



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

**ESTUDIO DE CATALIZADORES SOPORTADOS EN CIRCONIA PARA LA
REACCIÓN DE METANACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO**

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE
MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA, MENCIÓN QUÍMICA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO

JAVIER ANDRÉS CARRILLO DELCORTO

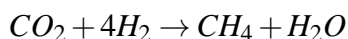
PROFESOR GUÍA:
FRANCISCO GRACIA CAROCA

COMISIÓN:
FELIPE DÍAZ ALVARADO
HUMBERTO PALZA CORDERO
ROMEL JIMÉNEZ CONCEPCIÓN

MAYO 2013

Resumen

En la actualidad la matriz energética se encuentra dominada por combustibles fósiles, generando problemas en diversos ámbitos. Uno de estos es el efecto negativo que conlleva el uso de energías en base a carbono sobre el medioambiente, principalmente por la emisión de gases de efecto invernadero (GEI) que alteran fuerte y prolongadamente las propiedades de la atmósfera. Siendo el CO₂ uno de los GEI más importantes se hace necesario buscar alternativas para mitigar sus emisiones, y es en este contexto que la reacción de metanación es atractiva.



El presente trabajo se enfoca en la preparación y estudio de catalizadores de níquel y cobalto, soportados en circonia con distintas estructuras cristalinas para evaluar su actividad en la producción de metano a partir de dióxido de carbono. Esta reacción provee una vía termodinámicamente favorable para la transformación del CO₂ en un carrier energético de amplio uso, haciendo posible dar un segundo ciclo de vida a un gas abundante en la atmósfera, de bajo costo en sus fuentes y que mayormente se trata como desecho.

Se sintetizaron catalizadores de Ni, Co y Rh con variadas cargas de metal y en 3 soportes diferentes (SiO₂, m-ZrO₂ y t-ZrO₂), utilizando como parámetro la densidad superficial de metal d_s (átomos de metal por nm² de soporte). Se realizaron diferentes ensayos en los catalizadores para evaluar sus propiedades y actividad catalítica en la reacción, los que incluyen difracción de rayos X, reducción a temperatura programada y pruebas de actividad para obtener las curvas de conversión de CO₂ y selectividad hacia CH₄ en función de la temperatura. Adicionalmente se realizaron pruebas en condiciones de reactor diferencial para obtener las velocidades específicas de consumo de CO₂ a variadas temperaturas, calculando finalmente las frecuencias de recambio de CO₂ (TOF, *Turnover Frequencies*).

En las condiciones estudiadas, los resultados muestran que la actividad catalítica en función de la fase activa sigue el siguiente orden: Rh >> Ni > Co, consistente con la información reportada en literatura. Los catalizadores de Ni, a pesar de tener una actividad menor que aquellos de Rh, pueden resultar comparables a aquellos de metales nobles en condiciones experimentales ligeramente distintas. El uso de circonia como soporte, en cualquiera de sus fases, mejoró sustantivamente la actividad de los catalizadores, aunque se observaron diferencias en pruebas realizadas con bajo tiempo de contacto, donde la fase monoclinica parece ser más activa en la reacción.

Se concluye que los catalizadores de Ni y Co soportados en circonia son activos en la reacción de metanación de CO₂, permitiendo la transformación del gas a temperaturas moderadas. Si bien los catalizadores de Rh resultaron ser los más activos en las condiciones utilizadas, los catalizadores Ni/m-ZrO₂ son una alternativa interesante debido a su buena actividad y menor costo.

Dedicatoria

A mis papás, Luis y Gabriela, por todo el apoyo que me han dado a través de los años.

A mi hermana Constanza, que a pesar de todas las peleas quiero como a nadie.

A mi abuela Lupe, que nunca ha dejado de tener fe en mi.

Y a ti Franco, por ser mi compañero y la persona en que siempre confío.

Agradecimientos

A toda la gente del Laboratorio de Catálisis de la Universidad de Chile, ya que sin su ayuda no podría haber logrado terminar esta tesis. Gracias a Francisco Díaz y Sergio Quinteros, a quienes recurrí cada vez que tuve problemas. Gracias también a Daniela Salinas y Sichem Guerrero por responder mis dudas, y a Felipe Díaz con quien pude discutir dentro y fuera del laboratorio, y que me ayudó a reflexionar profundamente en torno a lo que quiero hacer en el futuro.

También aprovecho de agradecerle a los funcionarios de la Facultad por toda la ayuda que me han entregado. Particularmente a Gina Madariaga, Irene Román, Erika Jorquera, Juan Carlos Cortés y Marcos Licanqueo.

A mis profesores de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, sobre todo a aquellos que se preocuparon de enseñar más que lo indicado en los libros. En especial a Francisco Gracia, por la paciencia, los consejos y la buena disposición que siempre tuvo para ayudarme a solucionar los problemas que enfrenté.

A mis amigos, dentro y fuera de la Facultad. No habría sido lo mismo sin ustedes, y ciertamente hubiera sido menos divertido. Gracias Jorge, Daniela, Pilar, Pancho, Diego, Rodrigo y Camila por todo el tiempo que pasamos juntos estudiando, riendo y conversando. Victoria, Nicole y Camilo, estoy infinitamente agradecido de haberlos conocido. Y Cony, gracias por ser una de las pocas constantes en mi vida. Siempre serás mi mejor amiga.

Finalmente quisiera agradecer al profesor Romel Jiménez, Sergei Alejandro, Alejandro Karelovic y las personas del Laboratorio de Carbonos y Catálisis de la Universidad de Concepción, por toda la ayuda que me entregaron durante mi estadía en Concepción.

Tabla de Contenido

Tabla de Contenido	V
Índice de figuras	VII
Índice de tablas	VIII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Marco Teórico	2
1.1.1. Cambio Climático	2
1.1.2. Mitigación de Emisiones	5
1.2. Metanación de Dióxido de Carbono	7
1.2.1. Sistemas catalíticos	9
1.2.2. Mecanismos de Reacción	14
1.3. Hipótesis y Objetivos	17
1.3.1. Hipótesis	17
1.3.2. Objetivo general	17
1.3.3. Objetivos específicos	17
2. TRABAJO EXPERIMENTAL	19
2.1. Preparación de los catalizadores	19
2.1.1. Soportes	19
2.1.2. Catalizadores	19
2.2. Caracterización de los catalizadores	21
2.2.1. Difracción de rayos X	21
2.2.2. Distribución de tamaño de poro y área superficial BET	21
2.2.3. Medidas de dispersión por quimisorción	22
2.2.4. Reducción por temperatura programada	23
2.3. Pruebas de actividad	23
2.4. Pruebas cinéticas	24
3. RESULTADOS EXPERIMENTALES	25
3.1. Caracterización de los catalizadores	25
3.1.1. Difracción de rayos X	25
3.1.2. Distribución de tamaño de poro y área superficial BET	27
3.1.3. Medidas de dispersión por quimisorción	28
3.1.4. Reducción por temperatura programada	29
3.2. Pruebas de actividad	34
3.3. Pruebas Cinéticas	41

4. DISCUSIONES	44
4.1. Caracterización de los catalizadores	44
4.1.1. Reducción por temperatura programada	44
4.1.2. Determinación de la dispersión	46
4.2. Actividad catalítica	46
4.2.1. Serie A	46
4.2.2. Serie B	47
4.3. Pruebas cinéticas	49
4.4. Trabajo futuro	50
5. CONCLUSIONES	52
Referencias	54
Apéndices	59
A. CATALIZADORES UTILIZADOS	60
A.1. Serie A	60
A.2. Serie B	61
B. CONSUMOS DE HIDRÓGENO DURANTE TPR	62
C. MEDIDAS DE DISPERSIÓN A PARTIR DE PATRONES DRX	64
D. CÁLCULO DE FRECUENCIAS DE RECAMBIO (TOF)	66
E. EQUILIBRIO TERMODINÁMICO	68
E.1. Cálculo de la conversión de equilibrio	69

Índice de figuras

1.1.	Producción energética mundial, período 1971-2009.	1
1.2.	Aumento en el nivel del mar causado por el derretimiento de glaciares montañosos y sub-polares.	3
1.3.	Impactos esperados al año 2050 asociados al cambio climático en Latinoamérica.	4
1.4.	Esquema de tecnologías para CCS.	5
1.5.	Mercado global de CO ₂ , año 2010.	6
1.6.	Vías de transformación del CO ₂	7
1.7.	Esquema de reciclaje global de CO ₂	9
1.8.	Diagrama del sistema de <i>barrel sputtering</i> hexagonal.	11
1.9.	Mecanismo de reacción de CO ₂ sobre un catalizador de Ru/TiO ₂	15
1.10.	Mecanismo bifuncional de metanación sobre un catalizador de Pd-MgO/SiO ₂	16
2.1.	Rampa de temperatura usada para la calcinación de los soportes de ZrO ₂ y los catalizadores.	20
3.1.	Patrones de difracción de catalizadores de Ni sobre los distintos soportes.	26
3.2.	Patrones de difracción de catalizadores de Ni, Co y Rh sobre t-ZrO ₂	26
3.3.	Área BET, diámetro y volumen de poros de catalizadores preparados (serie B).	28
3.4.	TPR de catalizadores de Ni, Co y Rh soportados en SiO ₂ (Serie A).	31
3.5.	TPR de catalizadores de Ni, Co y Rh soportados en m-ZrO ₂ (Serie A).	31
3.6.	TPR de catalizadores de Ni, Co y Rh soportados en t-ZrO ₂ (Serie A).	31
3.7.	Consumo específico de H ₂ y grado de reducción alcanzado durante las TPR de catalizadores de la serie A.	32
3.8.	TPR de catalizadores de Ni y Rh soportados en m-ZrO ₂ (Serie B).	33
3.9.	TPR de catalizadores de Ni y Rh soportados en t-ZrO ₂ (Serie B).	33
3.10.	Consumo específico de H ₂ y grado de reducción alcanzado durante las TPR de catalizadores de la serie B.	34
3.11.	Conversión de CO ₂ y selectividad hacia CH ₄ para catalizadores de la serie A.	37
3.12.	Conversión de CO ₂ y selectividad hacia CH ₄ para catalizadores de la serie B).	39
3.13.	Comparación de actividad catalítica para catalizadores de la serie B.	40
3.14.	Conversión de CO ₂ y selectividad hacia CH ₄ para Ni(5)/m-ZrO ₂	40
3.15.	Comparación de TOF en catalizadores soportados en m-ZrO ₂	43
3.16.	Comparación de TOF en catalizadores de Ni soportados en m-ZrO ₂ y t-ZrO ₂	43
E.1.	Rendimientos de reactantes y productos en condiciones de equilibrio para la reacción de metanación.	70

Índice de tablas

1.1. Lista de Gases de Efecto Invernadero	3
3.1. Dispersión de catalizadores determinada a partir de patrones de difracción DRX.	27
3.2. Área BET, diámetro y volumen de poros de catalizadores preparados (serie B).	27
3.3. Dispersión de catalizadores determinada por quimisorción de H ₂ (serie B).	28
3.4. <i>Turnover frequencies</i> de consumo de CO ₂ para el catalizador Rh(1)/m-ZrO ₂	41
3.5. <i>Turnover frequencies</i> de consumo de CO ₂ para el catalizador Ni(3)/m-ZrO ₂	41
3.6. <i>Turnover frequencies</i> de consumo de CO ₂ para el catalizador Ni(1)/t-ZrO ₂	41
A.1. Serie A de catalizadores.	60
A.2. Serie B de catalizadores.	61
B.1. Consumos específicos y grados de reducción alcanzados durante experimentos de TPR.	63
C.1. Tamaños de cristal a partir de patrones de difracción, estimados mediante la ecuación de Scherrer.	64
C.2. Parámetros utilizados para el cálculo de la dispersión en catalizadores.	65
D.1. Velocidades de reacción medias para el catalizador Rh(1)/m-ZrO ₂	67
D.2. Velocidades de reacción medias para el catalizador Ni(3)/m-ZrO ₂	67
D.3. Velocidades de reacción medias para el catalizador Ni(1)/t-ZrO ₂	67
E.1. Constante de equilibrio para la reacción de metanación de CO ₂ , para temperaturas usadas durante los experimentos cinéticos.	69
E.2. Conversión de equilibrio de CO ₂ en función de la temperatura.	69

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

La demanda energética mundial necesaria para sostener el desarrollo económico y social está en crecimiento. Las sociedades requieren servicios energéticos para satisfacer sus necesidades básicas y operar sus procesos productivos, y se espera que la demanda por energía aumente en aproximadamente un 30% para el período 2012-2035. Desde aproximadamente el año 1850, el uso global de combustibles fósiles se ha incrementado hasta dominar la matriz energética, conllevando un incremento sostenido en las emisiones de dióxido de carbono (CO₂). Aún así, se estima que la demanda de petróleo, gas y carbón seguirá en crecimiento (aunque con una baja en el aporte a la matriz global, desde un 81% a un 75% en el período 2012-2035 [1]).

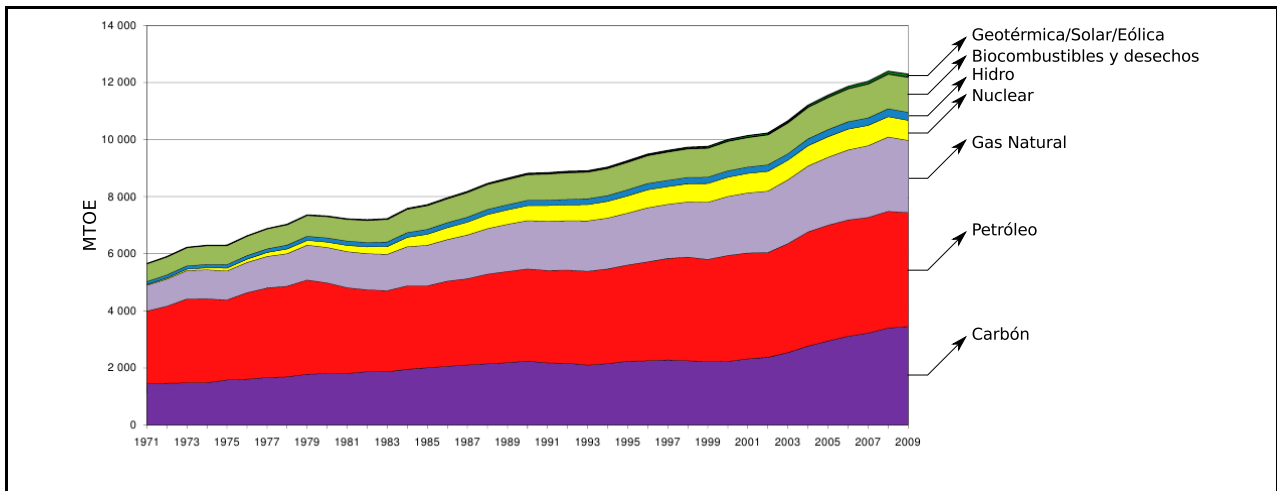


Figura 1.1: Producción energética mundial (en millones de toneladas de petróleo equivalente), período 1971-2009 [2].

El CO₂ es un gas de efecto invernadero (GEI) y, según el Cuarto Informe de Evaluación elaborado por el Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (*Intergovernmental Panel on Climate Change*, IPCC), la mayor parte de los aumentos en la temperatura global promedio observados desde mediados del siglo XX han sido probablemente causados por los incrementos observados en las concentraciones antropogénicas de GEI [3]. En base a lo anterior se ha vuelto importante buscar nuevas formas de reducir y mitigar las emisiones de CO₂. Dentro de las alternativas exploradas surgen dos ideas principales: la primera involucra la captura del gas en sus fuentes emisoras con un posterior almacenamiento del mismo en reservorios geológicos, mientras que la segunda sugiere la transformación mediante medios químicos del CO₂.

El CO₂ es una especie con gran potencial como materia prima debido a su abundancia y funcionalidad. Es posible utilizarlo en diversos procesos como reactivo, fluido de trabajo, solvente u otro. Actualmente la utilización de este gas se limita a unos pocos procesos industriales por lo que su transformación química a combustibles es interesante como una alternativa renovable a sus contrapartes fósiles. La metanación de CO₂ se perfila como una opción atractiva de reciclaje, pues involucra la transformación del gas en un carrier energético ampliamente usado en la actualidad: metano (CH₄). En este contexto se busca estudiar sistemas catalíticos de níquel y cobalto con buen comportamiento para la reacción de metanación de CO₂.

1.1. Marco Teórico

1.1.1. Cambio Climático

El cambio climático hace referencia a cambios en el estado del clima que pueden ser identificados (por ejemplo, mediante métodos estadísticos) por cambios en la media o variabilidad de sus propiedades, y que persisten por periodos prolongados. Estos cambios pueden ser debidos a procesos naturales internos o fuerzas externas, o por cambios antropogénicos persistentes en la composición de la atmósfera o uso de la tierra. La Convención Marco sobre el Cambio Climático de las Naciones Unidas (*United Nations Framework Convention on Climate Change*, UNFCCC) hace distinción entre los cambios climáticos atribuidos a la actividad humana que altera la composición atmosférica y la variabilidad climática que se atribuye a causas naturales [4].

Desde tiempos pre-industriales la actividad humana ha causado un marcado aumento en las concentraciones atmosféricas de los GEI de mayor duración: CO₂, CH₄, óxido nitroso (N₂O), perfluorocarbonos (PFC), hidrofluorocarbonos (HFC), hexafluoruro de azufre (SF₆) y sustancias agotadoras de ozono (*Ozone Depleting Substance*, ODS); siendo la principal causa de estas emisiones el consumo de combustibles fósiles. Las concentraciones atmosféricas de CO₂ han crecido casi 100 ppm por sobre sus niveles pre-industriales, alcanzando 379 ppm el año 2005, y 390 ppm hacia fines del 2010 [3, 5]. La Tabla 1.1 entrega información sobre el incremento en concentraciones y el potencial de efecto invernadero (*Global Warming Potential*, GWP¹) de distintos GEI.

Actualmente se prevé una serie de impactos en diversos sistemas, sectores y regiones si no se mitiga el cambio climático o se mejoran las capacidades adaptativas por medio de políticas ambientales (ver Figura 1.3). Dentro de los más importantes están [4]:

- Impactos sobre los sistemas de agua fresca debido a incrementos proyectados en la temperatura, tasa de evaporación, variabilidad de precipitaciones, etc.
- Impactos sobre ecosistemas que no serán capaces de adaptarse naturalmente a una serie de cambios en el clima, perturbaciones asociadas (inundaciones, sequías, incendios forestales, etc.) y otros factores gatillantes (cambio en el uso del suelo, contaminación, sobreexplotación, etc.).
- Impactos sobre territorios costeros producto de la acidificación del océano y el incremento del nivel del mar (ver Figura 1.2). Este último efecto posee una inercia sustancial y es seguro que continuará incluso después de una estabilización del clima.

¹Los GWP son un índice simplificado que se usa para estimar los potenciales impactos futuros de las emisiones de distintos gases en los sistemas climáticos. Los potenciales están formulados en base a un gas de referencia, el CO₂.

Especie Química	Fórmula	Abundancia [ppt]		Tiempo de Vida [años]	Índice GWP 100 años
		1998	1750		
Dióxido de Carbono	CO ₂ (ppm)	367	280	varía	1
Metano	CH ₄ (ppb)	1745	700	8.4/12	23
Óxido Nitroso	N ₂ O (ppb)	314	270	120/114	296
Perfluorometano	CF ₄	80	40	>50000	5700
Perfluoroetano	C ₂ F ₆	3	0.0	10000	11900
Hexafluoruro de azufre	SF ₆	3.0	0.0	3200	22200
HFC-23	CHF ₃	14	0.0	260	12000
HFC-134a	CF ₃ CH ₂ F	7.5	0.0	13.8	1300
HFC-152a	CH ₃ CHF ₂	0.5	0.0	1.40	120

Tabla 1.1: Gases de Efecto Invernadero: Abundancia, tiempos de vida e índices de potencial de calentamiento global (GWP) en un horizonte de 100 años. Todas las concentraciones están en ppt (10^{-12}) a menos que se indique otra unidad en la misma línea (ppb= 10^{-9} , ppm= 10^{-6}) [6].

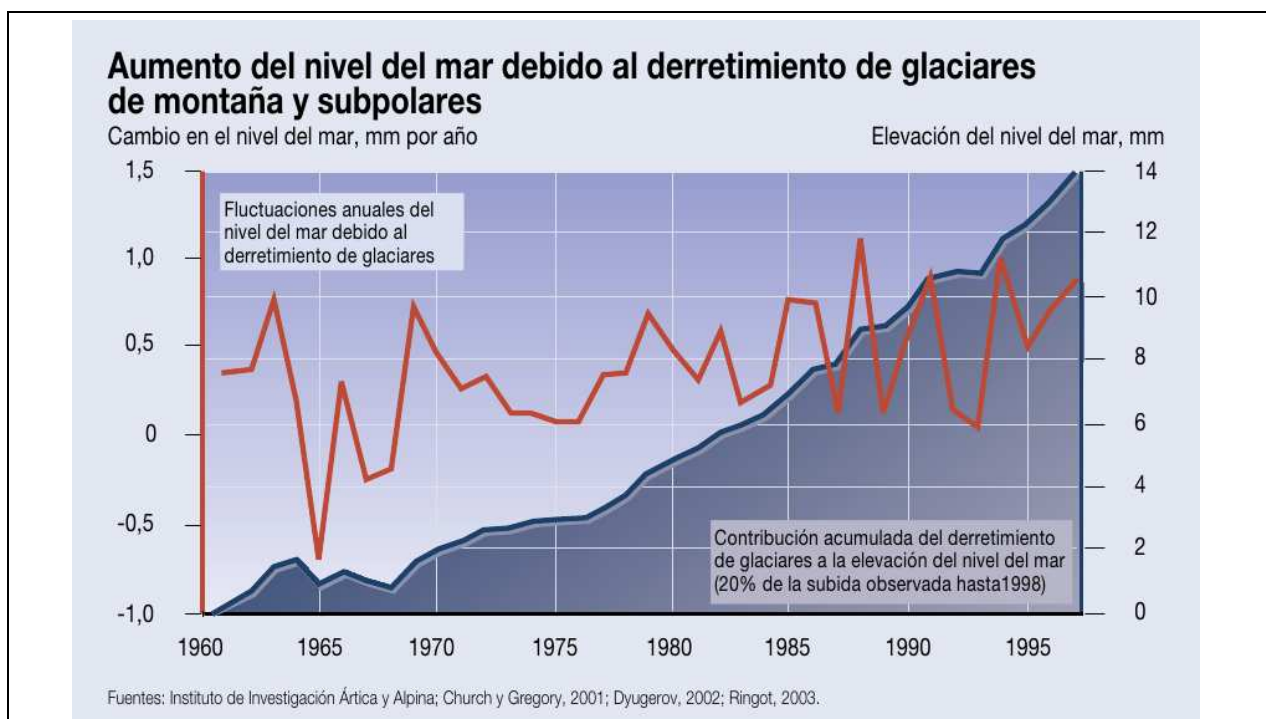


Figura 1.2: Aumento en el nivel del mar causado por el derretimiento de glaciares montañosos y subpolares [7].



Figura 1.3: Impactos esperados al año 2050 asociados al cambio climático en Latinoamérica [7].

El año 1992 una serie de países formó la UNFCCC con el fin de considerar qué acciones podrían realizarse en forma conjunta para limitar los incrementos globales de temperatura y el resultante cambio climático, con todos los impactos que este conlleva. En 1997 estos países adoptaron el llamado Protocolo de Kyoto para vincular legalmente a los mismos y cumplir objetivos de reducción de emisiones, que en conjunto buscan una disminución del 5 % con respecto a los niveles de 1990 para el período 2008-2012 [8, 9].

1.1.2. Mitigación de Emisiones

Como se mencionó previamente, existen principalmente dos alternativas para lograr reducir la cantidad de CO₂ que es liberado a la atmósfera a causa de la actividad humana. Primero tenemos el almacenamiento directo del gas desde sus fuentes en reservorios geológicos apropiados, acción conocida como “secuestro de CO₂” o CCS por sus siglas en inglés (*Carbon Capture & Storage*). Estos depósitos son diversos en su naturaleza y consisten mayoritariamente en depósitos de gas y petróleo agotados, vetas no explotables de carbón y formaciones salinas profundas (ver Figura 1.4). Las tecnologías de CCS requieren la captura eficiente del CO₂ generado por la quema de combustibles o procesos industriales, y su transporte por medio de líneas de gas o barcos hacia los reservorios. Este tipo de manejo de emisiones ha sido implementado desde hace muchos años pero en una escala relativamente pequeña; a nivel mundial sólo hay un pequeño número de instalaciones funcionando con CCS a nivel industrial (captura de > 1 Mt CO₂ por año), y ninguna de estas corresponde a una central de producción de energía eléctrica a gran escala [10]. Actualmente la gran limitante del CCS son los altos costos de captura, transporte y almacenamiento, y la disponibilidad geográfica de depósitos apropiados para el gas.

