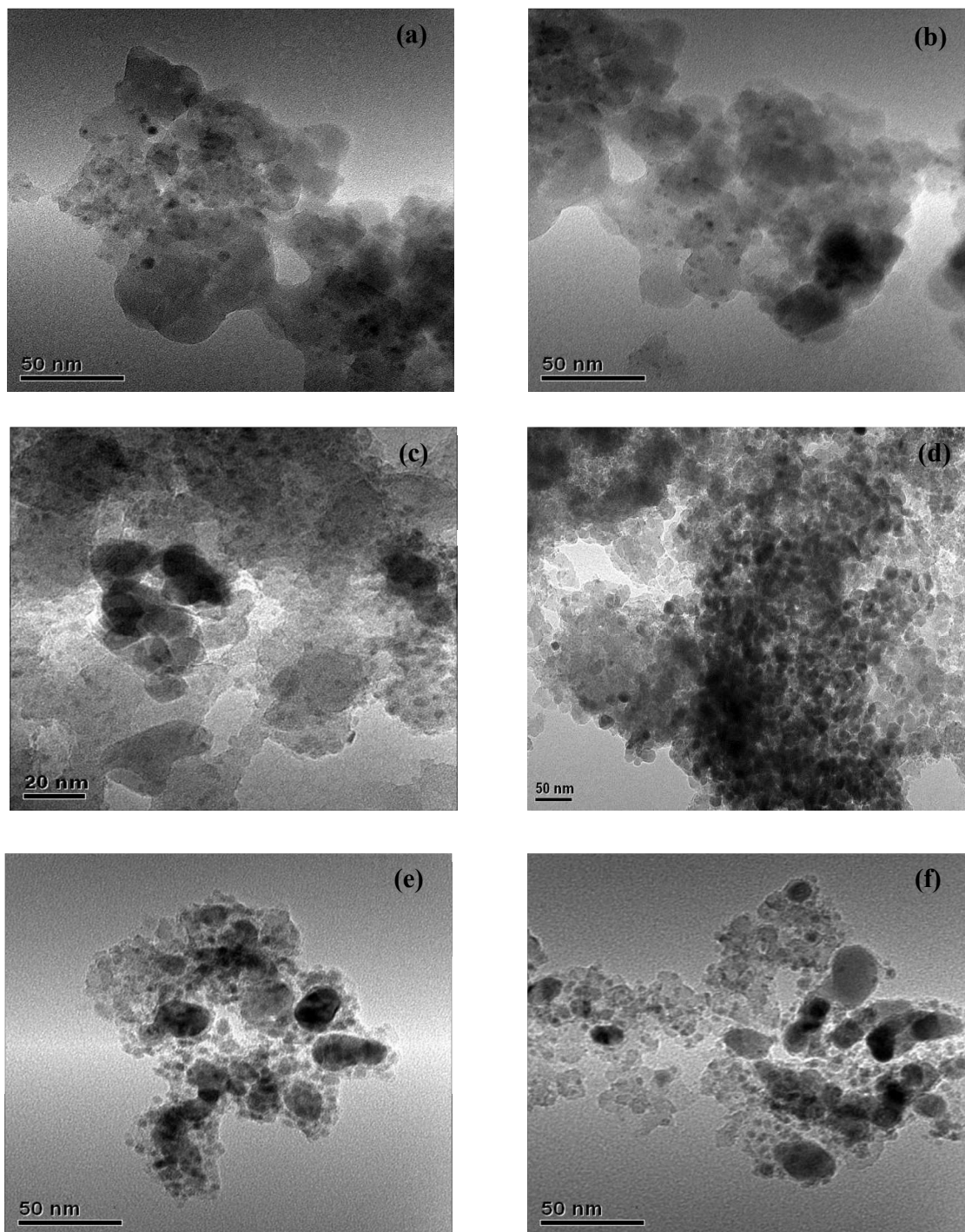


Figura 7.21. Imágenes HR-TEM de catalizadores soportados en SiO₂. (a) y (b) 5Ni/SiO₂, (c) y (d) 5Ni_{1.7}Sn/SiO₂, (e) y (f) 5Ni_{3.4}Sn/SiO₂.