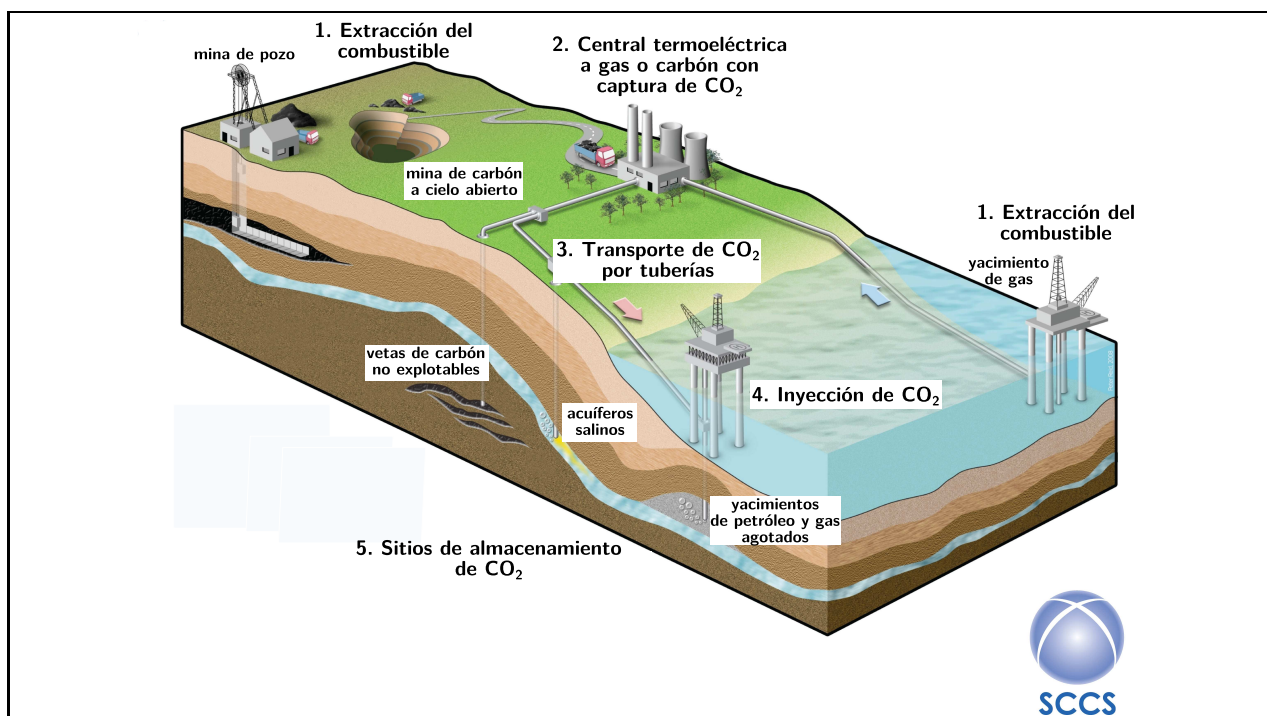


Figura 1.4: Esquema de tecnologías para CCS. Se aprecia el transporte del CO₂ desde sus fuentes hacia depósitos geológicos [11].

Una segunda manera de mitigar las emisiones de CO₂ antropogénico es por medio del reciclaje químico, que consiste en la utilización del gas como reactivo para transformar el mismo en productos con valor comercial. La demanda mundial actual de CO₂ como reactivo es de aproximadamente 80 Mt anuales, donde la gran mayoría (50 Mt anuales) se utiliza en la recuperación mejorada de petróleo. El resto de los usos son mayoritariamente para las industrias de alimentos y bebidas carbonatadas, aunque destacan otros como la producción de policarbonatos y urea (ver Figura 1.5). Para satisfacer esta demanda el CO₂ es suplido a partir de fuentes naturales o como un subproducto de diversos procesos industriales (producción de etanol y amoníaco; procesamiento de gas natural). Incluso si se piensa en la posibilidad de reemplazar el uso de las reservas naturales por CO₂ antropogénico, considerando grandes fuentes de captura (como centrales generadoras de energía que produzcan más de 0.1 Mt por año de CO₂) y de bajo costo, se estima un excedente teórico de unos 2500 Mt por año de CO₂ [12].

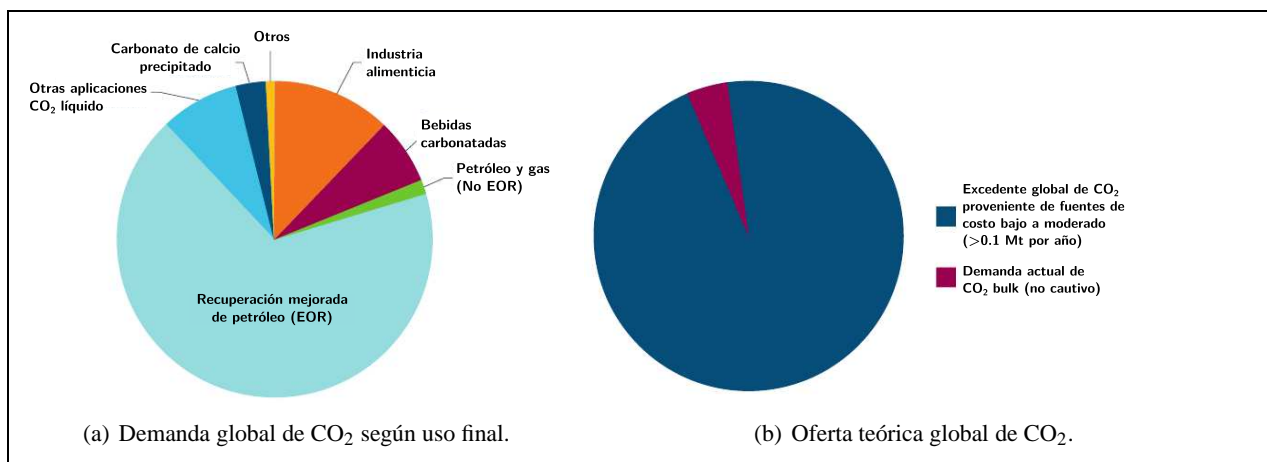


Figura 1.5: Mercado global de CO₂, año 2010 [12].

En el último tiempo ha existido gran interés en buscar usos alternativos considerando la abundancia y relativo bajo costo del CO₂ antropogénico cuando se capta directamente en sus fuentes fijas. Por lo mismo, resulta particularmente interesante la posible transformación de CO₂ a combustibles como dimetil éter (DME), metanol (MeOH) o CH₄ (ver Figura 1.6); pues podría resultar en una alternativa conveniente a la producción de metanol o gas de síntesis por vías convencionales de baja eficiencia. Además la reutilización del CO₂ como fuente de carbono para químicos y combustibles podría conducir a una disminución en el consumo de recursos fósiles sin aumentar la concentración de CO₂ en la atmósfera [13].

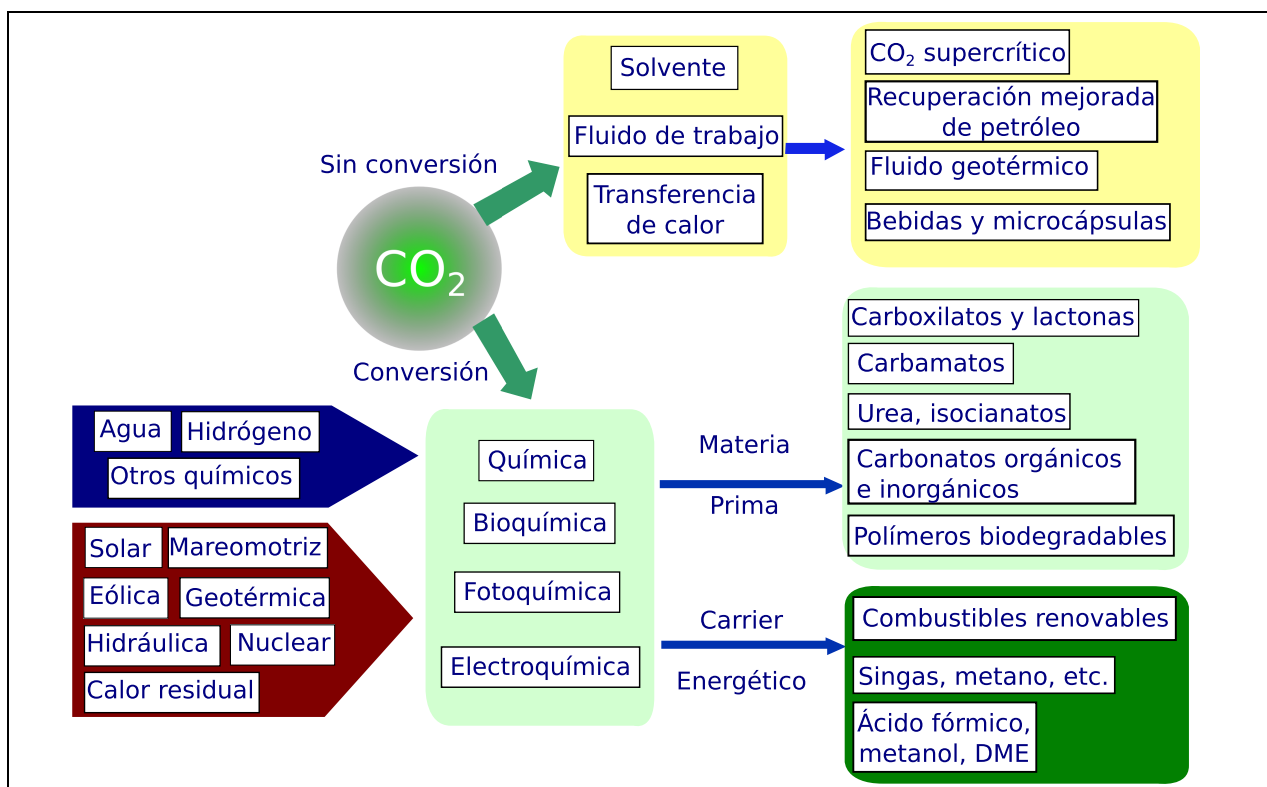
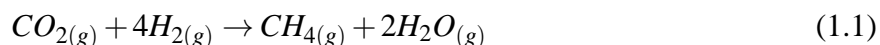


Figura 1.6: Vías de transformación del CO₂ [14].

1.2. Metanación de Dióxido de Carbono

La metanación de CO₂ es una de las reacciones más favorables desde el punto de vista de la termodinámica, pues ocurre más rápido que otras reacciones que forman hidrocarburos o alcoholes, y procede a presión atmosférica y temperaturas medianamente bajas. Esta hidrogenación catalítica se conoce como reacción de Sabatier [13]:



En general, la transformación de CO₂ en otros productos presenta una serie de problemas debido a la gran estabilidad de la molécula. Los dos términos de la energía libre de Gibbs (ΔG)² presentan desventajas al momento de convertir el CO₂ [15, 16]:

- Los enlaces C=O son muy estables y, por lo tanto, debe suministrarse una gran cantidad de energía (en forma de calor) para permitir su disociación. Por ejemplo para la reacción $\text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$ se tiene que la variación de entalpía es $\Delta H_{298K} = 293 \text{ kJ/mol}$.
- Al ser el CO₂ una molécula muy pequeña, el término de entropía de ΔG tampoco es favorable.
- Con estas consideraciones acerca de la reactividad del CO₂ se estima que a unos 2000°C no más del 2% del CO_{2(g)} se transforma en CO(g) y O_{2(g)}, y que $\Delta G_{573K} = 256 \text{ kJ/mol}$.

A pesar de estas limitaciones termodinámicas en la transformación de CO₂, ésta se vuelve mucho más fácil cuando se hace reaccionar con especies de mayor energía libre de Gibbs. Considerando entonces la reacción de Sabatier, se obtiene que $\Delta H_{298K} = -252.9 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta G_{298K} = -130.8 \text{ kJ/mol}$.

²Recordando que $dG = dH - TdS$.

La reacción de CO_2 con H_2 , por lo tanto, es espontánea y exotérmica. El problema en la reacción de metanación radica en que la reducción desde un átomo de carbono completamente oxidado a CH_4 es un proceso que involucra 8 electrones y por lo mismo cuenta con fuertes limitaciones cinéticas, volviendo necesaria la utilización de un catalizador adecuado que permita alcanzar selectividades y velocidades de reacción aceptables [13].

Cuando se considera el uso de H_2 para el reciclaje químico de CO_2 , se deben tener en cuenta algunos aspectos críticos. En primer lugar, el H_2 es una especie abundante, con una producción anual total de unas 65 millones de toneladas al año [17], aunque casi todo es del tipo “cautivo”, i.e. para uso interno del productor. La mayor parte del H_2 del mundo proviene de fuentes fósiles sin CCS (siendo el método principal de producción el reformado con vapor de agua de gas natural) y por tanto contribuye a aumentar la concentración atmosférica de CO_2 . Un último problema deriva del costo de producción, almacenamiento y transporte del H_2 , que supera en magnitud al de otros combustibles como petróleo o gasolina (y que crece aún más al usar CCS). En base a esto se hace imperativo realizar la reacción de metanación usando H_2 generado desde fuentes renovables, con un menor costo y que evite la generación de nuevas emisiones de CO_2 .

Una alternativa interesante es aquella propuesta por Hashimoto et al. [18] que considera el uso de foto-electrólisis para generar el H_2 necesario para la conversión de CO_2 en CH_4 . En particular plantea la combustión de CH_4 para la generación de energía eléctrica, la captura y transporte del CO_2 generado hacia plantas de producción de H_2 a partir de energía solar, donde puede transformarse nuevamente en CH_4 por medio de la reacción de metanación, volviendo al ciclo al re-combustionarse para volver a generar electricidad (ver Figura 1.7). Si se asegura que durante este proceso no se generan emisiones secundarias (e.g. derivadas del transporte o servicios energéticos) es factible obtener un ciclo con cero emisiones netas de CO_2 a la atmósfera. Es necesario indicar que otras fuentes de energía renovable podrían ser usadas para producir el H_2 electrolítico necesario (eólica, fotovoltaica, mareomotriz, etc.), siendo preferible una generación descentralizada y una matriz variada de energía. También debe considerarse la utilización de H_2 producido por otras vías, como podría ser el uso de biomasa (cuyo crecimiento captura CO_2 desde la atmósfera) para la producción de etanol, que posteriormente pueda ser reformado en H_2 .

Considerando los aspectos anteriormente planteados se hace imperativo el uso de catalizadores adecuados capaces de promover la reacción, aumentando la velocidad a la que esta ocurre, mejorando la selectividad hacia CH_4 y disminuyendo los requerimientos energéticos de la transformación del CO_2 .

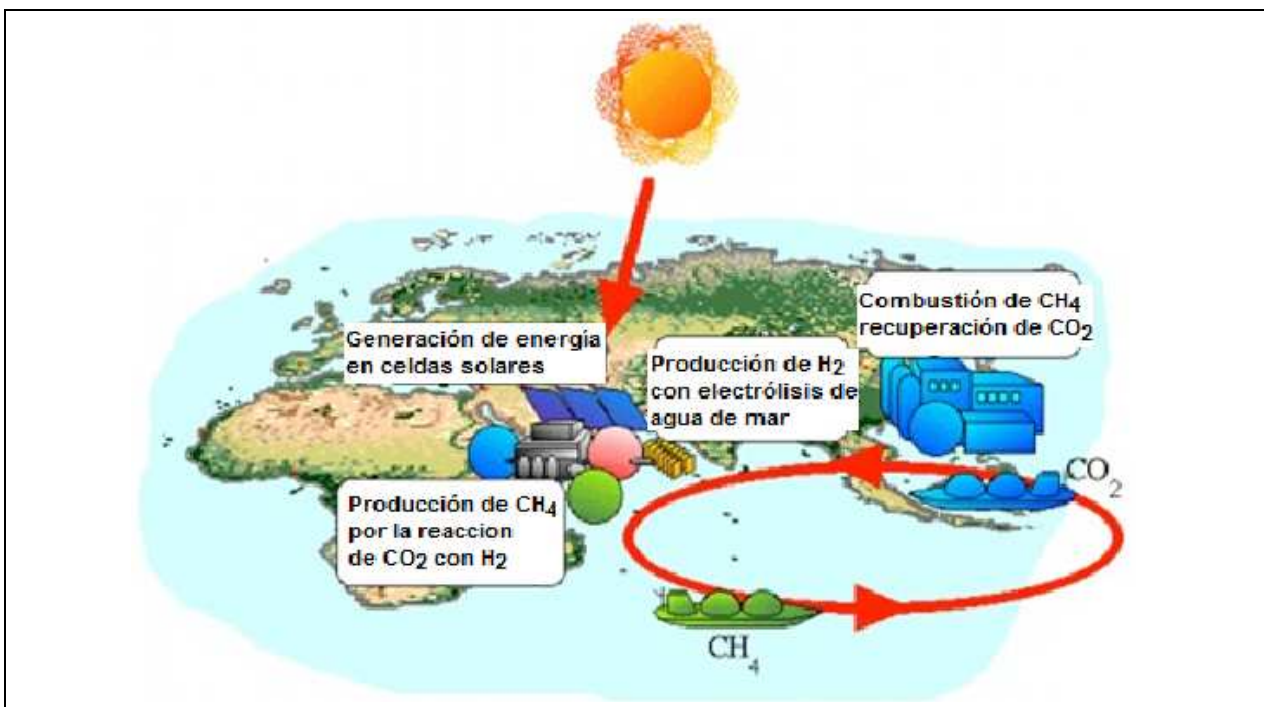


Figura 1.7: Esquema de reciclaje global de CO₂ propuesto por Hashimoto et al. [18]. La energía solar se usa para generar H₂ foto-electrolítico que se hace reaccionar con el CO₂ capturado en plantas de combustión de CH₄, reciclando el gas y dándole un nuevo ciclo de vida.

1.2.1. Sistemas catalíticos

Diversos sistemas han sido utilizados para llevar a cabo la reacción, donde los más importantes consisten en catalizadores heterogéneos que utilizan metales de los grupos 8-10 sobre algún soporte oxidado (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, etc.). Sin embargo, los catalizadores en base a Ni siguen siendo los más estudiados pues presentan una buena actividad catalítica y estabilidad, además de tener un costo menor a otras alternativas como son el Rh o Pt.

Catalizadores de Ni

La utilización de Ni como fase activa conlleva a la producción de catalizadores activos y estables, aunque lo anterior está sujeto a la naturaleza del soporte usado, pues las interacciones metal-soporte juegan un rol crucial en el comportamiento catalítico final.

Du et al. estudiaron la reacción de metanación sobre catalizadores de MCM-41 con 1-3% Ni incorporado en su estructura interna. En el trabajo se utilizó un GHSV (*Gas Hourly Space Velocity*) de 5760 l/kg·h y presión atmosférica, obteniéndose una conversión de CO₂ del 5.6%, un 96% de selectividad hacia CH₄ y una producción de 91.4 g/kg(cat)·h, para una carga del 3% en peso de Ni y una temperatura de 300°C. Posteriormente aumentando la temperatura a 400°C se logró incrementar la producción a 633 g/kg(cat)·h sin causar una baja en la selectividad. Estos catalizadores presentan una actividad superior a los de Ni/SiO₂ y son comparables a catalizadores de Ru/SiO₂ [19].

Catalizadores de Ni soportados en ZrO₂ con distinto contenido de fase tetragonal fueron preparados por Yamasaki et al. a partir de aleaciones de Ni-Zr sometidas a un tratamiento de oxidación-

reducción. Encontraron que un incremento en la carga metálica de Ni conlleva a un aumento de la fase tetragonal en los catalizadores y a una mejora en la actividad catalítica en la reacción de metanación. Usando quimisorción de H_2 para determinar el número de átomos superficiales de Ni, se determinó que los catalizadores soportados en ZrO_2 tetragonal exhibieron una mayor frecuencia de recambio (TOF, *Turnover Frequency*) que cuando se usó ZrO_2 monoclinica (5.43 y 0.76 s^{-1} a 200°C respectivamente) [20].

Estudiando el efecto de la ZrO_2 como promotor, Cai et al. prepararon catalizadores al 12% peso en Ni sobre $ZrO_2-Al_2O_3$. Estos mostraron una mejor actividad catalítica y estabilidad que cuando se usó $Ni/\gamma-Al_2O_3$, pues la ZrO_2 fue dispersada eficientemente sobre la superficie de la $\gamma-Al_2O_3$ inhibiendo la formación de aluminato de níquel, causando una mejor dispersión de Ni y una reducción más fácil del NiO [21].

Perkas et al. probaron catalizadores de Ni/ZrO_2 dopados con Ce y Sm, obteniendo los mejores resultados con una carga 30% molar de Ni que maximizó el tamaño y volumen de poros, con un TOF de 1.5 s^{-1} a 300°C (dispersión a partir de HR TEM). Esto se atribuye a la mayor área superficial a causa de la naturaleza mesoporosa del soporte, que contribuye a una mejor dispersión de Ni al insertar el metal en los poros, y al dopaje con tierras raras. También se determinó que la actividad catalítica puede mejorarse aun más si se realiza un pretratamiento redox [22]. En una investigación similar, Ocampo et al. estudiaron catalizadores de $Ni/Ce_{0.72}Zr_{0.28}O_2$ preparados por sol-gel con hasta un 15% en peso de Ni. Cuando se usó un 10% de Ni se obtuvo un catalizador de excelente actividad (conversión del 75.9% y selectividad hacia CH_4 del 99.1% a 350°C) y estabilidad, operando en condiciones de reacción por 150 h. El Ce le confiere al catalizador una alta capacidad de almacenamiento de oxígeno, lo que en conjunto con la habilidad de dispersar eficientemente el Ni son responsables de su buen comportamiento [23].

La metanación de CO_2 en Ni/La_2O_3 con un 10% de Ni fue estudiada por Song et al. debido a que La_2O_3 , al igual que CeO_2 , hace posible una mayor dispersión del Ni y mejora las propiedades redox del catalizador. Se obtuvo una producción de $3000\text{ g/kg(cat)}\cdot\text{h}$ a 350°C con un GHSV de 30000 h^{-1} , 1.5 MPa de presión y una relación H_2/CO_2 estequiométrica. Adicionalmente la selectividad fue de un 100% para todas las conversiones obtenidas. Se presume que el CO_2 se activa en el soporte de La_2O_3 gracias a la presencia de vacancias de oxígeno, mientras que la adsorción y disociación del H_2 ocurre en los sitios activos generados por la interacción entre Ni y La [24].

Catalizadores de metales nobles

Los catalizadores de Ru, a diferencia de los de Ni, son muy estables y no se desactivan fácilmente a bajas temperaturas. Kowalczyk et al. prepararon y probaron una serie de catalizadores de Ru sobre distintos soportes para la metanación en una corriente rica en H_2 con una baja concentración de CO_2 (1000-10000 ppm). Entre los soportes considerados se encuentran: carbón grafitizado, MgO , Al_2O_3 y una espinela Mg-Al. La actividad de los catalizadores depende del soporte utilizado y la dispersión del metal; en general la velocidad de reacción crece mientras mas baja sea la dispersión de Ru, sugiriendo que átomos planares contiguos de Ru tienen un rol importante. Cuando hay una alta dispersión de Ru la actividad de los catalizadores evaluada según sus TOF (para temperaturas entre $220-240^\circ\text{C}$, y obteniendo dispersiones mediante quimisorción de O_2 y CO) es: $Ru/Al_2O_3 > Ru/MgAl_2O_4 > Ru/MgO > Ru/C$. El sistema catalítico más activo preparado por el grupo de Kowalczyk resultó ser un sistema altamente cargado de Ru/Al_2O_3 , con un 15% en peso de Ru y una TOF de $20 - 34 \cdot 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ a $220 - 240^\circ\text{C}$, el cual fue mucho más activo que un catalizador comercial de Ni (de carga similar y testeado en idénticas condiciones) [25].

Un catalizador altamente disperso de Ru sobre TiO_2 (0.8% en peso) fue preparado por *polygonal barrel sputtering*, técnica que consiste en la deposición uniforme de una capa de metal por el bombardeo de iones a baja presión [26,27], logrando una TOF de $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ y un rendimiento de CH_4 del 100% a 160°C (tamaños de partícula estimados por TEM). El sistema resultó mucho más activo que uno preparado por impregnación húmeda y se destaca el hecho de que la reacción puede llevarse a cabo a temperaturas tan bajas como 27°C , con una velocidad de $0.04 \mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{g}(\text{cat})$ [28].

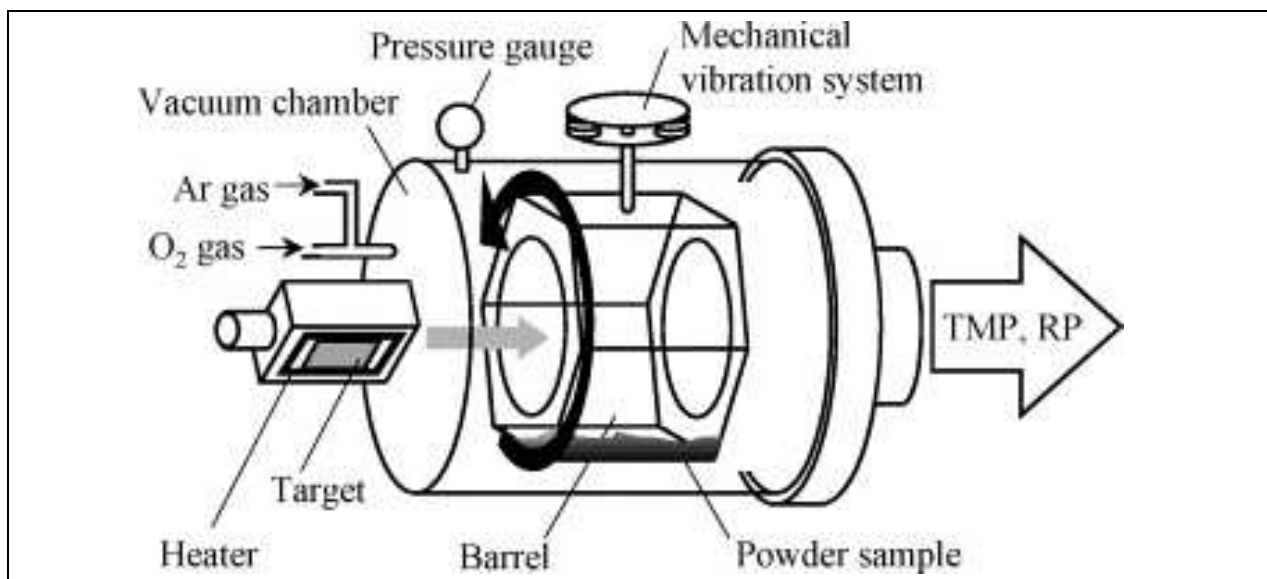
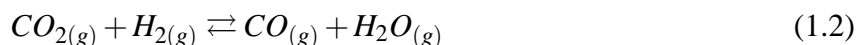


Figura 1.8: Diagrama del sistema de *barrel sputtering* hexagonal [27].

Jiménez et al. soportaron Ru (0.5% en peso) sobre nanofibras de carbono y testearon los catalizadores en un rango de temperaturas de $200\text{-}500^\circ\text{C}$ para la metanación de CO , CO_2 y sus mezclas. En el caso de la metanación de CO_2 , la naturaleza de las nanofibras no influyó en el desempeño de los catalizadores y se destaca el hecho de que en las condiciones de operación usadas no fue detectado CO , especie ampliamente sugerida como intermediario de reacción y que también se forma por la reacción *water-gas shift* (WGS) inversa [29]:



Esto podría indicar que el soporte inhibe la reacción anterior, minimizando la formación del CO y evitando el consumo de reactivos en reacciones paralelas no deseadas, en el rango de temperaturas estudiadas. Finalmente, el comportamiento de CeO_2 dopada con distintos metales de los grupo 8-10 fue estudiado por Sharma et al., encontrando que el dopaje con Ru presenta la mejor actividad. El catalizador $\text{Ce}_{0.96}\text{Ru}_{0.04}\text{O}_2$, con una carga de Ru muy baja, presentó una conversión de CO_2 del 55% y selectividad hacia CH_4 del 99% a 450°C . El dopaje permitió una reducción más fácil y a menor temperatura que en el caso con CeO_2 pura [30].

El Rh también es un buen metal para usar en la reacción de metanación. Jacquemin et al. lograron llevar a cabo la reacción de metanación a presión atmosférica y a una temperatura de 25°C un catalizador de $\text{Rh}(1\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, obteniendo una conversión de CO_2 del 17% y selectividad hacia CH_4 de 100% [16]. Posteriormente, se realizó la reacción sobre el mismo tipo de catalizadores entre $50\text{-}150^\circ\text{C}$ a 2 bar de presión estudiando el tipo de especies sobre la superficie por DRIFTS y proponiendo un mecanismo de adsorción disociativa de CO_2 [15]. En ambos trabajos la presencia de CO_2 oxida y desactiva el catalizador, pero la adición de una pequeña cantidad de O_2 mejora su

desempeño. Además se determinó que la presencia de CO inhibe la reacción del CO₂. De forma más reciente Karelovic y Ruiz estudiaron el efecto del tamaño de partícula en el desempeño de los catalizadores Rh/ γ -Al₂O₃ (1-5% peso de Rh) en la metanación de CO₂ a baja temperatura, encontrando que la actividad catalítica es directamente proporcional al tamaño de las partículas metálicas y sugiriendo que la disociación de CO juega un rol fundamental en el mecanismo de reacción [31]. Finalmente Swalus et al. realizaron pruebas con lechos mezclados de Rh(1%)/ γ -Al₂O₃ y Ni(1%)/carbón activado encontrando una efecto sinérgico entre los catalizadores, donde el H₂ es disociado sobre el Ni y por *spillover* reacciona con el CO₂ adsorbido sobre la superficie del catalizador de Rh [32].

Panagiotopoulou et al. estudiaron la influencia de varios metales nobles sobre Al₂O₃ en la metanación de CO₂, en un amplio rango de temperaturas y reportando buenos resultados para los catalizadores de Rh y Ru. La conversión de CO₂ fue creciente con la temperatura y no se detectaron productos de hidrogenación distintos a CH₄; sin embargo la selectividad hacia CH₄ no siempre fue del 100% a causa de la reacción de WGS inversa a temperaturas elevadas. Al comparar la velocidad específica de formación de CH₄ a 250°C se encontró que el orden era: Ru>Rh>Pt>Pd, con el Ru siendo de 2 a 3 veces más activo que el Rh y 2 ordenes de magnitud más activo que el Pt y Pd, aunque el Rh presentó las mejores selectividades hacia CH₄ [33].

Gogate y Davies estudiaron la hidrogenación de CO y CO₂ sobre catalizadores de Rh-Fe soportados en TiO₂. Trabajando a 543 K y 20 atm de presión reportaron que los catalizadores de Rh(2%)/TiO₂ y Rh(2%)-Fe(2.5%)/TiO₂ funcionan principalmente como catalizadores de metanación durante la hidrogenación de CO₂, mientras que el catalizador Fe(2.5%)/TiO₂ cataliza la reacción de WGS inversa; el catalizador que sólo contenía Rh por lo tanto exhibió la mejor conversión de CO₂ y selectividad hacia CH₄ (19.2% conversión y 93.3% selectividad con un WHSV de 8000 cm³·g(cat)⁻¹h⁻¹). De manera adicional verificaron que el efecto de la presión en la actividad catalítica no es relevante en el rango de 10 a 20 atm [34].

Un catalizador de Pt soportado en nanotubos de TiO₂ fue preparado por Yu et al., obteniéndose un sistema capaz de dispersar de muy buena manera el metal debido a su estructura. Los nanotubos son rollos de múltiples paredes y contribuyen mejorando el área superficial y la capacidad de adsorción de CO₂ [35]. Park et al. prepararon un catalizador de Pd-Mg/SiO₂ activo para la metanación por síntesis de microemulsión. A 450°C la selectividad hacia CH₄ superó el 95% con una conversión de 59%, mientras que cuando no se usa Mg los catalizadores sólo son capaces de reducir el CO₂ a CO [36].

Otros sistemas catalíticos

Los catalizadores en base a Co también son interesantes cuando se consideran para llevar a cabo la reacción de metanación. El Co es un metal ampliamente usado en reacciones de hidrogenación, siendo una de las más importantes la reacción Fischer-Tropsch (F-T). Zhang et al. estudiaron la conversión de mezclas de CO, CO₂ e H₂ por síntesis F-T sobre sistemas Co(15%)/SiO₂ y Co(15%)-Pt(0.5%)/Al₂O₃ a 210°C y 24 atm, encontrando que la presencia de CO inhibe la hidrogenación de CO₂ y que para esta última reacción, el principal producto es CH₄ con aproximadamente un 70% de selectividad [37]. Chitpong et al. usaron catalizadores de Co sobre ZrO₂ modificada con B. La circonia modificada evitó la aglomeración de los óxidos de Co e incrementó la dispersión de estas especies, mejorando la actividad catalítica aunque sin cambiar mucho la selectividad hacia CH₄ con respecto al catalizador con circonia no-modificada. A 220°C y 1 atm se obtuvo una conversión de CO₂ del 68% y una selectividad del 99% para el sistema Co(20%)/B(1%)-ZrO₂, con una TOF

de 2.13 s^{-1} (basada en dispersión por quimisorción de H_2) [38].

Jongsomjit et al. modificaron TiO_2 nanocrystalina con ZrO_2 para utilizarla como soporte en catalizadores de Co, aplicados a la metanación de CO. El soporte fue preparado por el método sol-gel, obteniéndose cristales de TiO_2 de 11, 13 y 16 nm. Dispersando Co sobre el soporte se encontró que el tamaño de los cristales de metal era igual al de la TiO_2 usada. Al evaluar la actividad catalítica de los catalizadores no modificados se encontró que a menor tamaño de cristal la actividad era más alta. Modificando el soporte con ZrO_2 se observó un incremento de la actividad para todas las muestras y en ambos casos esto se atribuyó a una mayor dispersión de Co con un menor tamaño de cristal del soporte de TiO_2 , gracias a la modificación con ZrO_2 [39].

Bakar et al. estudiaron la metanación de CO_2 en catalizadores de Co soportados en Al_2O_3 y dopados con distintos metales nobles (Ru, Pt). Se probaron distintas temperaturas de calcinación y razones atómicas para los óxidos metálicos, obteniendo los mejores resultados con el catalizador Pt/Co(razón atómica 10:90)/ Al_2O_3 calcinado a 700°C . La conversión de CO_2 alcanzada fue de un 70.1% mientras que la selectividad hacia CH_4 fue de un 67.8%, ambos valores registrados para una temperatura de reacción de 400°C . Mediante DRX identificaron a las especies Co_3O_4 y PtO_2 como sitios activos sobre la superficie.

Influencias catalíticas del metal y el soporte

En general, el rol que cumple cada una de los componentes de los catalizadores heterogéneos preparados para la metanación de CO_2 puede distinguirse de manera clara. La fase metálica es capaz de reducirse, adsorbiendo disociativamente el H_2 de la corriente de alimentación y permitiendo que este reaccione hidrogenando el CO_2 . El soporte, por otro lado, es el responsable de dispersar la fase metálica eficientemente y adicionalmente debe ser un buen adsorbente de CO_2 facilitando su contacto con el H_2 disociado. Como se verá en la Sec. 1.2.2, se considera la adsorción de CO_2 y su activación en forma de CO sobre la superficie como un paso crítico en la metanación.

Adicionalmente, existen interacciones entre el metal y el soporte que mejoran considerablemente la actividad de ciertos sistemas catalíticos, por ejemplo, fortaleciendo los enlaces del metal a la superficie mejorando la estabilidad térmica y resistencia al sintering [19, 23, 38], facilitando la reducción de las especies metálicas [21, 30] o cambiando el número total de sitios activos disponibles para la reacción [25].

En el contexto del trabajo la circonia presenta algunas propiedades muy interesantes. Este óxido es un excelente adsorbente de CO y CO_2 , característica fundamental para llevar a cabo la reacción sobre el catalizador puesto que el CO_2 debe activarse fácilmente sobre la superficie para lograr transformarse en CH_4 . La adsorción también se beneficia gracias a las buenas propiedades ácido-base de la circonia, que cambian de acuerdo a la fase cristalina y permiten la formación de sitios para el CO y CO_2 de variada naturaleza y fuerza [40], siendo potenciales fuentes para regular la selectividad durante la reacción.

1.2.2. Mecanismos de Reacción

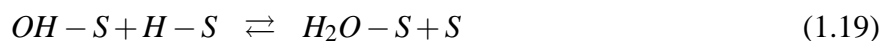
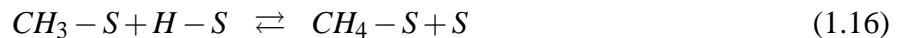
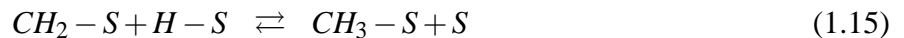
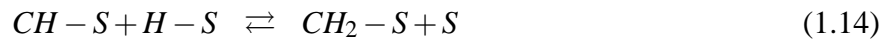
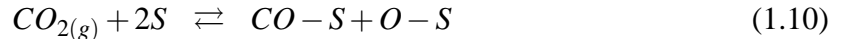
A pesar de ser una reacción comparativamente simple y conocida, su mecanismo de reacción aún no se logrado establecer pues no hay consenso sobre la naturaleza de los compuestos intermediarios que participan en la etapa determinante de la reacción. Los tipos de mecanismos propuestos se clasifican en dos categorías: el primero involucra la activación de la molécula de CO₂ en un intermediario CO sobre la superficie del catalizador y su posterior hidrogenación mediante un mecanismo Fischer-Tropsch; mientras que el segundo plantea una hidrogenación directa del CO₂ a CH₄, sin pasar por un intermediario CO. En general el primer mecanismo es más aceptado pero aun hay dudas con respecto a la manera en que se forma el intermediario y el proceso por el cual se hidrogena posteriormente [13, 16, 30, 41–46].

Choe et al. [41] investigaron la formación e hidrogenación de carbono en la metanación de CO₂ sobre el plano cristalino Ni(111) usando la teoría de superposición atómica y deslocalización electrónica de orbitales moleculares (*Atom Superposition and Electron Delocalization-Molecular Orbital*, ASED-MO). Propusieron un mecanismo donde primero debía formarse carbono adsorbido, C_{ads}, sobre la superficie a través de un intermediario CO, para luego hidrogenar este carbono y producir CH₄. Las reacciones elementales propuestas son:



La energía de activación para la disociación de CO₂ (Ec. 1.3) fue calculada obteniéndose un valor de 1.27 eV. Para la disociación de CO se consideraron dos mecanismos diferentes: la descomposición directa de la molécula (Ec. 1.4) [42] y una disociación por desproporción (Ec. 1.5) [44]; con energías de activación de 2.97 eV y 1.93 eV respectivamente. Los pasos involucrados en la metanación del carbono (Ec. 1.6-1.8) tienen energías de 0.72 eV, 0.52 eV y 0.5 eV respectivamente. En base a lo anterior se estableció la disociación de CO como etapa limitante del proceso [41]. Estudios anteriores determinaron que la energía de activación para la formación de CH₄ a partir de CO₂ no dista de la necesaria para la reacción a partir de CO. Esto permite sostener la proposición que para que ocurra metanación el CO₂ primero debe activarse en forma de CO sobre la superficie [47].

Weatherbee y Bartholomew [48] realizaron un estudio de la hidrogenación de CO₂ sobre un catalizador de Ni/SiO₂, midiendo las velocidades en función de las presiones parciales de reactantes entre 500-600 K, 140 kPa de presión y con GHSV de 30000-90000 h⁻¹. En base a sus resultados ajustaron sus datos experimentales en función de expresiones cinéticas obtenidas en distintos trabajos previos, y propusieron un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H) representado por las siguientes reacciones elementales:



Este mecanismo de reacción es consistente con una adsorción disociativa de CO_2 a CO y oxígeno atómico, seguida de una segunda disociación del CO a carbono elemental y oxígeno atómico (Ec. 1.10 y Ec. 1.12). De acuerdo al buen ajuste de los datos concluyeron que la secuencia de reacción ocurre por medio de la hidrogenación de CO. De manera adicional, este mecanismo puede dar cuenta de la alta selectividad hacia CH_4 y los efectos inhibidores del CO en la reacción.

M. Marwood et al. usaron espectroscopía de reflectancia difusa infrarroja con transformada de Fourier (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*, DRIFTS) y espectroscopía de masa con el fin de investigar el mecanismo de metanación de CO_2 sobre un catalizador de Ru/TiO₂, identificando como intermediarios de reacción CO y formiatos ($HCOO^-$) ubicados en la superficie. El intermediario clave es el CO que luego se hidrogena para formar CH_4 ; por otro lado los formiatos son especies fijas en el soporte que están en permanente equilibrio con sus formas activas en la interfaz metal-soporte. El mecanismo propuesto se presenta en la Fig. 1.9. Los subíndices S, M e I se refieren al soporte, metal e interface respectivamente [45].

M. Jacquemin et al. [16] propusieron un mecanismo en Rh/ γ -Al₂O₃ donde la primera etapa es la quimisorción del CO_2 sobre la superficie del catalizador, seguido de una disociación que produce CO y O adsorbidos, los cuales son reducidos posteriormente con H_2 . Esto fue corroborado mediante

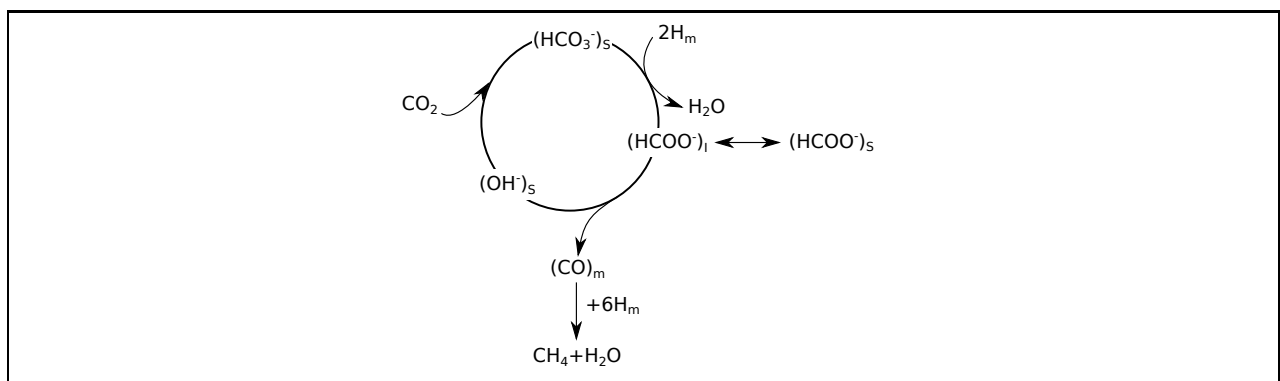


Figura 1.9: Mecanismo de reacción de CO_2 sobre un catalizador de Ru/TiO₂. La hidrogenación de CO a CH_4 y H_2O de la figura es una condensación de una serie de pasos elementales indistinguibles vía DRIFTS [45].

DRIFTS y se identificó al CO_2 adsorbido como dicarbonilo geminal y al CO asociado con Rh oxidado, como las especies más reactivas con el H_2 . En un estudio posterior se discuten los mecanismos propuestos por Weatherbee y Marwood, es decir, la disociación directa o mediante un formiato de CO_2 en CO y O sobre la superficie (para posteriormente seguir un mecanismo de metanación de CO). Los resultados favorecen la descomposición directa del CO_2 en CO y O adsorbido [15], apoyando lo planteado por el grupo de Weatherbee, aunque se puede notar que en ambos esquemas se tiene al CO como intermediario vital en la reacción. Finalmente, en estudios más recientes realizados por Karelavic et al. se encontró dependencia entre el tamaño de partícula de los catalizadores $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la actividad catalítica, donde aquellos con mayor tamaño fueron casi 4 veces más activos, indicando que la reacción es sensible a la estructura de los catalizadores. Además, por medio de estudios operando-DRIFTS, se encontró nueva evidencia que apoya una vía de reacción donde el CO_2 se adsorbe y disocia directamente en CO y O adsorbidos, además de dar evidencia de que el paso limitante sería la ruptura del enlace C-O con la ayuda de hidrógeno, formando especies CH que son rápidamente hidrogenadas a CH_4 [31].

Kim et al. [49] usaron estudios experimentales y computacionales para investigar el mecanismo de reacción sobre catalizadores de $\text{Pd-MgO}/\text{SiO}_2$. Mediante cálculos con teoría funcional de densidad (DFT, *Density Functional Theory*) mostraron que la reacción se inicia mediante un enlace del CO_2 sobre la molécula de MgO formando un carbonato que reacciona posteriormente con H_2 disociado sobre los átomos de Pd , formando CH_4 . Este último se disocia y el carbonato se regenera mediante el anclaje de una nueva molécula de CO_2 (ver Figura 1.10). Los experimentos de desorción a temperatura programada (TPD, *Temperature Programmed Desorption*) fueron consistentes con el mecanismo propuesto y vale notar la similitud del mecanismo con el propuesto en la Fig. 1.9, donde ahora el CO_2 se activa en forma de un carbonato de magnesio para posteriormente hidrogenarse sobre la superficie.

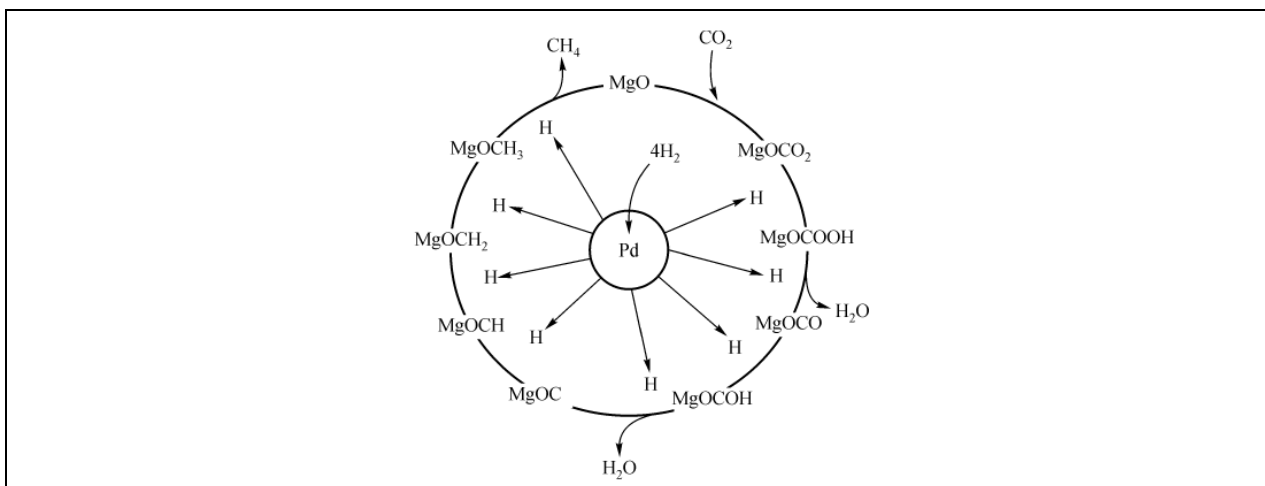


Figura 1.10: Mecanismo bifuncional de metanación sobre un catalizador de $\text{Pd-MgO}/\text{SiO}_2$ [49].

1.3. Hipótesis y Objetivos

Las secciones anteriores intentan definir el marco general del trabajo realizado. En particular se desea explorar nuevas posibilidades de catalizadores para aplicarlos en la reacción de metanación. Aunque en base a bibliografía se aprecia la superioridad de los catalizadores de metales nobles (Rh, Ru, Pt), su elevado costo es uno de los factores que impide la aplicación de los mismos en operaciones a gran escala. Por lo tanto se desea optimizar el funcionamiento de catalizadores con menor costo como son los de Ni y Co, explorando variables como la carga de metal, el soporte utilizado para dispersar el metal, etc. El último tema es de particular interés; se trabajó con circonia en distintas fases cristalinas, ya que presenta propiedades interesantes y permitiría recopilar más información sobre una especie que ha comenzado a ser muy considerada en los últimos años. En resumen, se pretende que el trabajo aporte información relevante sobre el funcionamiento de los catalizadores en la reacción de metanación, poniendo énfasis en sistemas de bajo costo y con soportes relativamente menos estudiados.

1.3.1. Hipótesis

Se plantea la posibilidad de preparar catalizadores de Ni y Co activos, estables y de bajo costo para la conversión de CO_2 en CH_4 , que podrían constituir una alternativa rentable a sus alternativas en base a metales nobles. Se espera además que el uso de ZrO_2 como soporte mejore las propiedades de los catalizadores preparados, sobre todo en cuanto a dispersión y selectividad hacia CH_4 , por sus buenas propiedades ácido-base y su capacidad de adsorción de CO_2 . Finalmente se postula que la fase cristalina de la ZrO_2 tiene un rol importante en la actividad catalítica de los catalizadores, sobre todo en cuanto a la manera en que las especies se adsorben en la superficie, y por lo tanto puede usarse para controlar la selectividad de la reacción.