7.5.2 Distribución de diámetro de partícula según imágenes HR-TEM

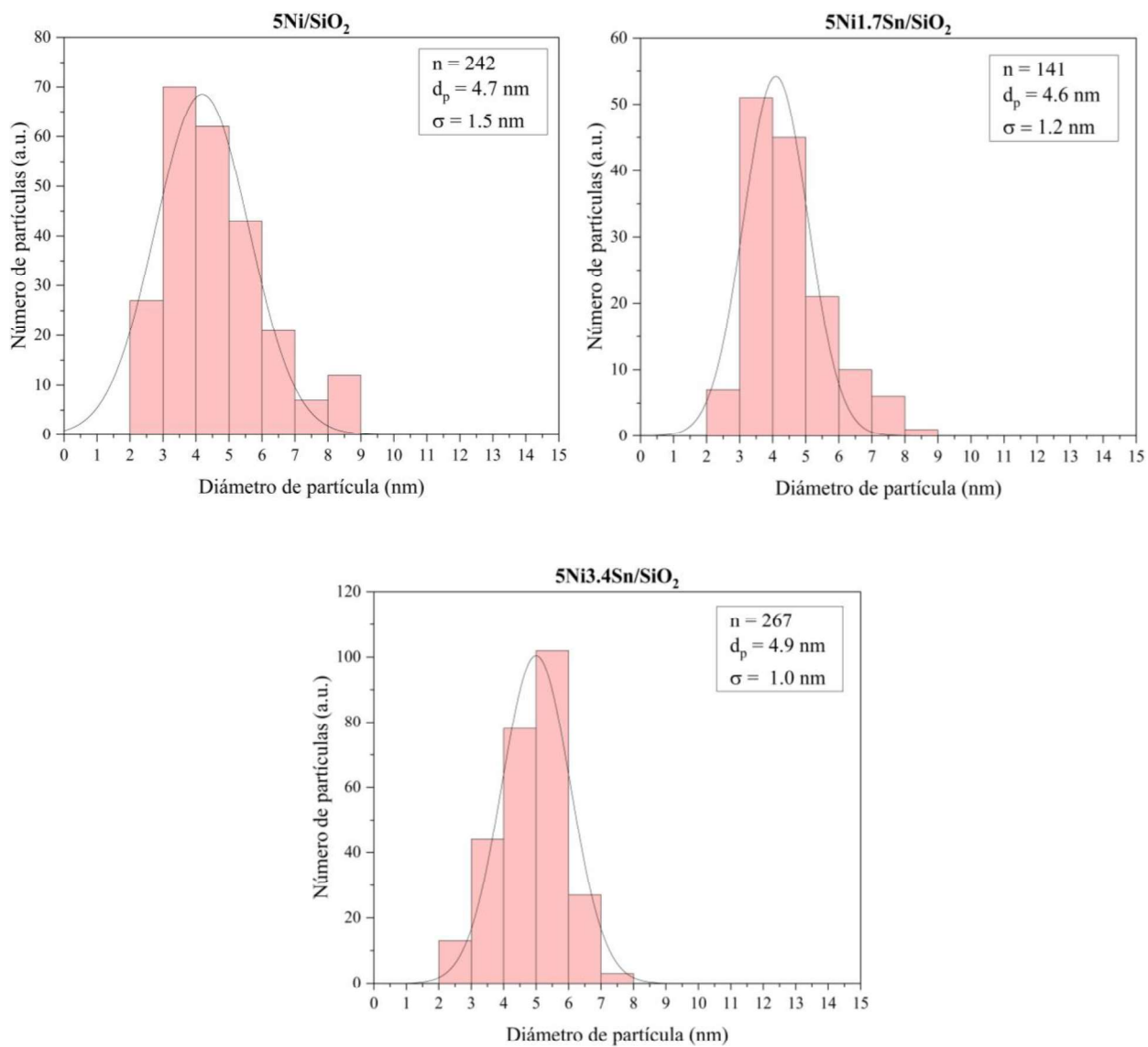


Figura 7.22. Histogramas de diámetro de partícula según imágenes HR-TEM de catalizadores soportados sobre SiO₂.

7.6 Datos y resultados de reacción

7.6.1 Factores de calibración compuestos cromatógrafo de gases

Los factores de calibración para convertir las áreas de los peaks entregados por el GC a una fracción volumétrica de la corriente de salida se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 7.6. Factores de calibración GC.

Compuesto	Detector	Factor de calibración
CH ₃ OH	FID	$6.1455 \cdot 10^{-5}$
CH ₄	FIDm	$1.9919 \cdot 10^{-5}$
CO	FIDm	$1.9919 \cdot 10^{-5}$
CO ₂	TCD	0.0173

Así, la concentración volumétrica de cada componente en el gas de salida se determina de la siguiente manera:

$$\% vol_i = Fc_i \cdot A_i \quad (7.7)$$

Donde “*i*” corresponde a cada componente, *Fc* al factor de calibración y *A* al área entregada desde el software *PeakSimple*.

7.6.2 Gráficos de estabilidad de reacción

En general, los catalizadores sintetizados tienen una buena estabilidad para todos los productos medidos, lo que, en general, se mejora aún más con la adición de Sn.