1.3.2. Objetivo general

En el presente trabajo se pretende estudiar catalizadores de Ni y Co soportados en ZrO_2 para evaluar su aplicación a la reacción de metanación de CO_2 , y comparar su actividad con la de catalizadores de Rh con igual densidad superficial de metal.

1.3.3. Objetivos específicos

Para lograr el objetivo anterior se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Sintetizar catalizadores de Ni, Co y Rh soportados en ZrO_2 monoclinica, tetragonal y SiO_2 , con distintas cargas metálicas para obtener catalizadores con igual densidad superficial.
- Caracterizar los catalizadores mediante técnicas como reducción a temperatura programada (TPR), difracción de rayos X (DRX), sorptometría de N_2 y quimisorción de H_2 .
- Probar los catalizadores en condiciones de metanación de CO_2 para evaluar su actividad catalítica (conversión, selectividad hacia CH_4).
- Evaluar la influencia del soporte en el desempeño de los catalizadores; particularmente el efecto de la fase cristalina de la ZrO_2 utilizada como soporte.

- Realizar un estudio exploratorio que entregue información preliminar sobre la cinética de la reacción y el mecanismo de hidrogenación de CO₂ sobre catalizadores con buena actividad catalítica.

Capítulo 2

TRABAJO EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de los catalizadores

2.1.1. Soportes

Para el estudio de la reacción se utilizaron 3 tipos de soporte distintos. El primero de ellos corresponde a SiO₂ comercial (Aerosil 200, Degussa) con un área superficial específica de 200 m²/g. Los otros soportes corresponden a dos polimorfos de ZrO₂: monoclinica (m-ZrO₂) y tetragonal (t-ZrO₂). El primero fue preparado a partir de la calcinación directa de Zr(OH)₄ comercial (XZO 1247/01, MEL Chemicals) por 3 h a 600°C (ver Fig. 2.1). Para obtener el soporte en fase tetragonal se realizó un pretratamiento que consiste en los siguientes pasos:

1. Se colocan 6 g de Zr(OH)₄ en un matraz de fondo redondo y se agregan 200 ml de agua destilada, 50 ml de una solución de NH₃ al 25 % y 5 anillos Raschig.
2. Utilizando una manta calefactora y un condensador se refluja la solución por 9 h a 100°C.
3. La solución es filtrada y lavada con 1 l de agua destilada.
4. El sólido resultante se seca a temperatura ambiente por un día completo y posteriormente se seca en una estufa a 110°C por 12 h.
5. El sólido seco se calcina con la misma rampa usada para la preparación de m-ZrO₂.

Mediante estos dos métodos se obtuvo circonia con área superficial específica de 36.5 y 108 m²/g para la fase monoclinica y tetragonal respectivamente.

2.1.2. Catalizadores

Se prepararon catalizadores soportados a base de Ni, Co y Rh por medio del método de impregnación húmeda [50] a partir de las siguientes sales precursoras: Ni(NO₃)₂· 6H₂O (Merck), Co(NO₃)₂· 6H₂O (Merck) y Rh(NO₃)₂· xH₂O (Sigma-Aldrich). Se procedió de la siguiente manera:

1. Se disuelve la sal de la especie metálica a impregnar en una pequeña cantidad de agua destilada.
2. Se agrega la solución sobre el soporte deseado y se agita con una varilla de vidrio por 30 min.

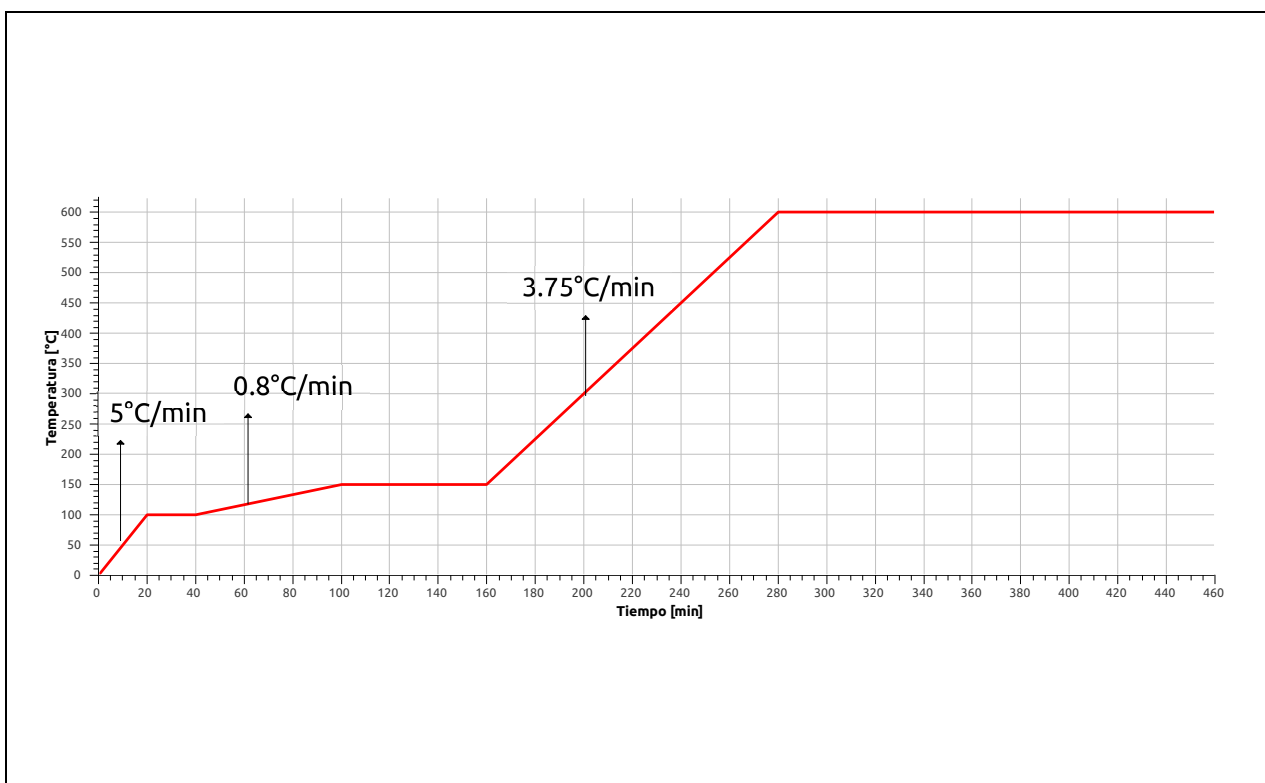


Figura 2.1: Rampa de temperatura usada para la calcinación de los soportes de ZrO_2 y los catalizadores.

3. La agitación continúa sobre un plato calefactor a una temperatura inferior a $100^\circ C$ para evaporar lentamente el agua y obtener el catalizador en forma de polvo.
4. El catalizador se seca en una estufa a $110^\circ C$ por 12 h y finalmente se calcina a $600^\circ C$ con la rampa de la Fig. 2.1.

Los catalizadores fueron preparados manteniendo constante un parámetro denominado **densidad superficial** (d_s), que indica la cantidad de átomos de metal cargados por nm^2 de superficie en el soporte (primero se determinó el área superficial del soporte a impregnar, para luego calcular la cantidad de metal a cargar). La notación de catalizadores se realizó de la siguiente forma:

$$M(d_s)/S$$

Donde $M = Ni, Co, Rh$; $S = SiO_2, m-ZrO_2, t-ZrO_2$; y $d_s = 1, 3, 5, 10, 15$. Por ejemplo, el catalizador $Ni(3)/m-ZrO_2$ tiene una carga másica nominal de $1.13\%_{p/p}$ de Ni sobre $m-ZrO_2$, resultando en un d_s igual a 3. La lista completa de los catalizadores preparados y sus cargas de metal nominales se presenta en el Apéndice A.

2.2. Caracterización de los catalizadores

2.2.1. Difracción de rayos X

Para realizar un análisis cualitativo de las fases presentes en los catalizadores preparados se utilizó un análisis mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) para catalizadores en forma de polvo. Ésta es una herramienta importante para verificar si los materiales sintetizados en el laboratorio tienen las características requeridas, y se utilizó particularmente para verificar el cambio de fase cristalina después del tratamiento de reflujo al que se sometió la circonia.

El análisis de fases por DRX se basa en una comparación de la posición de líneas y distribución de intensidades de un conjunto de datos de difracción con respecto a una base de datos. El polvo fue analizado en un difractómetro Siemens D-5000 empleando radiación Cu-K α y un barrido con un paso de 0.02°, midiendo 6 s en cada paso. De manera adicional se intentó estimar el tamaño promedio de las partículas metálicas soportadas ajustando con curvas Gaussianas los *peaks* de difracción asociados al metal soportado y utilizando la ecuación de Scherrer:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2.1)$$

En la expresión anterior L es el tamaño de cristal, que no necesariamente coincide con el tamaño de partícula. Sin embargo, para partículas muy pequeñas y catalizadores nano-soportados la Ec. 2.1 puede dar valores de las dimensiones de las partículas [51]. K es un factor de forma (para partículas esféricas igual a 0.94), λ la longitud de onda de los rayos X (para Cu-K α , $\lambda = 1.54056$ Å), θ el ángulo de Bragg correspondiente al máximo del *peak* de difracción (en rad) y finalmente β corresponde a la anchura del *peak* de difracción (en rad). Sin embargo, esta técnica es difícil de aplicar cuando las cargas de metal en los catalizadores son inferiores al 2 % p/p.

2.2.2. Distribución de tamaño de poro y área superficial BET

El método Brunauer-Emmett-Teller (BET) es uno de los más usados para la determinación del área superficial de catalizadores y soportes. Está basado en el fenómeno de fisisorción, un tipo adsorción donde se contacta un sólido poroso (catalizador) con un gas que se adsorbe en él, generalmente a causa de interacciones moleculares no específicas. Este proceso no forma enlaces químicos a diferencia de la quimisorción. La cantidad de gas adsorbido depende de la presión de equilibrio, la temperatura y las características del sistema en estudio. Si el gas está bajo su temperatura crítica y esta última se mantiene constante es posible construir una isoterma de adsorción que relaciona directamente la presión de equilibrio con la cantidad de gas adsorbido.

La teoría BET es esencialmente una extensión multicapas del modelo de adsorción de Langmuir, donde las moléculas de gas se adsorben sobre un arreglo de sitios idénticos sobre el sólido formando una monocapa. Asumiendo que al alcanzar la presión de saturación del gas adsorbido la multicapa tiene un espesor infinito es posible encontrar la siguiente expresión, conocida como ecuación BET [51, 52]:

$$\frac{p}{v(p^0 - p)} = \frac{1}{v_m C} + \left(\frac{c - 1}{v_m C} \right) \frac{p}{p^0} \quad (2.2)$$

Donde p es la presión del gas, v el volumen de gas adsorbido a la presión p , p^0 la presión de saturación a la temperatura de la isoterma, v_m el volumen de gas requerido para cubrir la superficie del sólido con una monocapa de moléculas y C una constante asociada a los calores de adsorción y licuefacción del gas. Con la Ec. 2.2 es posible calcular fácilmente los valores de v_m y C a partir de un gráfico entre $\frac{p}{v(p^0-p)}$ y $\frac{p}{p^0}$. Una vez determinados los valores de las constantes, se puede obtener el área superficial específica mediante la siguiente expresión:

$$S_{BET} = \frac{v_m \cdot N_A \cdot \sigma}{V_M} \quad (2.3)$$

En la ecuación anterior S_{BET} es el área superficial específica del sólido determinada por el método BET, N_A es el número de Avogadro (igual a $6.02 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol), σ corresponde a la sección transversal de una molécula de gas adsorbido y V_M es el volumen molar en condiciones estándar del mismo gas. El adsorbato más común para realizar la determinación del área superficial es N_2 a 77 K asumiendo que las moléculas de la monocapa están tan empaçadas como el N_2 en estado líquido a 77 K; con esto el valor de σ es igual a 0.162 nm^2 . Finalmente para este gas V_M es igual a 22.4 l/mol .

Para realizar estas mediciones se utilizó un sorptómetro Micromeritics ASAP 2010. Previo a la determinación de las isotermas las muestras fueron desgasificadas a 200°C . Una isoterma de adsorción de N_2 se utilizó para calcular el área BET, mientras que una isoterma de desorción con el mismo gas en conjunto con el método BJH permitió calcular la distribución de tamaño de poros en los catalizadores.

2.2.3. Medidas de dispersión por quimisorción

La dispersión de un catalizador metálico se define como la fracción de átomos metálicos presentes en la superficie del catalizador sobre el total de átomos metálicos en el sólido. Al impregnar la fase activa sobre el soporte, los átomos metálicos pueden quedar ubicados en dos zonas: superficie y *bulk*. Para poder cuantificar los sitios activos en los catalizadores preparados se utilizó un método dinámico de quimisorción, un tipo de adsorción caracterizado por la formación de enlaces químicos entre el adsorbente y el adsorbato. A diferencia de la fisisorción este fenómeno posee especificidad química, involucra cambios potencialmente detectables en los estados electrónicos de las especies, y como las moléculas están ligadas por enlaces de valencia a la superficie, usaran sitios específicos de adsorción y sólo una capa de moléculas podrá ser formada [53].

Se cargaron 100 mg de catalizador en forma de polvo en un reactor tubular de cuarzo y se realizó un pretratamiento que consiste en:

1. Oxidación a 300°C con 20 ml/min de O_2 puro por 1 h.
2. Purga a 300°C con Ar puro por 20 min.
3. Reducción a 300°C con 20 ml/min de H_2 al 5% en Ar por 1 h.
4. Purga a 350°C con Ar puro por 1 h.

Una vez finalizado el pretratamiento el sistema se enfrió a temperatura ambiente y se inyectaron pulsos de $100 \mu\text{l}$ de H_2 puro con una válvula *loop*. El efluente del reactor fue analizado con la ayuda de un TCD y se usó una trampa de frío para remover el agua producida en la reducción.

Se asumió una adsorción disociativa de H₂ sobre la superficie metálica de los catalizadores, i.e. 1 átomo de H por átomo metálico soportado.

2.2.4. Reducción por temperatura programada

La reducción por temperatura programada o TPR (de su nombre en inglés, *Temperature Programmed Reduction*) es un tipo de caracterización que entrega información importante sobre la reducibilidad de las especies metálicas presentes (óxidos metálicos). Además, permite cuantificar la cantidad total de H₂ consumido en la reducción, con lo que puede calcularse el grado de reducción y el estado de oxidación promedio del material [51]. Se debe mencionar que la información entregada por la TPR no corresponde necesariamente a las especies ubicadas en la superficie del catalizador, sino que caracteriza al sólido en su totalidad (*bulk*).

Para los experimentos de TPR se utilizó un horno eléctrico y un reactor de cuarzo en forma de U en el cual se depositaron 100 mg de catalizador en forma de polvo. El catalizador fue pretratado por 1 h mediante una oxidación a 300°C con un flujo de O₂ de 20 ml/min. Posteriormente se enfrió el reactor a temperatura ambiente y se purgó el O₂ con Ar puro. La TPR se realizó utilizando un flujo de 20 ml/min de H₂ al 5% en Ar y una rampa de temperatura de 10°C/min; para registrar los consumos de H₂ se utilizó un detector de conductividad térmica (*Thermal Conductivity Detector*, TCD) y se colocó una trampa de frío para remover el agua producida en la reducción.

2.3. Pruebas de actividad

El desempeño de los catalizadores fue evaluado, en primera instancia, determinando las curvas de conversión de CO₂ y selectividad hacia CH₄ a distintas temperaturas, utilizando un reactor tubular de acero inoxidable con un diámetro interno de 7 mm. Las pruebas fueron divididas en dos series distintas, cambiando las densidades superficiales de metal (d_s) y las condiciones experimentales utilizadas (masa de catalizador, rango de temperatura, etc.). La serie A se caracteriza por catalizadores con mayores d_s y tiempos de contacto, mientras que la serie B explora menores d_s y tiempos de contacto. Todas las muestras fueron previamente tamizadas para obtener un polvo con un tamaño entre 75 y 104 μm . Adicionalmente, para mantener el sistema operando como un reactor tipo pistón, los catalizadores fueron diluidos a un volumen de 2 ml con CSi (malla 46) consiguiendo una distribución homogénea en el lecho catalítico y satisfaciendo las siguientes relaciones características [54]:

$$\frac{D_r}{d_p} > 10 \quad (2.4)$$

$$\frac{H_r}{d_p} > 50 \quad (2.5)$$

Donde D_r , H_r y d_p son el diámetro del reactor, la altura del lecho catalítico y el diámetro de partícula respectivamente. Los catalizadores fueron activados mediante una reducción a 600°C por 1 h con una corriente de 80 ml/min de H₂ al 10% balanceado en N₂, gas usado como estándar interno y que permitió la verificación de los balances de masa. La reacción se llevó a cabo a presión atmosférica usando un rango de temperaturas entre 200°C y 375°C, mientras que la alimentación

correspondió a un flujo total de 80 ml/min con una mezcla de CO₂, H₂, He y N₂ con razones molares de 1:4:9:36 respectivamente (alimentación estequiométrica de CO₂ e H₂, sin considerar inertes). La corriente de salida del reactor fue analizada con un cromatógrafo de gases Clarus 500 (Perkin-Elmer) utilizando un TCD y una columna empacada Alltech CTR I de 6 ft de largo que permitió separar todos los gases en el efluente del reactor. Finalmente, con los datos experimentales obtenidos se lograron determinar los valores de conversión de CO₂ (X_{CO_2}) y selectividad hacia CH₄ (S_{CH_4}), definidos según las siguientes expresiones:

$$X_{CO_2} = \frac{\dot{n}_{CO_2,in} - \dot{n}_{CO_2,out}}{\dot{n}_{CO_2,in}} \quad (2.6)$$

$$S_{CH_4} = \frac{\dot{n}_{CH_4,out}}{\dot{n}_{CH_4,out} + \dot{n}_{CO,out} + \dot{n}_{H_2O,out}} \quad (2.7)$$

Donde \dot{n}_i es el flujo molar de entrada o salida de la especie i .

2.4. Pruebas cinéticas

Se realizaron pruebas adicionales en 3 catalizadores, seleccionados en base a los resultados de las pruebas de actividad, para determinar las velocidades específicas de reacción sobre cada uno de ellos, normalizando en base a los átomos expuestos de metal para obtener las frecuencias de recambio (TOF, *Turnover Frequencies*). Se trabajó con Ni(3)/m-ZrO₂, Ni(1)/t-ZrO₂ y Rh(1)/m-ZrO₂ usando distintos tiempos de contacto y temperaturas entre 235°C y 265°C, operando el reactor a conversiones menores que un 15 % y asegurando control cinético. Los tiempos de contacto fueron modificados cargando distintas masas de catalizador y manteniendo el resto de las condiciones de operación de la Sec. 2.3.

Con las condiciones previamente descritas es posible utilizar en el sistema de reacción la aproximación de reactor diferencial, mediante la cual se puede determinar experimentalmente la velocidad de reacción a distintas temperaturas, usando la siguiente ecuación:

$$(-r)_{media} = \frac{X_{CO_2} \cdot \dot{n}_{CO_2,in}}{W_{cat}} \quad (2.8)$$

Donde W_{cat} corresponde a la masa de catalizador cargada en el reactor y $(-r)_{media}$ es la velocidad de reacción media, calculada a partir de los datos experimentales. En base a la velocidad de reacción, se determinaron las TOF de consumo de CO₂ con el procedimiento indicado en el Apéndice D. De manera adicional, se evaluaron las constantes de equilibrio de la reacción en base a datos termodinámicos para verificar que la reacción inversa no afectara los datos experimentales, según se indica en el Apéndice E.

Capítulo 3

RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación se presentan los resultados de los experimentos realizados durante el desarrollo de esta tesis. Se prepararon 2 series de catalizadores distintas, cuyas características se especifican en el Apéndice A. La serie A utilizó como fase activa Ni, Co y Rh sobre los distintos soportes considerados (SiO_2 y ZrO_2), realizando pruebas que permitieran observar las curvas de conversión de CO_2 y selectividad hacia CH_4 en un determinado rango de temperaturas. En base a los resultados obtenidos con esta serie de catalizadores se estimó necesaria la preparación de una segunda serie (serie B), que exploró y profundizó el trabajo con catalizadores de Ni y Rh, de menor carga másica y utilizando tiempos de contacto inferiores para eliminar la influencia de la reacción inversa en las pruebas realizadas, y estimando de manera adicional las velocidades de reacción específicas en el reactor.

3.1. Caracterización de los catalizadores

3.1.1. Difracción de rayos X

Para corroborar la correcta preparación de los catalizadores soportados en t- ZrO_2 , verificando el cambio en la fase cristalina del soporte, se estudiaron los patrones de difracción de diferentes muestras en forma de polvo. En la Fig. 3.1 se pueden comparar los distintos patrones en catalizadores de Ni sobre SiO_2 y ZrO_2 , que muestran un comportamiento diferente según el soporte utilizado. Al usar SiO_2 y a causa de la baja cristalinidad del soporte, los únicos *peaks* en el difractograma son los asociados a NiO, con una fase cristalina cúbica, sin identificarse más especies. Por otro lado, para la Fig. 3.1 (b) y (c), los *peaks* de NiO se encuentran presentes pero las señales predominantes son las asociadas con m- ZrO_2 y t- ZrO_2 respectivamente. En el primer caso hay dos *peaks* intensos para ángulos de Bragg de 28.2 y 31.5°, característico de la fase monoclinica, mientras que en el segundo caso el *peak* más intenso está en 30.2° y es consistente con la fase tetragonal de la ZrO_2 . También es posible observar en la Fig. 3.2 los difractogramas para las 3 especies metálicas estudiadas sobre t- ZrO_2 . Se observa que para todos los casos se logró preparar ZrO_2 cuya fase predominante es la tetragonal, lo que evidencia la efectividad del método de síntesis de t- ZrO_2 y que se mantiene estable incluso después de adicionar una especie metálica (por impregnación húmeda), sin importar la naturaleza de la misma, permitiendo la correcta preparación de los catalizadores sobre circonia monoclinica y tetragonal.

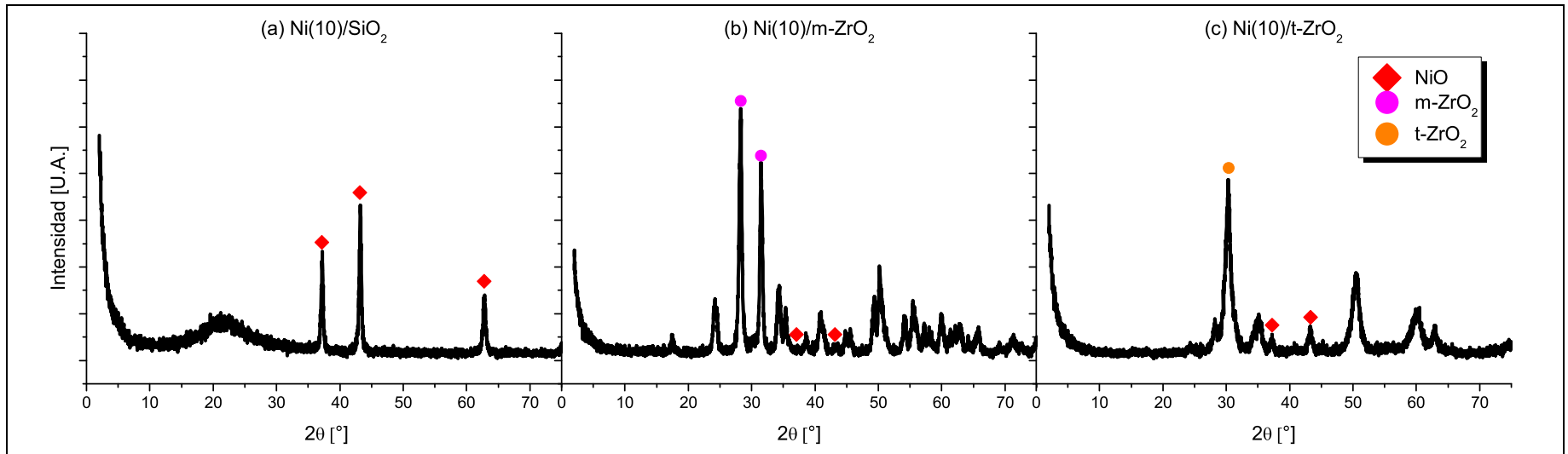


Figura 3.1: Patrones de difracción de catalizadores de Ni sobre (a) SiO_2 , (b) m-ZrO_2 y (c) t-ZrO_2 . En todos los casos la densidad superficial d_S es igual a 10 (átomos de Ni por nm^2 de soporte).

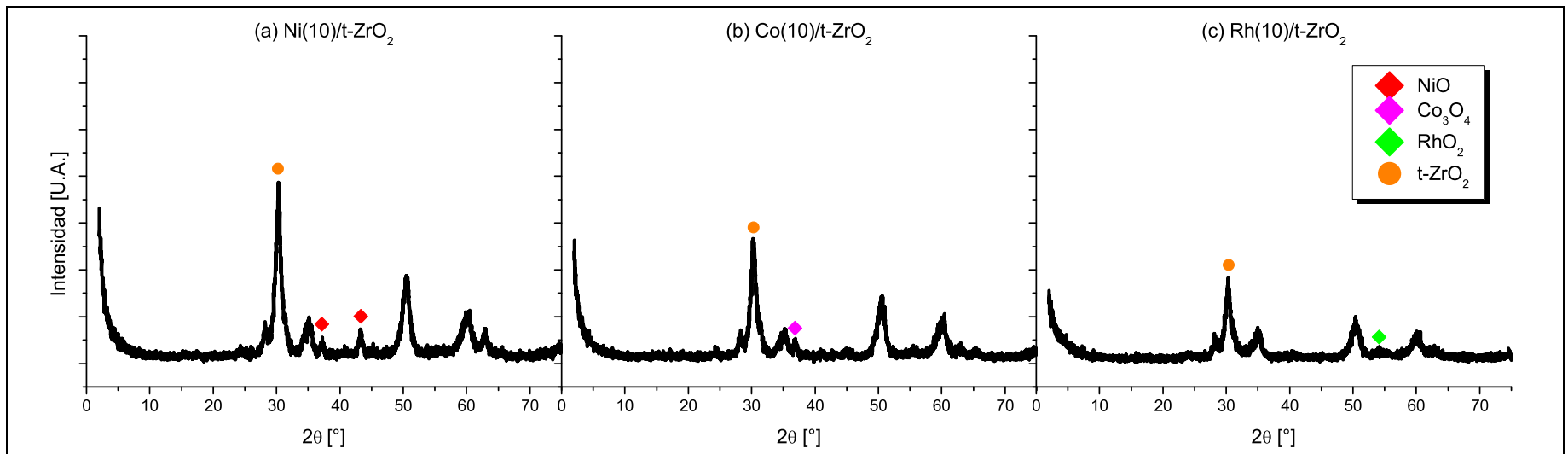


Figura 3.2: Patrones de difracción de catalizadores de (a) Ni, (b) Co y (c) Rh, sobre t-ZrO_2 . En todos los casos la densidad superficial d_S es igual a 10 (átomos de metal por nm^2 de soporte).

Por medio de la ecuación de Scherrer (Ec. 2.1) se estimó la dispersión en catalizadores de Ni, para los cuales el método presentado en la Sec. 3.1.3 no entregó resultados. Los cálculos involucrados pueden revisarse en el Apéndice C. La alta cristalinidad de los soportes de circonia impidió utilizar con confianza la Ec. 2.1, pues los *peaks* asociados a los óxidos metálicos son atenuados ante las fuertes señales generadas por el soporte (ver Fig. 3.1 y 3.2) y se debe tener cuidado al interpretar estos resultados, sobre todo porque las señales decaen aún más en intensidad al disminuir el valor de d_s . En la Tabla 3.1 se observan los tamaños de cristal promedio para algunos catalizadores preparados y el valor estimado de la dispersión.

Serie	Catalizador	%p/p [%]	Dispersión [%]
A	Ni(10)/SiO ₂	15.62	7.23
	Ni(10)/m-ZrO ₂	3.29	9.71
	Ni(10)/t-ZrO ₂	10.15	8.06
	Co(10)/t-ZrO ₂	10.09	9.16
	Rh(10)/t-ZrO ₂	16.32	15.11
B	Ni(3)/m-ZrO ₂	1.13	9.21
	Ni(5)/m-ZrO ₂	1.87	11.30
	Ni(3)/t-ZrO ₂	3.04	15.59
	Ni(5)/t-ZrO ₂	4.93	14.56

Tabla 3.1: Dispersión de catalizadores determinada a partir de patrones de difracción DRX.

3.1.2. Distribución de tamaño de poro y área superficial BET

En la siguiente tabla se presentan las propiedades superficiales de algunos de los catalizadores estudiados (serie B), obtenidas mediante isotermas de adsorción y desorción de N₂.

Catalizador	S_{BET} [m ² /g]	V_{poro} [cm ³ /g]	D_{poro} [Å]
m-ZrO ₂	36.5	-	-
t-ZrO ₂	108.0	-	-
Ni/m-ZrO ₂	29.0	0.133	134.6
Ni/t-ZrO ₂	88.9	0.183	61.8
Rh/m-ZrO ₂	33.7	0.136	120.1
Rh/t-ZrO ₂	106.4	0.181	54.2

Tabla 3.2: Área BET, diámetro y volumen de poros de catalizadores preparados (serie B). Los valores reportados son promedios de las propiedades para todas las cargas másicas.

Es posible notar que el área superficial de los soportes decrece al cargar metal, y que las caídas más drásticas ocurren al usar Ni, con una disminución de aproximadamente un 21 % y un 18 % para los catalizadores de Ni/m-ZrO₂ y Ni/t-ZrO₂ respectivamente (el área superficial para m-ZrO₂ es de 36.5 m²/g, y para t-ZrO₂ es de 108.0 m²/g). La adición de Rh sobre la circonia genera una disminución menor en el área superficial (aproximadamente de un 8 % y un 7 % para Rh/m-ZrO₂ y t-ZrO₂ respectivamente), incluso si consideramos que a un mismo d_s los catalizadores de Rh poseen un mayor porcentaje másico de metal que los de Ni, por el mayor peso atómico del Rh (ver apéndice A.2). Las tendencias en las propiedades texturales para un mismo tipo de catalizador, a

distintos d_s , son en general poco claras. En general, los catalizadores soportados en m-ZrO₂ además de tener menores áreas, poseen mayor diámetro y menor volumen de poro que aquellos soportados en t-ZrO₂.

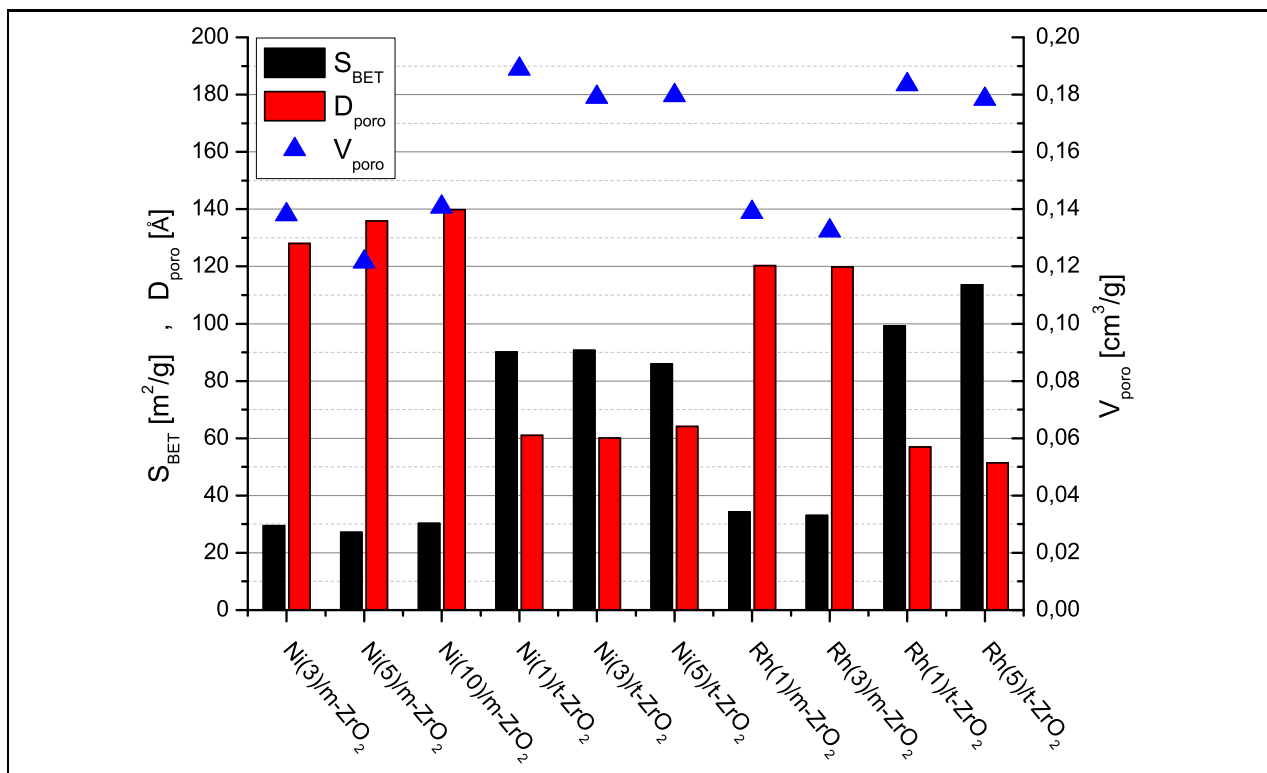


Figura 3.3: Área BET, diámetro y volumen de poros de catalizadores preparados (serie B). La serie azul indica el volumen de poro medido para cada catalizador.

3.1.3. Medidas de dispersión por quimisorción

Se realizó quimisorción de H₂ mediante inyección de pulsos según la metodología indicada en la Sec. 2.2.3 para determinar la dispersión de los catalizadores de la serie B. Cabe mencionar que no fue posible medir la dispersión para los catalizadores de Ni en las condiciones experimentales utilizadas, por los bajos consumos de H₂ y la dificultad de detectar los mismos usando el TCD (ver Tabla 3.3).

Catalizador	% p/p [%]	Dispersión [%]
Ni(5)/m-ZrO ₂	1.87	0.3
Rh(1)/m-ZrO ₂	0.66	33.9
Rh(3)/m-ZrO ₂	1.97	32.3
Rh(1)/t-ZrO ₂	1.80	29.7
Rh(5)/t-ZrO ₂	9.07	26.9

Tabla 3.3: Dispersión de catalizadores determinada por quimisorción de H₂ (serie B).

Los catalizadores de Rh, incluso sobre un soporte de baja área superficial como lo es la m-ZrO₂, presentan similares valores de dispersión. También se observa que a mayor carga másica de catalizador y/o mayor d_s , la dispersión cae a causa de la formación de cristales más grandes de

metal sobre el soporte. Sin embargo, se debe notar que las bajas en dispersión son pequeñas y caen dentro del margen de error del método, por lo que no es posible concluir con seguridad.

3.1.4. Reducción por temperatura programada

Serie A

Los resultados de los experimentos de TPR para la primera serie de catalizadores se presenta a continuación. Esta serie se preparó impregnando distintas cargas máscas de metal sobre SiO_2 , m- ZrO_2 y t- ZrO_2 buscando obtener densidades superficiales (d_S) entre 5 y 15 átomos metálicos por nm^2 de soporte. Las fases activas usadas fueron Ni, Co y Rh (ver apéndice A.1) y el rango de temperaturas de reacción estudiado en este caso fue entre 0 y 660°C .

Al observar los resultados de las Fig. 3.4 a 3.6 podemos ver diferencias significativas en el comportamiento de los catalizadores de Rh con respecto a los de Ni y Co, notando que los *peaks* de reducción para este tipo de catalizadores aparecen a temperaturas considerablemente más bajas que para el resto de las fases metálicas. Independiente del soporte utilizado, los óxidos de Rh comienzan su reducción alrededor de los 100°C , y no se observan nuevos *peaks* sobre 200°C . Por otro lado, para ningún catalizador de Ni o Co aparecen *peaks* de reducción hasta que se superan los 300°C . Observando los cambios de los perfiles de TPR para los catalizadores de Rh en los distintos soportes, se observa que al utilizar circonia hay un desplazamiento de los *peaks* de reducción hacia temperaturas más altas, evidenciando un aumento de las interacciones metal-soporte; para los catalizadores de Rh soportado en SiO_2 , m- ZrO_2 y t- ZrO_2 con d_S igual a 5, los *peaks* aparecen a 90 , 155 y 124°C respectivamente, con diferencias según el soporte utilizado. Todos los *peaks* de estos catalizadores se asocian a una única fase constituida por Rh_2O_3 disperso, aunque aparecen hombros cuando se utiliza circonia como los que se observan en las Fig. 3.5 y 3.6. Por ejemplo, para el sistema Rh(10)/m- ZrO_2 , hay un *peak* de reducción a 145°C y un hombro a 102°C (ver Fig. 3.5.(c)). Estos hombros se pueden atribuir a la reducción de Rh *bulk* [55–58].

En los sistemas de Ni y Co, se observa un comportamiento consistente con resultados anteriormente reportados. Para los catalizadores de Ni/ SiO_2 los *peaks* de reducción se encuentran en el rango 400 - 500°C , característico de NiO [59]. Se pueden observar pequeños hombros sobre 500°C en los perfiles para todas las cargas, que no crecen de manera considerable al aumentar la carga del catalizador (ver Fig. 3.4.(a)). Se ha reportado que el NiO *bulk* se reduce a temperaturas inferiores que el NiO disperso anclado a la SiO_2 [59], por lo tanto existen dos tipos de NiO sobre el soporte y a medida que la carga máscica del catalizador aumenta, también lo hace la masa de fase *bulk*. Al igual que para los catalizadores de Rh, el soporte juega un papel importante debido a las interacciones metal-soporte. Cuando se utiliza m- ZrO_2 hay un aumento en las temperaturas de reducción del NiO, pues las interacciones son más fuertes y los óxidos metálicos resultan más difíciles de reducir [60]. Un efecto similar tiene lugar cuando se usa t- ZrO_2 , pero en este caso hay dos *peaks* de reducción principales; si bien las interacciones metal-soporte aumentan y aparece un *peak* de NiO disperso a temperaturas más altas, sigue existiendo una gran cantidad de metal en el *bulk* y el *peak* en la zona entre 400 - 500°C no desaparece como ocurre para m- ZrO_2 .

Con los catalizadores de Co/ SiO_2 se observan 3 *peaks* en torno a 350 , 390 y 500°C . Esto coincide con datos bibliográficos que indican la reducción de especies de Co_3O_4 *bulk* en el rango 300 - 450°C , con baja interacción con el soporte, donde el primer *peak* se asocia a la reducción de Co_3O_4 a CoO y el segundo *peak* a la transición de CoO a Co^0 [61]. El tercer *peak* correspondería entonces a especies de Co con una mayor interacción con el soporte, lo que dificulta su reducción.

Por otra parte cuando se usa ZrO_2 como soporte, el perfil de reducción cambia de manera considerable debido a variaciones en la fuerza de las interacciones entre el metal y la superficie; para los catalizadores $Co/m-ZrO_2$ las especies Co_3O_4 con alta interacción metal-soporte se vuelven predominantes (el *peak* de mayor área en la Fig. 3.5.(b) es también el de mayor temperatura de reducción), mientras que para $Co/t-ZrO_2$ sólo se observan especies *bulk* con temperaturas de reducción superiores, mostrando una posible reducción por sobre los $600^\circ C$. Las curvas de reducción para $Co/t-ZrO_2$ con d_s 5 y 15 no se lograron obtener a causa de problemas con el equipo de TPR.

Con respecto a la reducibilidad de las especies en los sistemas discutidos, el comportamiento puede evaluarse en base a los resultados expuestos en la Fig. 3.7. Se calcularon los consumos de H_2 en cada experiencia usando el área bajo las curvas de TPR para estimar el grado de reducción (G_{red}) y el consumo específico de H_2 (Q_{H_2}) en cada caso, según parámetros que se definen en el apéndice B. Los valores presentados corresponden al promedio de las cantidades para todas las cargas de un mismo tipo de catalizador, e.g. el valor reportado de Q_{H_2} para $Ni/m-ZrO_2$ corresponde al promedio de los consumos obtenidos para los catalizadores con d_s igual a 5, 10 y 15 átomos por nm^2 . Lo primero que se puede observar en la figura es que ninguno de los catalizadores logró reducirse por completo durante la TPR. Los grados de reducción (razón entre los moles de metal reducidos en el experimento y los moles de metal totales cargados en el catalizador) alcanzados están entre 0.2 a 0.75. Estos valores, en algunos casos, están muy por debajo del valor esperado que debía ser igual a 1. Los grados de reducción más bajos se obtuvieron para los catalizadores Rh/SiO_2 y $Rh/t-ZrO_2$ (0.23 y 0.31 respectivamente), mientras que el más alto está asociado a $Rh/m-ZrO_2$ (igual a 0.74); nuevamente se observan diferencias en los catalizadores según el soporte utilizado. Sin embargo, es necesario indicar que para el experimento de TPR con $Rh(5)/t-ZrO_2$ se obtuvo un consumo excesivamente bajo (ver apéndice B y Fig. 3.6.(c)) que puede ser causa de un error experimental, siendo necesario confirmar este resultado (no se ha realizado por los problemas anteriormente mencionados del equipo de TPR). Con respecto a los grados de reducción para los catalizadores de Ni, estos no varían de forma importante al cambiar el soporte, alcanzando valores entre 0.5 y 0.6, aunque se pueden ordenar de la siguiente manera: $Ni/SiO_2 \sim Ni/m-ZrO_2 > Ni/t-ZrO_2$. Para los sistemas catalíticos de Co por otra parte, hay una marcada disminución del grado de reducción al cambiar desde SiO_2 a ZrO_2 , siendo más fuerte el cambio cuando la fase cristalina de la circonia es tetragonal.

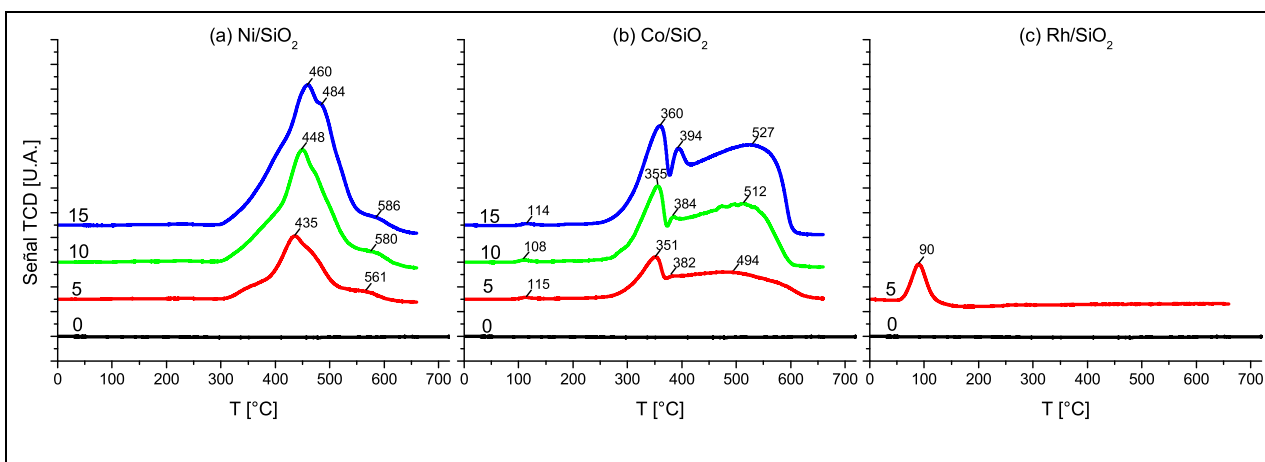


Figura 3.4: TPR de catalizadores de Ni, Co y Rh soportados en SiO₂ (Serie A). Las densidades superficiales de cada catalizador se indican con un número al inicio de los perfiles de reducción ($d_s=5-15$).

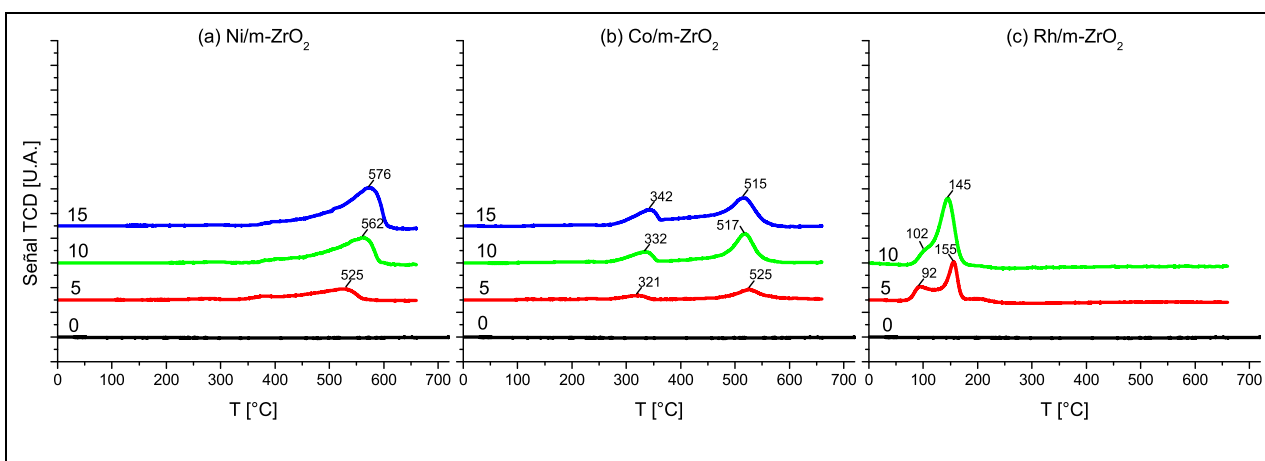


Figura 3.5: TPR de catalizadores de Ni, Co y Rh soportados en m-ZrO₂ (Serie A). Las densidades superficiales de cada catalizador se indican con un número al inicio de los perfiles de reducción ($d_s=5-15$).

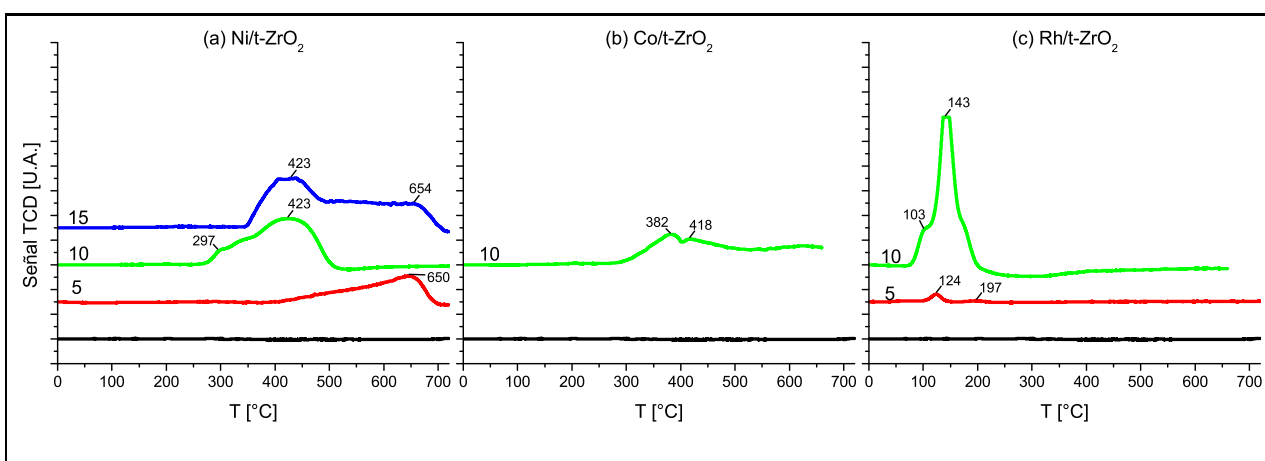


Figura 3.6: TPR de catalizadores de Ni, Co y Rh soportados en t-ZrO₂ (Serie A). Las densidades superficiales de cada catalizador se indican con un número al inicio de los perfiles de reducción ($d_s=5-15$).