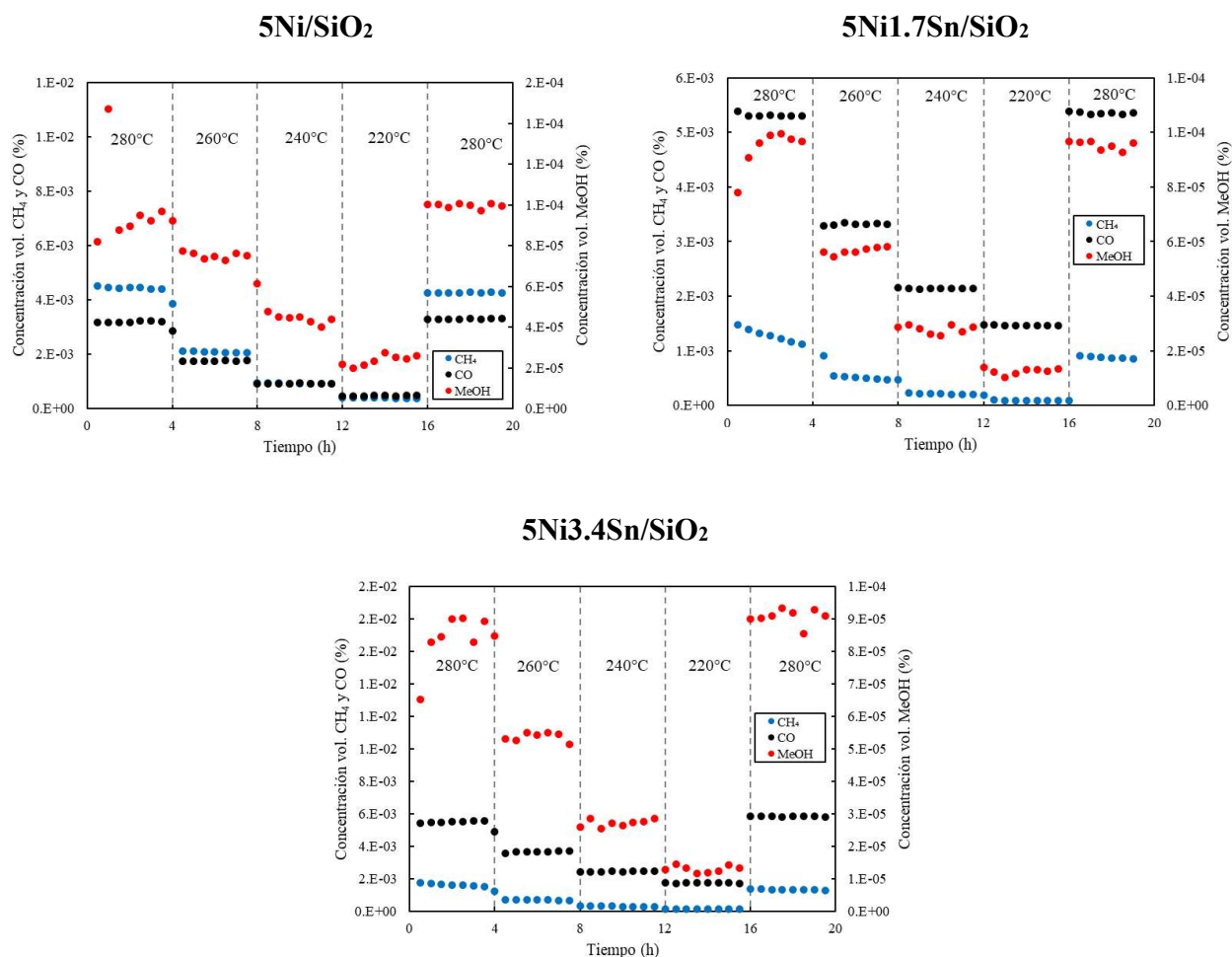


Figura 7.23. Gráfico de producción de MeOH , CH_4 y CO en función del tiempo en catalizadores soportados sobre SiO_2 en condiciones de reacción de 8 bar y $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 25% vol. CO_2 / 75% vol. H_2 . Masa de catalizadores utilizada igual a 200 mg para $5\text{Ni1.7Sn}/\text{SiO}_2$ y $5\text{Ni3.4Sn}/\text{SiO}_2$, y 20 mg para $5\text{Ni}/\text{SiO}_2$ (catalizador:arena de cuarzo = 1:13).

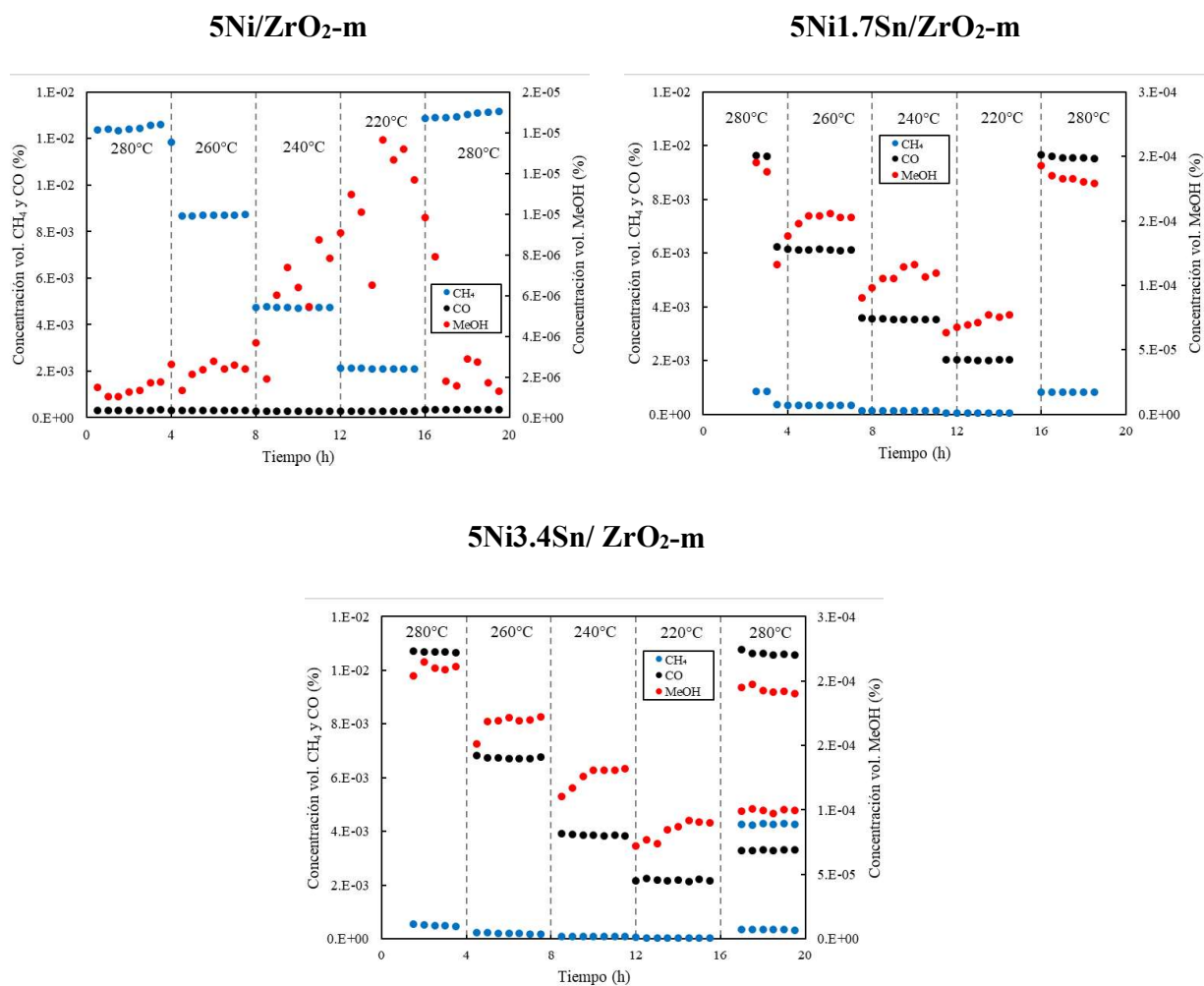


Figura 7.24. Gráfico de producción de MeOH, CH₄ y CO en función del tiempo en catalizadores soportados sobre ZrO₂-m en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min⁻¹, 25% vol. CO₂ / 75% vol. H₂. Masa de catalizadores utilizada igual a 200 mg para 5Ni1.7Sn/ZrO₂-m y 5Ni3.4Sn/ZrO₂-m, y 20 mg para 5Ni/ZrO₂-m (catalizador:arena de cuarzo = 1:13).