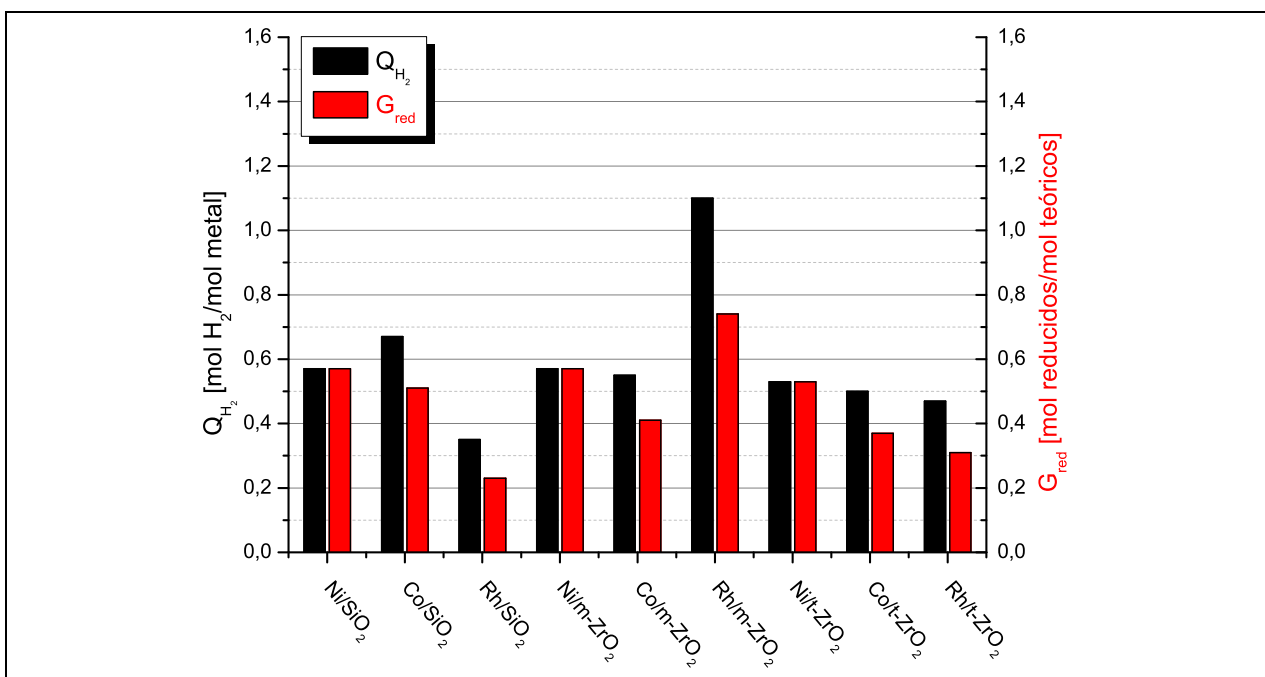


Figura 3.7: Consumo específico de H_2 y grado de reducción alcanzado durante las TPR de catalizadores de la serie A.

Serie B

La segunda serie de catalizadores fue preparada con la finalidad de obtener valores para d_s inferiores a los de la serie A. Para la serie B, estos valores se encuentran entre 1 y 10 átomos de metal por nm^2 de superficie, y sus cargas máxicas y notación se detallan en los apéndices. Los perfiles obtenidos en las experiencias de TPR son los presentados en las Fig. 3.8 y 3.9.

Para los catalizadores de Ni/m-ZrO₂ de la serie B se observa un comportamiento similar a los de la serie A. El perfil presenta un *peak* definido por sobre los 500°C para las 3 cargas consideradas, asociados a la reducción de NiO con alta interacción metal-soporte, pero ahora existe un hombro cerca de los 400°C que indicaría la presencia de NiO *bulk*. Cuando el Ni se soporta en t-ZrO₂ también hay perfiles análogos a los de la serie A, donde existen dos *peaks*: uno de baja temperatura asociado a la reducción de NiO *bulk* sobre la superficie (alrededor de los 250°C), y uno de alta temperatura que se asocia a la reducción de partículas de NiO con interacciones más fuertes metal-soporte (por sobre los 600°C). La diferencia radica en las áreas relativas de cada uno de los *peaks* de reducción, donde mientras disminuye el d_s las especies con mayores interacciones se vuelven predominantes (ver Fig. 3.6.(a) y 3.9.(a)).

En los catalizadores de Rh/m-ZrO₂ se puede ver que aparecen *peaks* de reducción por sobre los 200°C, mientras que los demás son casi idénticos a los de la serie A. Este nuevo *peak* indicaría que a valores de d_s bajos aparecen óxidos de Rh con interacciones más fuertes con el soporte, que requieren de mayor temperatura para reducirse. También, a medida que se reduce el d_s , los *peaks* se desplazan ligeramente hacia temperaturas más altas. Por otro lado, para Rh/t-ZrO₂, mientras decrece el valor de d_s los *peaks* se desplazan a temperaturas menores, indicando una disminución en las fuerzas de interacción metal-soporte.

Finalmente, en la Fig. 3.10, se presentan los resultados de consumos específicos y grado de reducción para esta serie de catalizadores. En los catalizadores Ni/m-ZrO₂ nuevos no hay cambios

significativos con respecto a los resultados de la serie A, con un grado de reducción promedio igual a 0.57. Con respecto a los sistemas catalíticos Ni/t-ZrO₂ hay una baja en los grados de reducción a medida que disminuye el d_s , con un promedio para la serie igual a 0.49 (en comparación a los 0.53 de la serie A). Los catalizadores de Rh presentan algunas diferencias pues, a medida que el d_s disminuye, hay un aumento en el grado de reducción alcanzado durante la TPR (especialmente notable cuando se observa el comportamiento de Rh(1)/m-ZrO₂, con un grado de reducción de 0.99). Nuevamente los catalizadores de Rh/m-ZrO₂ exhiben los consumos de H₂ y grados de reducción más altos para la serie cuando se comparan con los soportados en t-ZrO₂, y hay un aumento en los valores promedios con respecto a los de la serie A (grado de reducción promedio de 0.89 y 0.40 para Rh/m-ZrO₂ y Rh/t-ZrO₂ respectivamente).

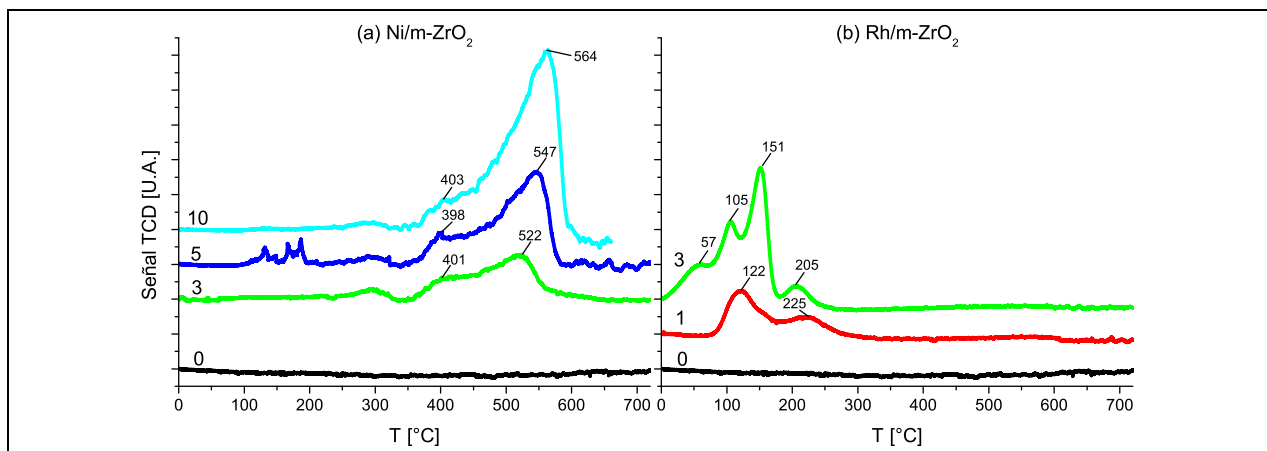


Figura 3.8: TPR de catalizadores de Ni y Rh soportados en m-ZrO₂ (Serie B). Las densidades superficiales de cada catalizador se indican con un número al inicio de los perfiles de reducción ($d_s=1-10$).

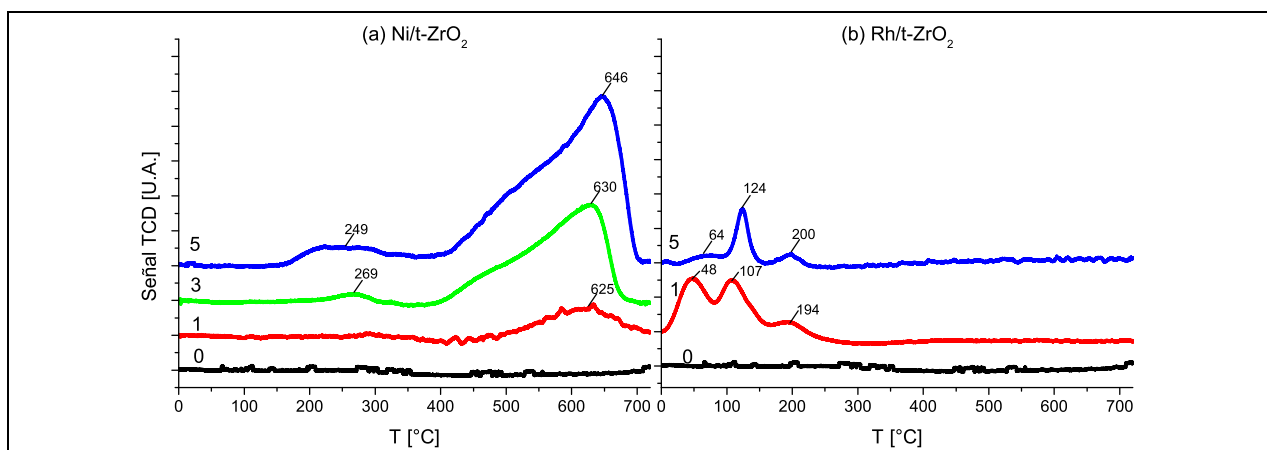


Figura 3.9: TPR de catalizadores de Ni y Rh soportados en t-ZrO₂ (Serie B). Las densidades superficiales de cada catalizador se indican con un número al inicio de los perfiles de reducción ($d_s=1-10$).

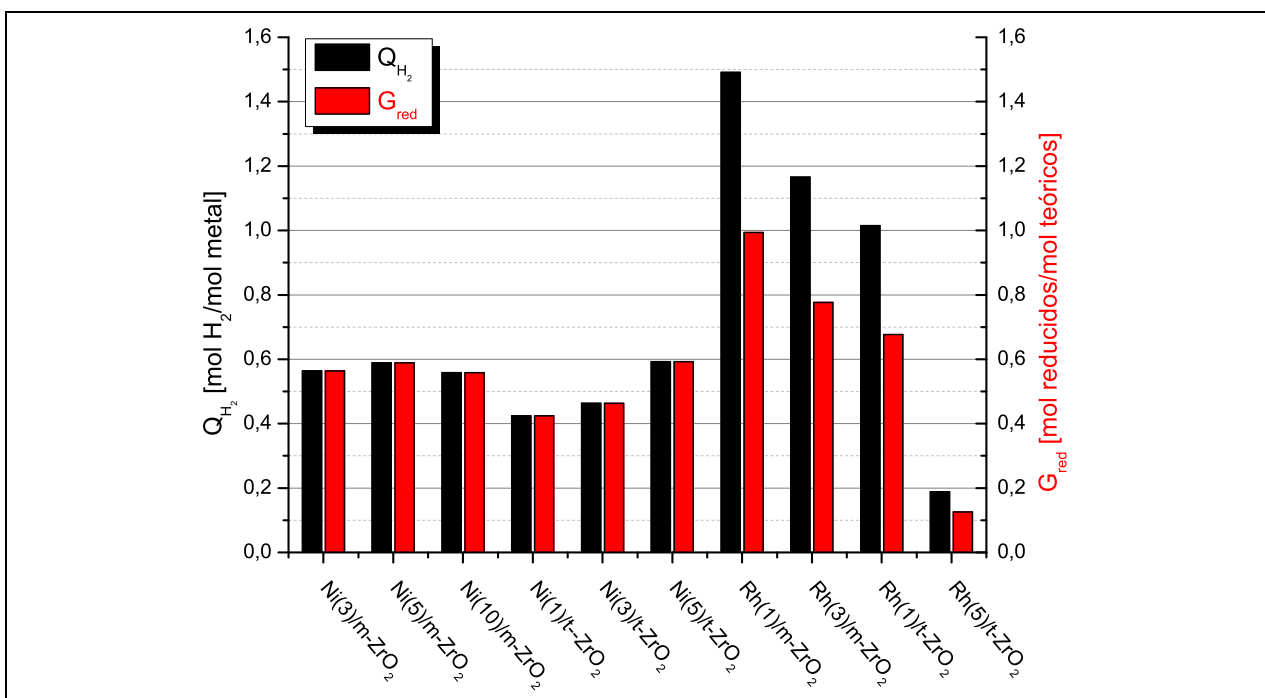


Figura 3.10: Consumo específico de H₂ y grado de reducción alcanzado durante las TPR de catalizadores de la serie B.

3.2. Pruebas de actividad

Serie A

La primera serie de catalizadores fue preparada para realizar una exploración del comportamiento de las fases metálicas de interés (Ni y Co), con el fin de seleccionar cuál presenta un mejor comportamiento catalizando la reacción de metanación de CO₂. La presencia de catalizadores de Rh tiene como fin entregar un estándar de comparación, dado que este último metal es muy activo según lo reportado en literatura. Un segundo objetivo del estudio de los catalizadores de la serie A es corroborar la hipótesis que el uso de ZrO₂ tiene ventajas por sobre otros soportes, por lo que se compararon sistemas soportados en ZrO₂ y SiO₂; este último soporte, al igual que el Rh, se constituye como un estándar por su baja capacidad de interactuar con el metal soportado y su comportamiento inerte en el sistema catalítico (baja capacidad de adsorber H₂ y otras especies). Se debe mencionar que para todas las experiencias realizadas los únicos productos detectados fueron CH₄ y CO (no se logró detectar H₂O en ningún experimento).

En la Fig. 3.11 se observan los resultados de las pruebas de actividad para los catalizadores de la serie A con un $d_S = 5, 10$ y 15 átomos por nm². Cuando se usa SiO₂ como soporte (ver Fig. 3.11.(a) y (f)), no se alcanzan conversiones de CO₂ altas a bajas temperaturas, incluso al usar Rh como fase activa y tener un tiempo de contacto elevado en el reactor ($W_{cat}/\dot{n}_{CO_2,in} = 270.9$ kg(cat)·s/mmol). Comparando las conversiones de CO₂ para los catalizadores soportados en SiO₂, con un valor de d_S igual a 5 átomos por nm², vemos que el Rh presenta una conversión menor a la de los catalizadores de Ni y Co en casi todo el rango de temperaturas estudiado. Sólo una vez que se alcanzan los 325°C, el catalizador de Rh presenta una conversión mayor que para Ni(5)/SiO₂; posteriormente, a los 350°C, se vuelve el catalizador con la conversión más alta. Esto puede deberse probablemente a una baja dispersión del metal sobre la superficie del catalizador, a causa de el alto porcentaje másico de metal cargado en el soporte (recordando que con un área superficial de 200

m^2/g en SiO_2 , para obtener 5 átomos por nm^2 se debe utilizar una carga másica de Rh del 14.11 %; ver apéndice A.1). Por otra parte, cuando consideramos la selectividad hacia CH_4 de los mismos catalizadores, se tiene que el catalizador $\text{Rh}(5)/\text{SiO}_2$ produce casi exclusivamente CH_4 en todo el rango de temperatura considerado, con una selectividad que no cae por debajo del 97 %, mientras que para los catalizadores $\text{Ni}(5)/\text{SiO}_2$ y $\text{Co}(5)/\text{SiO}_2$ se observa un comportamiento creciente y monótono de la selectividad con la temperatura, alcanzando valores máximos de 72 y 87 % a 350°C respectivamente.

Cuando aumenta el valor de d_S a 10 y 15 átomos por nm^2 , la actividad catalítica mejora progresivamente a causa de la mayor cantidad de metal cargado en los catalizadores, siguiendo el comportamiento esperado. Nuevamente se obtienen curvas de conversión y selectividad crecientes y monótonas con la temperatura para los catalizadores de Ni y Co, aunque para el Ni los aumentos en la actividad son más pronunciados que para el Co (sobre todo al observar los aumentos en la selectividad de los catalizadores Ni/SiO_2). No se prepararon ni probaron catalizadores de Rh/SiO_2 con valores de d_S superiores a 5 átomos por nm^2 debido a las cargas másicas elevadas de Rh que se tendrían que haber impregnado sobre el soporte, para conseguir las densidades superficiales objetivo (reactivo costoso). Se puede notar que hay diferencias en la tendencia de crecimiento de la conversión de CO_2 en los catalizadores de Ni con respecto a los de Co, siendo convexas para el primero y cóncavas para el último, por lo que a menores temperaturas los catalizadores de Co exhiben una tasa de crecimiento mayor que los de Ni; sólo cuando el valor de d_S es igual a 15 átomos por nm^2 y la temperatura supera los 325°C el Ni puede alcanzar una conversión superior al Co. Con respecto a la selectividad hacia CH_4 , los catalizadores de Co superan a los de Ni cuando se comparan a un mismo d_S . En general, para igual densidad superficial, los catalizadores soportados en SiO_2 se pueden ordenar según actividad de la siguiente forma: $\text{Rh}/\text{SiO}_2 > \text{Co}/\text{SiO}_2 > \text{Ni}/\text{SiO}_2$.

Los resultados para los catalizadores soportados en $m\text{-ZrO}_2$ (ver Fig. 3.11.(b) y (e)) presentan diferencias claras con aquellos soportados sobre SiO_2 . Para un valor de d_S igual a 5 átomos por nm^2 , primero podemos observar que el catalizador $\text{Rh}(5)/m\text{-ZrO}_2$ tiene una actividad considerablemente más alta que cuando se utiliza SiO_2 , donde no sólo la conversión de CO_2 máxima crece (de un 50 % para $\text{Rh}(5)/\text{SiO}_2$ a un 77 % para $\text{Rh}(5)/m\text{-ZrO}_2$, a 325°C), sino que la forma de la curva cambia a una mayoritariamente cóncava, es decir, para un mismo aumento en la temperatura, el aumento en la conversión del catalizador soportado en $m\text{-ZrO}_2$ es mayor al experimentado por el soportado en SiO_2 . Además, si se observa la curva de equilibrio del sistema (calculada mediante una minimización de la energía libre, según se indica en el trabajo de Díaz y Gracia [62]), ésta exhibe la misma tendencia que la curva de conversión de CO_2 a temperaturas altas, indicando que en las condiciones experimentales usadas el sistema se aproxima al equilibrio. En cuanto a la selectividad del catalizador de Rh, esta es casi de un 100 % aunque tiende a decrecer a temperaturas elevadas. De manera similar, el catalizador $\text{Ni}(5)/m\text{-ZrO}_2$ también presenta una mejora en actividad, con conversiones similares al sistema $\text{Ni}(5)/\text{SiO}_2$ y un aumento sustancial en cuanto a selectividad hacia CH_4 , que si bien decrece a medida que se eleva la temperatura, se mantiene por sobre el 90 % en casi todo el rango estudiado. Finalmente, el catalizador de $\text{Co}(5)/m\text{-ZrO}_2$ no resultó activo en la reacción, con conversiones de CO_2 muy bajas para ser determinadas por cromatografía de gases (por la misma razón no se presenta la curva de selectividad en la Fig. 3.11.(e)).

De manera análoga a lo observado con los catalizadores soportados en SiO_2 , la actividad catalítica de los sistemas soportados en $m\text{-ZrO}_2$ crece al aumentar el valor de d_S a 10 y 15 átomos por nm^2 , para todas las fases metálicas estudiadas siguiendo el comportamiento esperado. En el caso del catalizador $\text{Rh}(10)/m\text{-ZrO}_2$ hay un incremento en la conversión, caracterizado por un desplazamiento del máximo de la curva hacia temperaturas menores (de un 77 % a 325°C para $\text{Rh}(5)/m\text{-ZrO}_2$, a un 82 % a 300°C para $\text{Rh}(10)/m\text{-ZrO}_2$), mientras que la selectividad se

mantiene cercana al 100% para todas las temperaturas. En el caso de los catalizadores Ni/m-ZrO₂ la conversión de CO₂ crece de manera considerable y la curva se vuelve cóncava, mejorando la actividad con respecto a los catalizadores Ni/SiO₂ pues se alcanzan conversiones más altas a temperaturas menores (ver Fig. 3.11.(a) y (b)). Aún más importante que el incremento en la conversión, es que la selectividad hacia CH₄ para los catalizadores Ni(10)/m-ZrO₂ y Ni(15)/m-ZrO₂ es cercana al 100% para todas las temperaturas, igual que para los catalizadores de Rh. Finalmente, cuando la densidad superficial se incrementó en los sistemas Co/m-ZrO₂, sí se registraron conversiones y selectividades (a diferencia del catalizador Co(5)/m-ZrO₂), pero éstas resultaron menores que las obtenidas cuando se usó SiO₂ como soporte. De esta manera, al utilizar m-ZrO₂ como soporte, el orden de los catalizadores en actividad fue: Rh/m-ZrO₂ > Ni/m-ZrO₂ > Co/m-ZrO₂ (comparando para un mismo d_S).

Al cambiar la fase cristalina de la circonia, de monoclinica a tetragonal, se obtuvieron cambios en la actividad de los catalizadores preparados. En general, el cambio de fase benefició la conversión de CO₂ y selectividad hacia CH₄ para todas las fases metálicas consideradas. Observando primero las curvas de conversión (ver Fig. 3.11.(b) y (c)), hay un aumento en la conversión cuando se comparan los catalizadores soportados en t-ZrO₂ con respecto a los soportados en m-ZrO₂ para todos los d_S , caracterizado principalmente por un desplazamiento de los máximos a temperaturas más bajas. El comportamiento general de los catalizadores Rh/m-ZrO₂ se repite para Rh/t-ZrO₂, con las curvas alcanzando un máximo y luego decreciendo con la tendencia de la curva de equilibrio del sistema, aunque en este caso los mejores resultados se obtuvieron con el catalizador con un d_S igual a 5 (en Rh(5)/t-ZrO₂ y Rh(10)/t-ZrO₂, los máximos de conversión de CO₂ son de 89% y 84% a 250°C respectivamente); también para este tipo de catalizador la selectividad fue cercana al 100% en todo el rango de temperatura. Para los sistemas catalíticos de Ni/t-ZrO₂ también hay un desplazamiento de las curvas de conversión a temperaturas más bajas, superando el 70% de conversión de CO₂ con el catalizador Ni(15)/t-ZrO₂ a los 325°C. Con d_S superiores a 5 átomos por nm² los catalizadores exhibieron un máximo y una posterior caída en la conversión a medida que aumentó la temperatura (análogo al experimentado por los catalizadores Rh/m-ZrO₂ y Rh/t-ZrO₂), indicando cercanía a las condiciones de equilibrio, y la selectividad hacia CH₄ fue cercana al 100% en todo el rango de temperatura considerado. En el caso de los catalizadores de Co, al comparar la actividad de los sistemas Co/m-ZrO₂ y Co/t-ZrO₂ hay una mejora al utilizar circonia tetragonal (a un mismo d_S selectividades más altas y un desplazamiento de las curvas de conversión hacia temperaturas más bajas), pero se mantienen por debajo de los catalizadores Co/SiO₂. Por lo tanto, comparando catalizadores soportados en t-ZrO₂ tenemos que: Rh/t-ZrO₂ > Ni/t-ZrO₂ > Co/t-ZrO₂ (comparando a un mismo d_S).

En base a la información presentada anteriormente los catalizadores más activos resultaron ser aquellos en base a Rh y Ni, mientras que los catalizadores de Co presentaron la menor actividad en las condiciones estudiadas. Por otra parte, la utilización de circonia (monoclinica o tetragonal) resultó beneficiosa en cuanto mejoró la conversión y, en mayor grado, la selectividad hacia CH₄ en los catalizadores preparados. Con el objetivo de estudiar la reacción en condiciones distintas (principalmente debido a los altos tiempos de contacto usados, que resultaron en un acercamiento rápido al equilibrio de la reacción) e investigar el efecto de la fase cristalina en la actividad de los catalizadores, se disminuyó el tiempo de contacto en el reactor ($W_{cat}/\dot{n}_{CO_2,in} = 0.02-0.28$ kg(cat)·s/mmol) y se preparó una nueva serie de catalizadores con menores valores de densidad superficial (d_S), buscando mejorar la dispersión. Adicionalmente se homogeneizó la cantidad de fase activa en cada experimento, cargando siempre en el reactor 2 mg de metal.