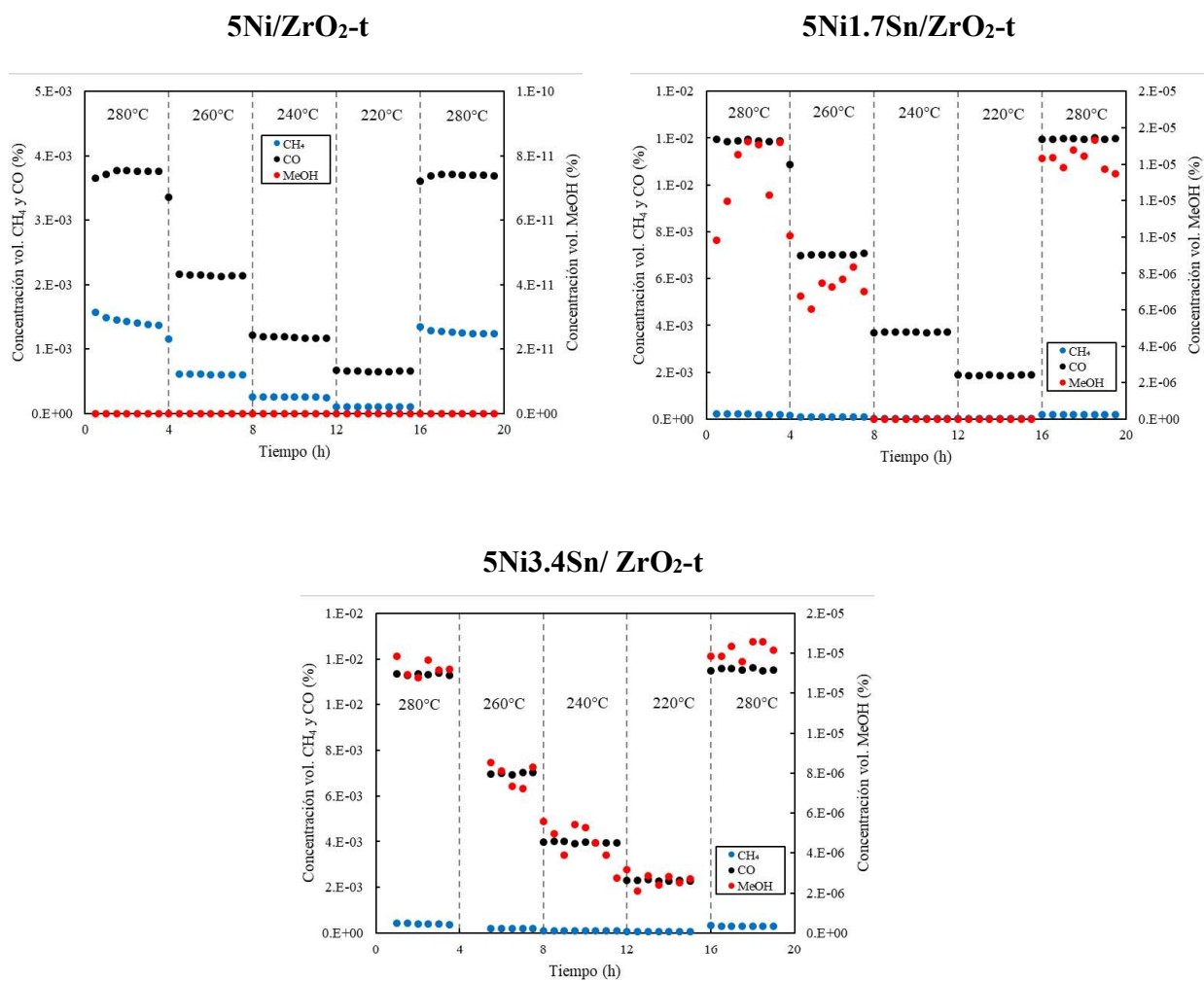


Figura 7.25. Gráfico de producción de MeOH, CH₄ y CO en función del tiempo en catalizadores soportados sobre ZrO₂-t en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min⁻¹, 25% vol. CO₂ / 75% vol. H₂. Masa de catalizadores utilizada igual a 200 mg para 5Ni1.7Sn/ZrO₂-t y 5Ni3.4Sn/ZrO₂-t, y 20 mg para 5Ni/ZrO₂-t (catalizador:arena de cuarzo = 1:13).

7.6.3 Parámetros cinéticos para cálculo de las constantes de equilibrio

Las constantes de equilibrio para cada una de las reacciones involucradas se determinaron considerando la siguiente relación:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln (K_{eq}) \quad (7.8)$$

La energía libre de Gibbs se puede obtener mediante la ecuación de Van't Hoff:

$$\frac{\partial \left(\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right)}{\partial T} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (7.9)$$

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta G^\circ - \Delta H^\circ}{RT^\circ} + \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T^\circ}^T \frac{\Delta C_p(T)}{R} dT + \int_{T^\circ}^T \frac{\Delta C_p(T)}{R} dT \quad (7.10)$$

Las entalpías estándar (ΔH°), calores específicos (ΔC_p), energía libre de Gibbs (ΔG) y energía libre de Gibbs estándar (ΔG°) se obtienen de datos y correlaciones extraídas de [17]. Las constantes de equilibrio calculadas de las reacciones a las temperaturas trabajadas se presentan a continuación:

Tabla 7.7. Constantes de equilibrio para las reacciones de hidrogenación de CO₂ a metanol y CH₄, y rWGS a temperaturas trabajadas en estudio cinético.

Temperatura (°C)	$K_{eq,MeOH}$	K_{eq,CH_4}	$K_{eq,CO}$
280	$1.08683 \cdot 10^{-5}$	$1.41 \cdot 10^6$	$1.80880 \cdot 10^{-2}$
260	$1.75350 \cdot 10^{-5}$	$5.92 \cdot 10^6$	$1.31244 \cdot 10^{-2}$
240	$2.91911 \cdot 10^{-5}$	$2.77 \cdot 10^7$	$9.27179 \cdot 10^{-3}$
220	$5.03103 \cdot 10^{-5}$	$1.45 \cdot 10^8$	$6.35655 \cdot 10^{-3}$

7.6.4 Tablas resumen resultados cinéticos

Tabla 7.8. Resultados cinéticos según temperatura para catalizadores soportados en SiO₂.

Catalizador	T (°C)	$X_{CO_2}^*$ (%)	S_{MeOH} (%)	S_{CH_4} (%)	r_{MeOH} ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	r_{CH_4} ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	r_{CO} ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
5Ni/SiO ₂	220	0.4	2.6	44.0	0.016	0.270	0.327
	240	0.9	2.4	48.8	0.032	0.633	0.633
	260	1.8	1.9	52.7	0.051	1.422	1.203
	280	3.5	1.3	55.5	0.069	2.908	2.281
5Ni1.7Sn/ SiO ₂	220	0.3	1.7	12.4	0.001	0.006	0.043
	240	0.7	1.8	13.6	0.002	0.014	0.089
	260	1.4	1.9	16.4	0.004	0.034	0.171
	280	2.5	1.7	15.8	0.007	0.060	0.311
5Ni3.4Sn/ SiO ₂	220	0.6	1.0	9.9	0.001	0.009	0.077
	240	1.0	1.3	13.4	0.002	0.020	0.126
	260	1.7	1.4	17.9	0.004	0.046	0.209
	280	3.0	1.4	19.6	0.006	0.090	0.361

* Para catalizador 5Ni/SiO₂ se utilizó 20 mg de catalizador (catalizador:arena de cuarzo = 1:13) y catalizadores con adición de Sn se utilizó 200 mg.

Tabla 7.9. Energías de activación aparente para catalizadores soportados en SiO₂.

Catalizador	E_{ap} (kJ·mol ⁻¹)		
	MeOH	CH ₄	CO
5Ni/SiO ₂	55.17	90.02	73.22
5Ni1.7Sn/SiO ₂	77.95	86.86	74.34
5Ni3.4Sn/SiO ₂	74.42	89.72	58.44

Tabla 7.10. Resultados cinéticos según temperatura para catalizadores soportados en ZrO₂-m.

Catalizador	T (°C)	$X_{CO_2}^*$ (%)	S_{MeOH} (%)	S_{CH_4} (%)	r_{MeOH} (μmol·g ⁻¹ ·s ⁻¹)	r_{CH_4} (μmol·g ⁻¹ ·s ⁻¹)	r_{CO} (μmol·g ⁻¹ ·s ⁻¹)
5Ni/ZrO ₂ -m	220	1.0	0.5	98.5	-	1.439	0.014
	240	2.1	0.1	99.3	-	3.230	0.020
	260	3.9	0.0	99.6	-	6.864	0.028
	280	5.8	0.0	99.6	-	14.572	0.061
5Ni1.7Sn/ ZrO ₂ -m	220	0.8	4.2	3.2	0.005	0.004	0.107
	240	1.5	3.2	3.9	0.007	0.009	0.212
	260	2.8	2.4	5.4	0.010	0.023	0.394
	280	4.6	1.8	8.0	0.013	0.057	0.644
5Ni3.4Sn/ ZrO ₂ -m	220	0.8	4.8	2.4	0.006	0.003	0.109
	240	1.6	3.6	2.4	0.009	0.006	0.226
	260	3.0	2.5	3.1	0.012	0.014	0.429
	280	4.8	1.8	3.1	0.014	0.023	0.713

* Para catalizador 5Ni/ZrO₂-m se utilizó 20 mg de catalizador (catalizador:arena de cuarzo = 1:13) y catalizadores con adición de Sn se utilizó 200 mg.

Tabla 7.11. Energías de activación aparente para catalizadores soportados en ZrO₂-m.

Catalizador	E _{ap} (kJ·mol ⁻¹)		
	MeOH	CH ₄	CO
5Ni/ZrO ₂ -m	-	68.98	53.48
5Ni1.7Sn/ZrO ₂ -m	33.21	81.70	71.15
5Ni3.4Sn/ZrO ₂ -m	36.87	104.16	68.10

Tabla 7.12. Resultados cinéticos según temperatura para catalizadores soportados en ZrO₂-t.

Catalizador	T (°C)	$X_{CO_2}^*$ (%)	S_{MeOH} (%)	S_{CH_4} (%)	r_{MeOH} ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	r_{CH_4} ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	r_{CO} ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
5Ni/ZrO ₂ -t	220	0.3	0.0	16.3	-	0.070	0.359
	240	0.6	0.0	19.4	-	0.174	0.719
	260	1.2	0.0	23.2	-	0.415	1.375
	280	2.2	0.0	26.1	-	0.864	2.442
5Ni1.7Sn/ ZrO ₂ -t	220	0.9	0.093	1.0	0.000	0.001	0.129
	240	1.7	0.093	1.1	0.000	0.003	0.257
	260	3.2	0.099	1.3	0.000	0.006	0.492
	280	5.5	0.111	1.4	0.001	0.013	0.863
5Ni3.4Sn/ ZrO ₂ -t	220	0.8	0.15	2.6	0.000	0.003	0.121
	240	1.6	0.13	2.6	0.000	0.006	0.237
	260	3.0	0.12	2.8	0.001	0.013	0.450
	280	5.1	0.12	2.6	0.001	0.021	0.786

* Para catalizador 5Ni/ZrO₂-t se utilizó 20 mg de catalizador (catalizador:arena de cuarzo = 1:13) y catalizadores con adición de Sn se utilizó 200 mg.

Tabla 7.13. Resultados cinéticos según temperatura para catalizadores soportados en ZrO₂-t.