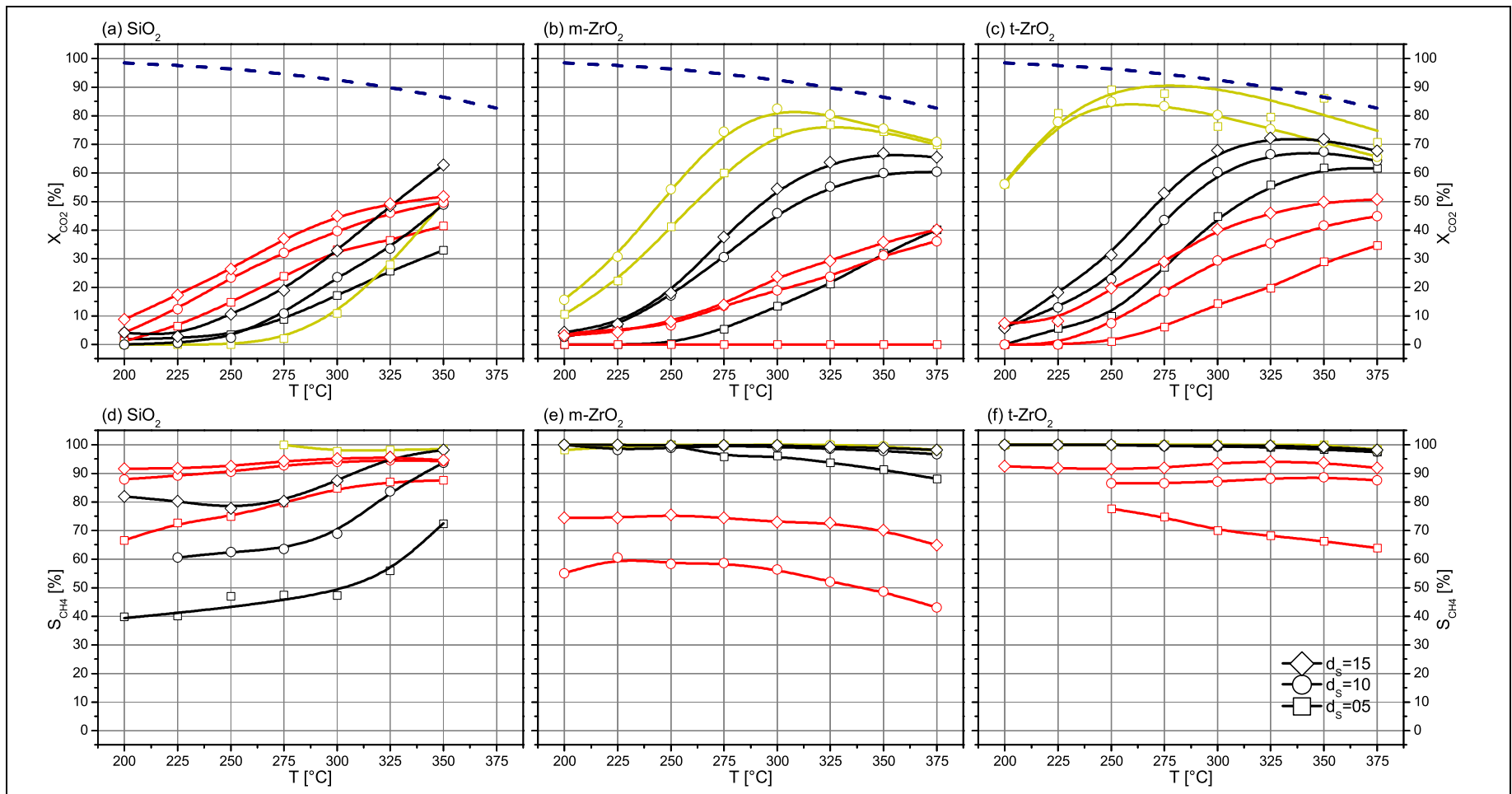


Figura 3.11: Actividad para catalizadores de la serie A con distintos d_s . Las curvas negras se utilizan para catalizadores de Ni, las rojas para Co y las amarillas para Rh. (a), (b) y (c) corresponden a la conversión de CO₂ (X_{CO_2}) para catalizadores soportados en SiO₂, m-ZrO₂ y t-ZrO₂ respectivamente, mientras que (d), (e) y (f) corresponden a la selectividad hacia CH₄ (S_{CH_4}) para los mismos catalizadores. La línea punteada indica la conversión de equilibrio del sistema. En cada prueba se utilizaron 300 mg de catalizador.

Serie B

Se consideraron 3 valores de d_S para cada tipo de catalizador de la serie B, correspondientes a 1, 3 y 5 átomos metálicos por nm^2 de soporte, como se puede ver en el caso de los catalizadores soportados en t-ZrO₂. Sin embargo se realizaron algunas excepciones según se indica a continuación:

- Al considerar un $d_S=1$ para el sistema Ni/m-ZrO₂ el catalizador resultante posee un 0.4%p/p de Ni debido a la baja área específica del soporte. Este valor está muy por debajo en comparación con los catalizadores de Ni preparadas anteriormente (en el presente estudio y literatura consultada [13]) y requiere cargar una cantidad elevada de catalizador en el sistema de reacción por lo que fue reemplazado por el catalizador Ni(10)/m-ZrO₂ (serie A).
- En el caso de catalizadores de Rh se decidió no trabajar con cargas másicas que sobrepasaran un 2%p/p. El Rh es un metal muy activo para la reacción por su excelente capacidad de hidrogenación y no se suelen utilizar cargas elevadas. Por lo tanto, sólo se realizaron experimentos usando un $d_S=1$ y 3. Análogamente sólo se preparó un catalizador con d_S igual a 1 para el sistema Rh/t-ZrO₂ y se usó un catalizador Rh(5)/t-ZrO₂ preparado en la serie anterior para poder evaluar el efecto de un aumento del valor de d_S .

La Fig. 3.12 resume los resultados obtenidos para los catalizadores de Ni y Rh soportados en m-ZrO₂ y t-ZrO₂. Una primera observación es que, debido a la reducción en el tiempo de contacto, las conversiones alcanzadas son menores que para las pruebas realizadas con la serie A de catalizadores. Esto permite trabajar en condiciones donde la reacción se encuentra lejos del equilibrio y, por lo tanto, podemos observar el comportamiento de la reacción directa sin interferencias de la reacción inversa (ver Apéndice E). Primero es importante notar que con el cambio en la estructura cristalina del soporte, hay diferencias en la actividad catalítica observada. Los catalizadores Ni/m-ZrO₂ y Ni/t-ZrO₂ exhiben un comportamiento similar, donde al aumentar progresivamente el valor d_S se encuentra un máximo para la conversión de CO₂ en un valor intermedio de la densidad superficial (5 y 3 átomos por nm^2 para los catalizadores soportados en m-ZrO₂ y t-ZrO₂ respectivamente). Sin embargo, cuando comparamos los catalizadores con igual valor de d_S , notamos mayores conversiones de CO₂ y selectividades hacia CH₄ al usar m-ZrO₂. Esto constituye una diferencia importante con los resultados de la serie A, donde los catalizadores soportados en t-ZrO₂ y con d_S alto entregaban la mejor actividad catalítica. El efecto de la fase cristalina de la circonia en los catalizadores de Rh no es tan evidente como para los sistemas con Ni, sin embargo se observan conversiones de CO₂ más altas cuando se utiliza t-ZrO₂, y la conversión tiende a caer ligeramente cuando aumenta el valor de d_S . Es importante destacar que los catalizadores de la serie B presentaron excelentes selectividades en todo el rango de temperaturas estudiado, incluso después de haber disminuido el tiempo de contacto drásticamente con respecto a la serie A.

Los resultados de la serie B pueden apreciarse de mejor manera en la Fig. 3.13, donde se comparan con más detalle los catalizadores. En la Fig. 3.13.(a) se detallan todas las curvas de conversión para catalizadores de Ni sobre m-ZrO₂ y t-ZrO₂. El mejor catalizador de Ni preparado resultó ser Ni(5)/m-ZrO₂, alcanzando casi un 35% de conversión a 325°C, y se puede ver que si se duplica el tiempo de contacto con este catalizador, sería posible alcanzar una conversión comparable a la de un catalizador de Rh. Además se observa que los catalizadores Ni(3)/m-ZrO₂ y Ni(3)/t-ZrO₂ tienen prácticamente la misma curva de conversión de CO₂, lo que resulta interesante ya que se prepararon con dispersión teórica idéntica. En la Fig. 3.13.(b) se comparan los catalizadores de Rh de la serie B, y se puede ver de mejor manera que el mejor catalizador resultó ser Rh(1)/t-ZrO₂,

aunque la diferencia es muy pequeña con respecto al resto de los catalizadores de Rh/ZrO₂, y podría ser poco significativa. El detalle de las selectividades hacia CH₄ para los catalizadores de Ni y Rh se puede ver en las Fig. 3.13.(c) y (d) respectivamente. En los sistemas de Ni, las selectividades son mayores sobre m-ZrO₂ y tienden a disminuir a temperaturas altas. Sobre Rh por otra parte, los mejores resultados se obtienen con t-ZrO₂ aunque nuevamente las diferencias entre catalizadores son muy pequeñas.

En base a los resultados de la serie B se puede afirmar que el Rh(1)/ZrO₂ (independiente de la fase cristalina del soporte) es el catalizador más activo en las condiciones de reacción utilizadas, pero se logró preparar un catalizador Ni(5)/m-ZrO₂ con una selectividad hacia CH₄ excelente (incluso usando tiempos de contacto bajos) que podría alcanzar actividades comparables a las de un catalizador de Rh duplicando el tiempo de contacto en el sistema.

Para finalizar se realizó una reacción utilizando el catalizador Ni(5)/m-ZrO₂ (el de mejor actividad a bajos tiempos de contacto) por un lapso de 8 horas para observar la estabilidad del sistema (ver Fig. 3.14). Durante la totalidad del tiempo de reacción no se observaron cambios importantes en la conversión y selectividad a CH₄, por lo que el catalizador no sufre una desactivación rápida en las condiciones de reacción usadas. Sin embargo se deben realizar pruebas adicionales por tiempos de reacción más elevados para evaluar la posibilidad real de uso de los sistemas Ni/m-ZrO₂ en aplicaciones industriales, puesto que en la realidad están sometidos a condiciones más severas y es necesario que mantengan su actividad catalítica por períodos prolongados.

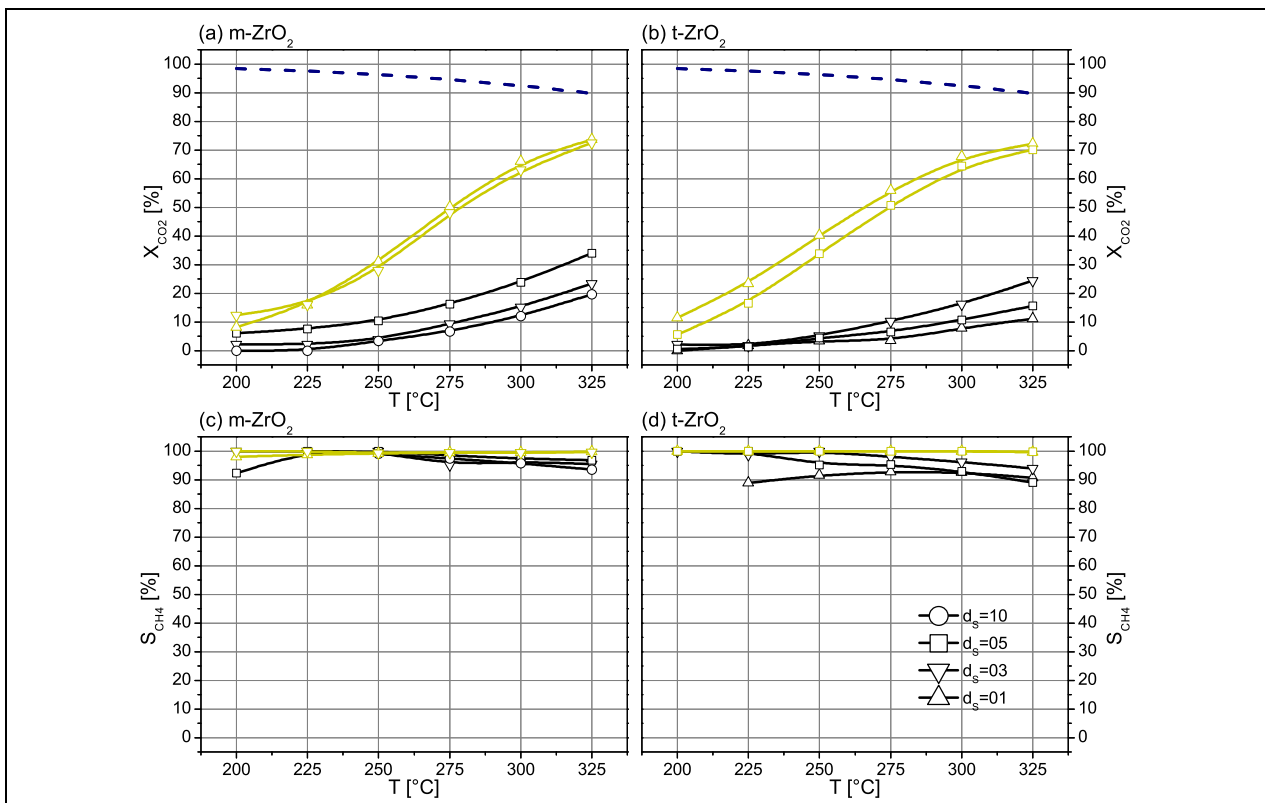


Figura 3.12: Actividad para catalizadores de la serie B con distintos d_s . Las curvas negras se utilizan para catalizadores de Ni y las amarillas para Rh. (a) y (b) corresponden a la conversión de CO₂ (X_{CO_2}) para catalizadores soportados en m-ZrO₂ y t-ZrO₂ respectivamente, mientras que (c) y (d) corresponden a la selectividad hacia CH₄ (S_{CH_4}) para los mismos catalizadores. La línea punteada indica la conversión de equilibrio del sistema. En cada prueba se cargaron 2 mg de metal.

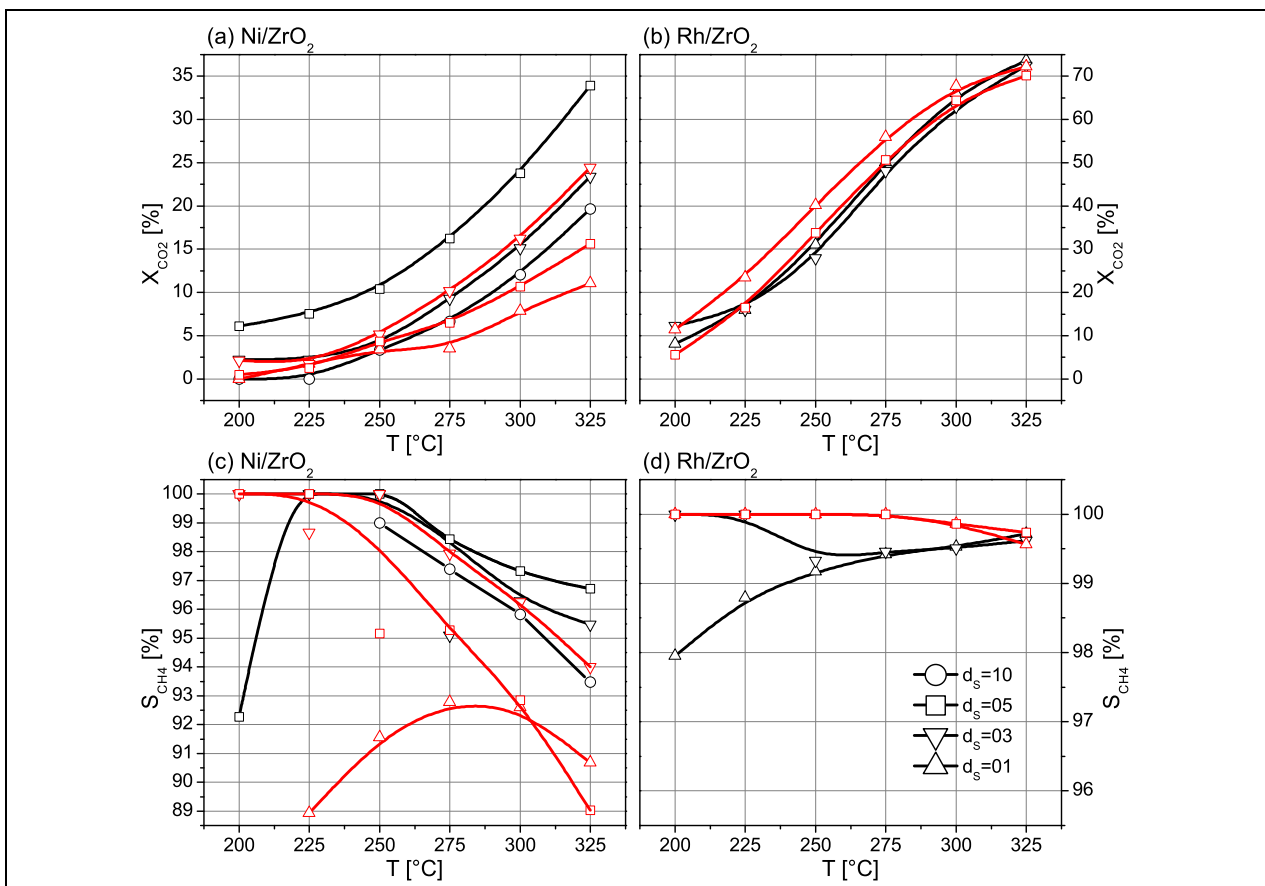


Figura 3.13: Comparación de actividad catalítica para catalizadores de la serie B. Las curvas negras se utilizan para catalizadores soportados en m-ZrO₂ y las rojas para aquellos soportados en t-ZrO₂. (a) y (b) corresponden a la conversión de CO₂ (X_{CO_2}) para catalizadores de Ni y Rh respectivamente, mientras que (c) y (d) corresponden a la selectividad hacia CH₄ (S_{CH_4}) para los mismos catalizadores. En cada prueba se cargaron 2 mg de metal.

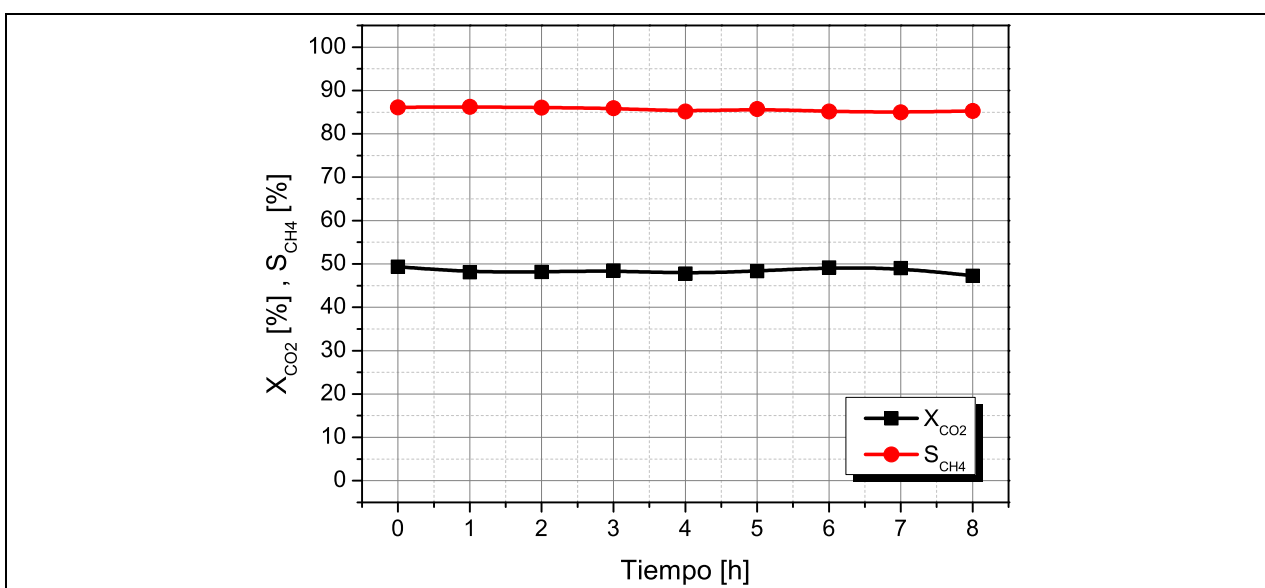


Figura 3.14: Conversión de CO₂ y selectividad hacia CH₄ para Ni(5)/m-ZrO₂. Se cargaron 2 mg de Ni en el reactor y la temperatura se mantuvo constante e igual a 375°C.

3.3. Pruebas Cinéticas

Se realizaron una serie de pruebas adicionales para determinar las frecuencias de recambio de consumo de CO₂ (TOF), utilizando condiciones de reactor pistón diferencial con los algunos catalizadores de la serie B. Los catalizadores seleccionados fueron tres: Rh(1)/m-ZrO₂, Ni(3)/m-ZrO₂ y Ni(1)/t-ZrO₂; los dos últimos fueron elegidos por poseer un %p/p de Ni similar, haciendo posible cargar prácticamente la misma cantidad de metal por experimento para un determinado tiempo de contacto.

El objetivo de las pruebas en estas condiciones experimentales fue obtener información preliminar sobre la cinética de la reacción en cada uno de los sistemas, y poder compararlos según la fase activa y el soporte utilizado. Para ello se determinaron las TOF para cada catalizador usando los datos de conversión experimental y la dispersión de la fase metálica (ver Apéndice D). Los resultados pueden revisarse en las Tabla 3.4 - 3.6.

		$W_{cat}/\dot{n}_{CO_2,in}$ [kg(cat)·s/mmol]				Promedio
		0.0459	0.0573	0.0688	0.0917	
T [°C]	235	$3.43 \cdot 10^{-2}$	$3.66 \cdot 10^{-2}$	$3.45 \cdot 10^{-2}$	$5.66 \cdot 10^{-2}$	$4.05 \cdot 10^{-2}$
	245	$4.32 \cdot 10^{-2}$	$4.31 \cdot 10^{-2}$	$4.72 \cdot 10^{-2}$	$6.80 \cdot 10^{-2}$	$5.04 \cdot 10^{-2}$
	255	$5.02 \cdot 10^{-2}$	$5.40 \cdot 10^{-2}$	$6.32 \cdot 10^{-2}$	$6.94 \cdot 10^{-2}$	$5.92 \cdot 10^{-2}$
	265	$6.09 \cdot 10^{-2}$	$5.96 \cdot 10^{-2}$	$6.51 \cdot 10^{-2}$	$7.72 \cdot 10^{-2}$	$6.57 \cdot 10^{-2}$

Tabla 3.4: *Turnover frequencies* de consumo de CO₂ en s⁻¹ para el catalizador Rh(1)/m-ZrO₂ a diferentes temperaturas y tiempos de contacto.

		$W_{cat}/\dot{n}_{CO_2,in}$ [kg(cat)·s/mmol]				Promedio
		0.1147	0.1376	0.1605	0.1835	
T [°C]	235	$2.35 \cdot 10^{-2}$	$2.30 \cdot 10^{-2}$	$1.88 \cdot 10^{-2}$	$1.79 \cdot 10^{-2}$	$2.08 \cdot 10^{-2}$
	245	$2.75 \cdot 10^{-2}$	$2.52 \cdot 10^{-2}$	$1.98 \cdot 10^{-2}$	$1.99 \cdot 10^{-2}$	$2.31 \cdot 10^{-2}$
	255	$3.14 \cdot 10^{-2}$	$2.73 \cdot 10^{-2}$	$2.33 \cdot 10^{-2}$	$2.42 \cdot 10^{-2}$	$2.65 \cdot 10^{-2}$
	265	$3.39 \cdot 10^{-2}$	$3.53 \cdot 10^{-2}$	$2.84 \cdot 10^{-2}$	$3.10 \cdot 10^{-2}$	$3.21 \cdot 10^{-2}$

Tabla 3.5: *Turnover frequencies* de consumo de CO₂ en s⁻¹ para el catalizador Ni(3)/m-ZrO₂ a diferentes temperaturas y tiempos de contacto.

		$W_{cat}/\dot{n}_{CO_2,in}$ [kg(cat)·s/mmol]				Promedio
		0.1376	0.1605	0.1835	0.2064	
T [°C]	235	$7.80 \cdot 10^{-3}$	$1.27 \cdot 10^{-2}$	$4.72 \cdot 10^{-3}$	$1.30 \cdot 10^{-2}$	$9.55 \cdot 10^{-3}$
	245	$1.02 \cdot 10^{-2}$	$1.60 \cdot 10^{-2}$	$1.16 \cdot 10^{-2}$	$1.64 \cdot 10^{-2}$	$1.35 \cdot 10^{-2}$
	255	$1.57 \cdot 10^{-2}$	$1.57 \cdot 10^{-2}$	$1.21 \cdot 10^{-2}$	$1.71 \cdot 10^{-2}$	$1.51 \cdot 10^{-2}$
	265	$1.62 \cdot 10^{-2}$	$1.66 \cdot 10^{-2}$	$1.44 \cdot 10^{-2}$	$1.88 \cdot 10^{-2}$	$1.65 \cdot 10^{-2}$

Tabla 3.6: *Turnover frequencies* de consumo de CO₂ en s⁻¹ para el catalizador Ni(1)/t-ZrO₂ a diferentes temperaturas y tiempos de contacto.