Catalizador	E_{ap} (kJ·mol ⁻¹)		
	MeOH	CH ₄	CO
5Ni/ZrO ₂ -t	-	95.35	72.55
5Ni1.7Sn/ZrO ₂ -t	83.86	85.12	71.95
5Ni3.4Sn/ZrO ₂ -t	71.53	72.37	70.98

7.7 Limitaciones de transporte

Al momento de realizar un estudio cinético de un catalizador es importante realizar este estudio bajo condiciones de reacción que garanticen que los datos de velocidad son adquiridos bajo un régimen cinético [40].

7.7.1 Criterio de Weisz-Prater

Uno de los criterios que se utilizan para evaluar la influencia de la transferencia de materia en una reacción catalítica es el criterio de Weisz-Prater, el cual entrega un número adimensional que compara la velocidad de reacción con la velocidad de transferencia de materia bajo estado estacionario y condiciones isotérmicas. Si el valor del número de Weisz-Prater, N_{W-P} , es menor a 0.3, entonces las velocidades de todas las reacciones de orden 2 o inferior deberían tener limitaciones de transferencia de masa despreciables [40].

$$N_{W-P} = \frac{\Re R_p^2}{C_s D_{eff}} \leq 0.3 \quad (7.11)$$

Donde $\Re$ corresponde a la velocidad observada, R_p al radio de las partículas, C_s a la concentración del reactivo en la superficie de una partícula de catalizador y D_{eff} a la difusividad efectiva. En este caso, los catalizadores fueron tamizados para un tamaño de partícula entre 106 y 380 μm , por tanto, se considera el R_p para tamaño máximo de partícula.

Si se considera el CO_2 y se asume que la concentración *bulk* de CO_2 es igual a su concentración en la superficie, entonces:

$$C_s = \frac{P_{\text{CO}_2}}{RT} \quad (7.12)$$

Para este caso se considera el CO_2 y no el H_2 , puesto que este último tendrá una velocidad de difusión mayor que el CO_2 y, por tanto, un valor de N_{W-P} mayor.

Si se considera que el tamaño de los poros es mucho menor que el camino promedio libre en la fase gas, entonces la difusividad efectiva se puede asimilar a la difusividad de Knudsen (D_{Kn}). Así,

$$D_{eff} \cong D_{Kn} = \frac{\bar{v} d_p}{3} \quad (7.13)$$

d_p corresponde al diámetro de poros, el cual se considera igual al del soporte de cada catalizador. Los valores de d_p considerados son, para la sílice 4 nm [9], para zirconia monoclinica 11.28 nm [7] y para

zirconia tetragonal 3.02 nm (obtenido mediante adsorción-desorción de N₂). Por su parte, para $\bar{v}$ se tiene:

$$\bar{v} = 8 \frac{k_B T}{\pi MW} \quad (7.14)$$

Donde k_B corresponde a la constante de Boltzmann y MW al peso molecular del CO₂.

Los valores de N_{W-P} para cada uno de los catalizadores se presentan en la siguiente tabla, donde se puede observar que todos son menores a 0.3.

Tabla 7.14. Número de Weisz-Prater para cada uno de los catalizadores a las distintas temperaturas de trabajo en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min⁻¹, 25% vol. CO₂ / 75% vol. H₂.

Catalizador	N _{W-P}			
	220 °C	240 °C	260 °C	280 °C
5Ni/SiO ₂	0.0018	0.0039	0.0082	0.0163
5Ni1.7Sn/SiO ₂	0.0001	0.0003	0.0006	0.0012
5Ni3.4Sn/SiO ₂	0.0003	0.0004	0.0008	0.0014
5Ni/ZrO ₂ -m	0.0056	0.0127	0.0275	0.0595
5Ni1.7Sn/ZrO ₂ -m	0.0004	0.0009	0.0017	0.0029
5Ni3.4Sn/ZrO ₂ -m	0.0005	0.0009	0.0018	0.0030
5Ni/ZrO ₂ -t	0.0066	0.0140	0.0287	0.0539
5Ni1.7Sn/ZrO ₂ -t	0.0020	0.0041	0.0080	0.0143
5Ni3.4Sn/ZrO ₂ -t	0.0019	0.0038	0.0074	0.0132

7.7.2 Criterio de Mears

Para verificar las limitaciones por transferencia de calor Mears propone que la temperatura *bulk* del fluido (T) será virtualmente la misma que la temperatura en la superficie externa del pellet (T_s) cuando [41]:

$$MR = \left| \frac{-\Delta H_{Rx} \Re R_p E_{ap}}{h T^2 R} \right| < 0.15 \quad (7.15)$$

Donde ΔH_{Rx} es la entalpía de reacción, $\Re$ la velocidad de reacción observada, R_p el radio de las partículas, E_{ap} la energía aparente de activación, R la constante de los gases ideales, T la temperatura ($T = T_s$) y h el coeficiente de transferencia de calor entre el gas y el pellet. Este último se puede determinar mediante el número de Nusselt (Nu) según:

$$h = \frac{Nu \cdot k}{d_p} \quad (7.16)$$

Con k siendo la conductividad térmica del gas y d_p el diámetro de las partículas (tamizado). A su vez, para Nu se tiene la siguiente correlación:

$$Nu = 2 + 0.6 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3} \quad (7.17)$$

Con Re siendo el número de Reynolds y Pr el número de Prandtl. Para Re se tiene:

$$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d_p}{\mu} \quad (7.18)$$

Donde ρ corresponde a la densidad, u a la velocidad y μ a la viscosidad del fluido. Para la velocidad del gas se tiene:

$$u = \frac{F_{rx}}{A_t \cdot \phi} \quad (7.19)$$

Siendo F_{rx} el flujo volumétrico de gas a las condiciones de reacción, A_t al área transversal del lecho y ϕ a la porosidad del lecho. Para A_t se tiene un valor de 0.44 cm^2 correspondiente al área transversal del reactor utilizado y, para la porosidad se considera un valor de 0.9 para los catalizadores soportados en SiO_2 y 0.35 para los soportados en ZrO_2 [7]. Por su parte, los valores de la densidad, viscosidad, conductividad térmica y el número de Prandtl del gas a las condiciones de reacción se obtuvieron de la simulación de esta corriente en el software *Aspen Plus*.

Los valores de MR para cada uno de los catalizadores se presentan en la siguiente tabla, donde se puede observar que todos son menores a 0.15.

Tabla 7.15. Número de Mears para cada uno de los catalizadores a las distintas temperaturas de trabajo en condiciones de reacción de 8 bar y 20 mL·min⁻¹, 25% vol. CO₂ / 75% vol. H₂.

Catalizador	MR			
	220 °C	240 °C	260 °C	280 °C
5Ni/SiO ₂	0.0020	0.0038	0.0070	0.0124
5Ni1.7Sn/SiO ₂	0.0002	0.0003	0.0005	0.0009
5Ni3.4Sn/SiO ₂	0.0003	0.0004	0.0007	0.0011
5Ni/ZrO ₂ -m	0.0091	0.0182	0.0346	0.0662
5Ni1.7Sn/ZrO ₂ -m	0.0009	0.0015	0.0025	0.0038
5Ni3.4Sn/ZrO ₂ -m	0.0011	0.0020	0.0034	0.0051
5Ni/ZrO ₂ -t	0.0040	0.0074	0.0134	0.0222
5Ni1.7Sn/ZrO ₂ -t	0.0011	0.0019	0.0033	0.0053
5Ni3.4Sn/ZrO ₂ -t	0.0009	0.0015	0.0026	0.0041

8 Resumen FI

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN-FACULTAD DE INGENIERÍA RESUMEN DE MEMORIA DE TÍTULO

Departamento	: Ingeniería Química
Carrera	: Ingeniería Civil Química
Nombre del memorista	: Matías Alejandro Marín Verdugo
Título de la memoria	: Estudio de Catalizadores basados en Compuestos de Ni para la Hidrogenación de CO ₂
Fecha de presentación oral	: Septiembre de 2025
Profesor guía	: Dr. Alejandro Karelovic Burotto
Profesor revisor	: Dr. Romel Jiménez Concepción
Concepto	:
Calificación	:

Resumen

Entre las alternativas más prometedoras para la reducción de emisiones de CO₂ destaca la hidrogenación de CO₂ a metanol para la cual a nivel de laboratorio se han estudiado diversos metales, como, Cu, Pt y Pd. Así, en comparación con estos catalizadores, el uso de Ni con promotores dispersos sobre el soporte para la reacción de hidrogenación es una de las formas más eficientes debido a su amplia disponibilidad y bajo coste.

Este trabajo estudió el efecto de la adición de Sn en la hidrogenación de CO₂ alterando sólo el porcentaje másico de Sn desde cero hasta 3.4 mediante el método de reducción química húmeda sobre; (i) catalizadores Ni/SiO₂; (ii) catalizadores Ni/ZrO₂-monoclínica (m); (iii) catalizadores Ni/ZrO₂-tetragonal (t). Adiciones de Sn de 1.7 wt.% y 3.4 wt.% sobre catalizadores Ni/SiO₂ promueven la rWGS, sin embargo, existe una disminución en la velocidad de formación de CO con respecto al catalizador base, lo cual se atribuye a la disminución de sitios activos debido a la formación de compuestos intermetálicos Ni-Sn. Por otro lado, adiciones de Sn de 1.7 wt.% y 3.4 wt.% sobre catalizadores Ni/ZrO₂-m induciría un cambio en el mecanismo de reacción inhibiendo la formación de CH₄, promoviendo la rWGS e induciendo la producción de metanol con una selectividad máxima hacia este producto de ca. 5.0 %, una tasa de formación de ca. 0.014 μmol·g⁻¹·s⁻¹ y una energía aparente de activación de ca. 33 kJ·mol⁻¹.