Como se mencionó en la Sec. 3.1.1, existe una incertidumbre considerable en los valores de dispersión para los catalizadores Ni(3)/m-ZrO₂ y Ni(1)/t-ZrO₂. Por lo tanto, se deben comparar los valores de TOF con cuidado hasta que se pueda obtener una medida más precisa de la dispersión de la fase activa en catalizadores de Ni. Sin embargo, las tendencias generales de dispersión no deberían cambiar de manera considerable y por lo tanto la información de las Tabla 3.5 - 3.6 sigue siendo importante.

Nuevamente el Rh(1)/m-ZrO₂ exhibe la mejor actividad catalítica, obteniéndose las velocidades de reacción más altas con este catalizador. Las TOF se encuentran en el rango 3.43 - 7.72·10⁻² s⁻¹ y tienden a crecer, tanto al aumentar la temperatura de reacción, como el tiempo de contacto en el reactor. Por otra parte para el catalizador Ni(3)/m-ZrO₂ (TOF = 1.79 - 3.53·10⁻² s⁻¹), si bien hay un aumento de las TOF con la temperatura, estas frecuencias decrecen a medida que aumentan los tiempos de contacto. Finalmente, para el caso del sistema catalítico Ni(1)/t-ZrO₂ (TOF = 4.72·10⁻³ - 1.88·10⁻² s⁻¹) no hay tendencias claras con respecto al tiempo de contacto, aunque al igual que para los otros dos catalizadores, un aumento de la temperatura mejora la cinética de reacción. En relación a los cambios del TOF con la temperatura, la explicación es clara. Las constantes de reacción se ven incrementadas exponencialmente con la temperatura según la ecuación de Arrhenius. Es natural entonces que la velocidad de reacción se vea beneficiada del aumento de la temperatura y esto se ve reflejado en las frecuencias de recambio. Con respecto al tiempo de contacto el problema es distinto ya que se observan dos comportamientos opuestos al comparar Rh(1)/m-ZrO₂ y Ni(3)/m-ZrO₂ (ver Fig. 3.15). Al aumentar el tiempo de contacto para los catalizadores, se incrementa la cantidad de metal cargado en el reactor y el número de sitios activos disponibles para la reacción crece. Que la TOF para el catalizador de Ni(3)/m-ZrO₂ disminuya con el tiempo de contacto podría indicar que las limitaciones por transporte de masa se comienzan a hacer relevantes y que es necesario trabajar con cargas de catalizador menores.

Comparando los catalizadores de Ni (ver Fig. 3.16) se puede notar que las tasas de conversión y TOF más altas se consiguen usando Ni(3)/m-ZrO₂. Esto confirma los resultados de la sección anterior y permite afirmar nuevamente que el uso de m-ZrO₂ como soporte presentaría ventajas sobre t-ZrO₂, pues los catalizadores resultantes presentan mejor actividad catalítica. Si observamos con atención los resultados de las tablas 3.5 - 3.6 notamos que casi en todos los casos se usaron los mismos tiempos de contacto ($W_{cat}/\dot{n}_{CO_2,in} = 0.1376 - 0.1835$ [kg(cat)·s/mmol]), por lo que al comparar TOF estamos comparando experiencias donde se cargó la misma cantidad de fase activa (pues los %p/p son prácticamente los mismos). Si recordamos además que las dispersiones de ambos catalizadores son de 9.21 % para el Ni(3)/m-ZrO₂ y de aproximadamente un 16.6% para el Ni(1)/t-ZrO₂ (extrapolando el último valor en base a las dispersiones de los demás sistemas Ni/t-ZrO₂, ver Tabla 3.1) vemos que las mejores actividades se obtuvieron para el catalizador con menor dispersión. Esto podría indicar que el tamaño de los cristales metálicos de Ni sobre la superficie tiene un rol importante en la actividad de los sitios y, en particular, que aquellos cristales de mayor tamaño parecen favorecer una rápida transformación de las especies sobre la superficie del catalizador [31]. Entonces, aunque el soporte juegue un rol relevante en la actividad final de los catalizadores, podemos suponer que este efecto podría estar ligado en mayor medida a diferencias en la dispersión que a las interacciones específicas entre la fase activa y el soporte.

Finalmente notamos que usando catalizadores de Ni nuevamente es posible alcanzar actividades comparables a las de catalizadores de Rh, modificando las condiciones de operación. Esto se puede notar comparando las TOF de Rh(1)/m-ZrO₂ a 235°C con las de Ni(3)/m-ZrO₂ a 265°C donde, con un incremento moderado en la temperatura, las TOF tienen magnitudes similares (ver Fig. 3.15).

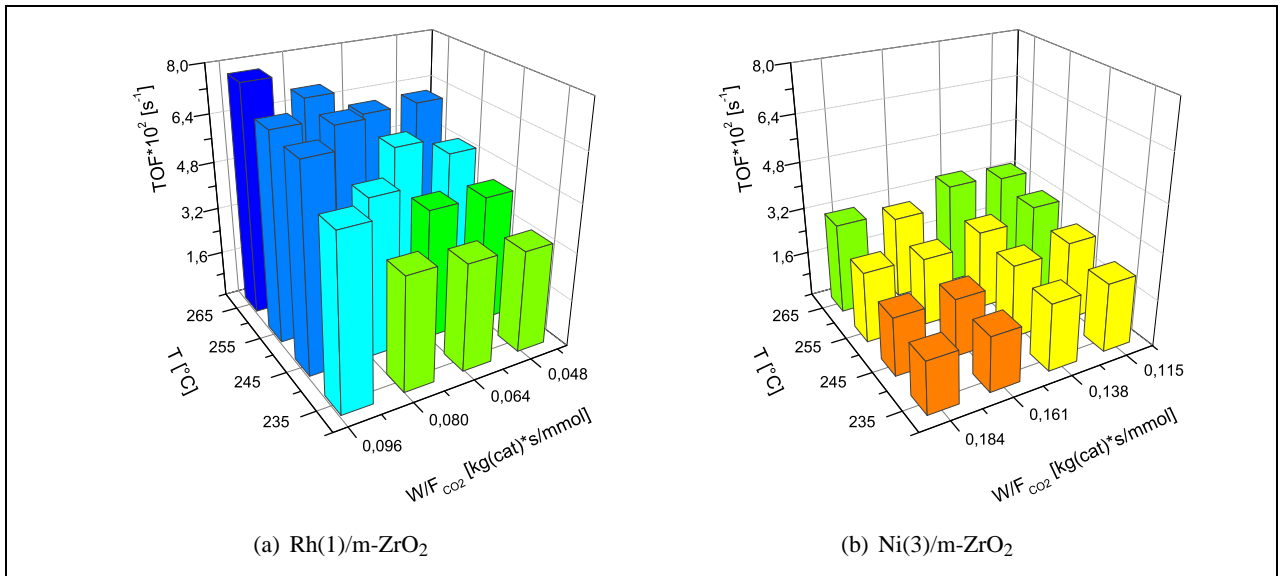


Figura 3.15: Comparación de TOF en catalizadores soportados en m-ZrO₂.

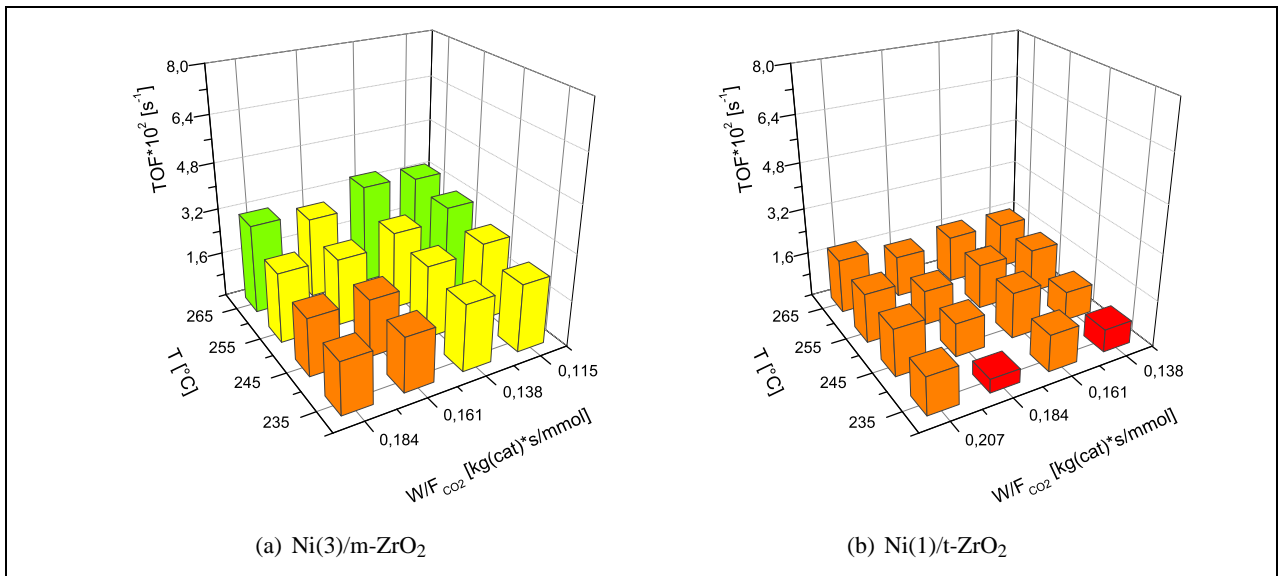


Figura 3.16: Comparación de TOF en catalizadores de Ni soportados en m-ZrO₂ y t-ZrO₂.

Capítulo 4

DISCUSIONES

En cada una de las pruebas realizadas para evaluar la actividad de los catalizadores se realizó un balance de carbono, para chequear que los balances de masa en el sistema se cumplieran. En general, hay diferencias no superiores al 20% en los balances, donde la magnitud del error varió de experimento en experimento. Las pruebas para la serie A de catalizadores son las que presentan los errores más altos, principalmente a causa del esquema de reacción utilizado durante su realización. El control de flujos de entrada al reactor, para esta serie de catalizadores en particular, se realizó por medio de rotámetros de flotador acoplados a una válvula de aguja para regular el caudal de entrada. Esta configuración resultaba poco estable y la válvula se debía ajustar constantemente para mantener el flujo en torno al valor deseado; por lo mismo, los errores en la medición del caudal (que influyen directamente en el cálculo de flujos molares y conversión experimental) pueden explicar las diferencias en el balance de masa. Para la serie B de catalizadores, se cambiaron los rotámetros y válvulas de aguja por controladores de flujo másico acoplados a válvulas electrónicas de regulación, mejorando considerablemente la estabilidad de los flujos de alimentación al reactor. Esto se ve reflejado en que los balances de carbono presentan errores que no superan el 10% en el peor de los casos. Lo mismo ocurre cuando se realizaron las pruebas cinéticas, con errores menores al 5-6% en los balances de masa. Las diferencias en estos balances se asocian a la variabilidad en el control de flujo y a errores humanos en la medición de concentraciones a la salida del reactor (se toman de forma manual por medio de una jeringa de gas y se inyectan posteriormente al cromatógrafo), pero la magnitud de estas variaciones está acotada y no hay una distorsión fuerte en los resultados.

4.1. Caracterización de los catalizadores

4.1.1. Reducción por temperatura programada

Por medio de los estudios de TPR (ver Fig. 3.4-3.6) se obtuvo información acerca de la reducibilidad de los catalizadores de la serie A, los cuales presentaron marcadas diferencias tanto al cambiar la fase metálica como el soporte utilizado para dispersarla. Los catalizadores de Rh resultaron ser los más fáciles de reducir, tal como se esperaba según bibliografía consultada [55-58], con *peaks* de reducción a temperaturas considerablemente más bajas (0-200°C) que para los catalizadores de Ni y Co. La gran capacidad del Rh para disociar H₂ podría explicar esta facilidad de reducción, además de constituir un factor relevante al momento de explicar las diferencias en actividad de los catalizadores preparados pues, para hidrogenar el CO₂, es necesario contar con una gran cantidad de hidrógeno atómico sobre la superficie del catalizador. Al cambiar

el soporte del Rh de SiO₂ a ZrO₂ (monoclínica o tetragonal), las interacciones metal-soporte aumentaron y se produjo un desplazamiento de los *peaks* hacia temperaturas levemente superiores.

Los perfiles de reducción para catalizadores de Ni también exhibieron un comportamiento esperado [59, 60], con *peaks* de reducción a temperaturas mayores que para el Rh, indicando una reducción más difícil de los óxidos metálicos. En los catalizadores de Ni/SiO₂ se encontraron *peaks* asociados a NiO *bulk* y disperso, con el primer tipo aumentando a medida que aumenta d_S (recordando que aumentar la densidad superficial, implica aumentar el porcentaje másico de metal en el catalizador). Cambiando el soporte a m-ZrO₂, al igual que para los catalizadores de Rh, las interacciones aumentan y se identifica un único *peak* a temperaturas más altas. Usando t-ZrO₂ las interacciones también aumentaron con respecto a SiO₂, pero se siguieron identificando dos tipos de óxidos sobre la superficie (NiO disperso y *bulk*). Luego, hay diferencias según la fase cristalina del soporte, donde cada tipo de circonia dispersa de manera distinta el metal, principalmente por las diferencias en el área superficial disponible, ya que el polimorfo tetragonal posee casi tres veces más área que el monoclínico (ver Tabla 3.2), y por lo tanto a igual d_S posee un porcentaje másico de metal mucho mayor que para m-ZrO₂ (ver Apéndice A). Una mayor carga metálica podría explicar una mayor cantidad de NiO *bulk*, incluso cuando los catalizadores fueron preparados para conseguir una dispersión teórica determinada (ajustando cargas con d_S , según el área superficial total del soporte). Esto concuerda también con las curvas de la Fig. 3.6.(a), donde se observó un cambio en el perfil de reducción según el valor de d_S ; para una densidad de 5 átomos por nm², sólo se observó un *peak* de alta temperatura asociada a NiO disperso y luego, a medida que el d_S (y el porcentaje másico de metal) aumentó, apareció un *peak* más intenso a temperaturas menores, asociado a NiO *bulk*. Para los catalizadores de Co los resultados fueron similares a los expuestos para el Ni, con cambios en la fuerzas metal-soporte al cambiar el soporte utilizado. Estos cambios no desplazaron considerablemente los *peaks*, pero si modificaron sus áreas. Cuando se usó m-ZrO₂, el *peak* predominante resultó ser el de alta temperatura asociado a Co₃O₄ con alta interacción metal-soporte, mientras que usando t-ZrO₂ como soporte, sólo se observó un *peak* doble cerca de los 400°C asociado a la reducción en dos etapas de Co₃O₄ *bulk* [61].

Analizando los resultados en la Fig. 3.7, se puede ver que ninguno de los catalizadores logró reducirse por completo en las condiciones en que se realizó el estudio de TPR. Por lo tanto, se determinó que la reducción realizada antes de llevar a cabo la reacción de metanación (pre-tratamiento) debía llevarse a cabo en condiciones más severas que para las TPR. Con esto se espera que durante el desarrollo de las pruebas de actividad todo el metal se encuentre reducido. Los bajos valores para el grado de reducción obtenidos en catalizadores Rh/SiO₂ y Rh/t-ZrO₂ indican que gran parte del metal podría estar ocluido, haciendo difícil su reducción. En general, la reducibilidad para los catalizadores de la serie A sigue el siguiente orden según la fase metálica: Rh>Ni>Co.

Los resultados de TPR para la serie B son análogos a los de la serie A (ver Fig. 3.8-3.9). Cabe mencionar que para los catalizadores Rh/m-ZrO₂ y Rh/t-ZrO₂ con d_S menores a 5 átomos por nm², aparece un *peak* cerca de los 50°C que podría asociarse a Rh₂O₃ con interacciones débiles, causadas por una mala impregnación del metal sobre el soporte al usar cargas tan pequeñas. La forma general de los perfiles se mantiene, aunque hubieron cambios en los grados de reducción alcanzados, donde el principal fue el aumento sustancial del grado de reducción alcanzado con los catalizadores de Rh (ver Fig. 3.10).

4.1.2. Determinación de la dispersión

Un problema importante en este estudio es la incertidumbre asociada a los valores de dispersión calculados para catalizadores de Ni. En primer lugar se intentó realizar la determinación por medio de quimisorción de H₂ sin resultados satisfactorios (ver tabla 3.3). Para remediar esto, se utilizaron los difractogramas obtenidos para catalizadores de Ni con el fin de estimar el tamaño de los cristales con la ecuación de Scherrer (ver apéndice C). Este método presentó inconvenientes, entre ellos que para valores de d_S bajos (y por lo tanto cargas másicas de metal bajas) las señales de los metales en el difractograma son ocultadas por la de los soportes de circonia, debido a la alta cristalinidad de la última. Además el uso de la ecuación de Scherrer entrega el tamaño promedio de cristal, mientras que una partícula podría estar conformada por uno o varios cristales [51].

Por lo tanto es necesario encontrar métodos precisos para la determinación de la dispersión en los catalizadores como, por ejemplo, el uso de un método de quimisorción volumétrico con H₂ u otro gas apropiado como CO [63], o la utilización de microscopía electrónica TEM. Esto permitiría obtener los valores exactos de las TOF y una mejor comparación de la actividad de los catalizadores según su dispersión real.

4.2. Actividad catalítica

4.2.1. Serie A

Las pruebas de actividad catalítica de la serie A, buscan determinar si el uso de Ni y Co como fase activa resulta atractivo en catalizadores para la metanación de CO₂. Específicamente, buscan encontrar una opción viable para reemplazar a catalizadores de metales nobles, obteniendo una actividad catalítica comparable en un rango de temperaturas relativamente bajo (200-400°C).

Con respecto a los catalizadores soportados en SiO₂ se puede mencionar que el Rh exhibió un comportamiento bastante deficiente en cuanto a la conversión de CO₂, a pesar de que se usaron tiempos de contacto altos y que, según antecedentes bibliográficos, se esperaban los mejores resultados cuando la fase activa fuera un metal noble (independiente del soporte usado) [13]. Si bien la selectividad hacia CH₄ del catalizador Rh(5)/SiO₂ fue cercana al 100% para todo el rango de temperaturas estudiado (ver Fig. 3.11.(d)), la baja conversión de CO₂ es probablemente causa de una excesiva carga de metal, pues el soporte SiO₂ posee un área superficial alta. En general, al utilizar SiO₂ como soporte, y en las condiciones experimentales usadas, el Co resulta ser el metal más activo, superando incluso al Rh, y los mejores resultados se obtienen con un d_S igual a 15 átomos por nm².

Para los catalizadores soportados en ZrO₂, los resultados son bastante distintos. En primer lugar, el Rh es el metal más activo en la reacción, tanto en conversión de CO₂ como en selectividad hacia CH₄. Este comportamiento se mantiene sobre los dos polimorfos de circonia y para todos los d_S (y cargas metálicas) preparadas. Los catalizadores de Rh se acercan rápidamente al equilibrio de reacción (ver Fig. 3.11.(b) y (c)) manteniendo selectividades cercanas al 100% en todo el rango de temperaturas estudiado. Esto confirma la buena actividad catalítica que presentan los catalizadores de metales nobles de los grupos 8-10 en la reacción de metanación [13]. Por otra parte, los catalizadores de Co/m-ZrO₂ sufren una disminución en la actividad catalítica con respecto a los sistemas Co/SiO₂, alcanzando las conversiones y selectividades más bajas de todos los catalizadores soportados en m-ZrO₂, y para aquellos de Co/t-ZrO₂, si bien hay una mejora con

respecto a los soportados en m-ZrO₂, la actividad es apenas comparable a la exhibida por los de Co/SiO₂; el metal no se ve beneficiado por el cambio de soporte.

Los catalizadores de Ni/m-ZrO₂ y Ni/t-ZrO₂ incrementan de manera sustancial su actividad con respecto a la SiO₂. Esto ocurre por un aumento de la conversión de CO₂ y principalmente, por una mejora de la selectividad hacia CH₄, comparable a la alcanzada por los catalizadores de Rh. Los mejores resultados para los catalizadores de Ni, en las condiciones utilizadas, se obtuvieron usando t-ZrO₂ como soporte y un d_S igual a 15 átomos por nm². En general, se cumple que a mayor d_S la actividad catalítica aumenta a causa de una mayor cantidad de metal cargado en el catalizador y, por lo tanto, una mayor cantidad de sitios activos en el reactor. Para explicar la baja en selectividad hacia CH₄ de los catalizadores a temperaturas elevadas, se debe recordar la existencia de reacciones en paralelo como lo es la reacción de WGS inverso, que se ve favorecida a altas temperaturas (por ser endotérmica) y podría convertir directamente CO₂ en CO, reduciendo la selectividad.

En base a lo anterior, es de gran importancia el rol que juega el soporte en la actividad catalítica de los sistemas estudiados, tanto al considerar el área superficial disponible en cada soporte para dispersar el metal, como en las interacciones que se generan entre las fases de catalizador. Por ejemplo, observando nuevamente las curvas de actividad para los sistemas Co/SiO₂ y Co/m-ZrO₂, podemos ver que además de existir un cambio en la conversión máxima que es posible alcanzar en las condiciones estudiadas, hay una caída importante en la selectividad hacia CH₄ del catalizador. De manera similar, al cambiar desde los catalizadores Ni/SiO₂ a Ni/m-ZrO₂, no sólo mejora la conversión sino que hay un incremento fuerte en la selectividad hacia CH₄. Esto podría indicar que el soporte participa activamente en el mecanismo de reacción, favoreciendo o inhibiendo la formación de productos secundarios, dependiendo de la fuerza y el tipo de interacciones metal-soporte en el sistema.

4.2.2. Serie B

En la serie B se prepararon catalizadores de Ni y Rh, sobre m-ZrO₂ y t-ZrO₂, con valores más bajos de d_S , ahora entre 1-10 átomos por nm². Adicionalmente se disminuyó el tiempo de contacto para poder trabajar lejos del equilibrio, y estudiar mejor la reacción directa. Los resultados de actividad de esta serie presentaron diferencias claras con respecto a los de la serie A. En primer lugar, para los catalizadores de Ni, se obtuvieron mejores resultados al utilizar m-ZrO₂ y una densidad superficial intermedia (i.e. 5 átomos por nm²). A pesar de haber disminuido en varios órdenes de magnitud el tiempo de contacto, la selectividad del catalizador se mantuvo cercana al 100 % para todo el rango de temperaturas estudiado. Además, el catalizador Ni(5)/m-ZrO₂ puede obtener una actividad comparable a la de un catalizador de Rh, simplemente duplicando la carga de catalizador en el reactor (ver Fig. 3.12.(a) y (b)). Con los catalizadores de Ni/t-ZrO₂, también se obtuvieron selectividades altas y una densidad intermedia óptima (3 átomos por nm²), pero la conversión está por debajo del mejor catalizador de Ni/m-ZrO₂.

Cabe destacar que se obtuvieron las mismas curvas de actividad para los catalizadores Ni(3)/m-ZrO₂ y Ni(3)/t-ZrO₂, es decir, aquellos catalizadores preparados con idéntica dispersión teórica. La diferencia entre ambos sistemas entonces radica en la carga másica de cada uno de ellos, donde el catalizador soportado en t-ZrO₂ casi triplica el porcentaje másico de Ni que posee aquel soportado en m-ZrO₂ (pues el área del polimorfo de circonia tetragonal es casi tres veces mayor que la del monoclinico). Si observamos las dispersiones estimadas para estos sistemas en la tabla 3.1, observamos que las dispersiones no son iguales para ambos sistemas (9.21 % y 15.59 % para Ni(3)/m-ZrO₂ y Ni(3)/t-ZrO₂ respectivamente), y que el catalizador soportado en m-ZrO₂ tiene una

menor dispersión. Si comparamos además el mejor catalizador de Ni/m-ZrO₂ (aquel con d_S igual a 5 átomos por nm²) con el mejor de Ni/t-ZrO₂ (aquel con d_S igual a 3 átomos por nm²), vemos que el más activo también tiene una menor dispersión (11.30% y 15.59% para Ni(5)/m-ZrO₂ y Ni(3)/t-ZrO₂ respectivamente). Luego, parece ser que los catalizadores más activos en la reacción de metanación no son los más dispersos, sino aquellos que poseen menor dispersión, es decir, mayor tamaño de partícula. Conclusiones similares fueron obtenidas para sistemas Rh/ γ -Al₂O₃ en el trabajo de Karelovic et al. [31], postulando que las caras laterales de los cristales de Rh sobre el soporte eran más activas y por lo tanto, exhibiendo sensibilidad estructural. No hay antecedentes de estudios similares con Ni, pero es factible pensar en un efecto similar. Hay que notar que las pruebas realizadas no permiten distinguir por el momento las contribuciones individuales entre dispersión y el rol de la interfase (i.e. tipo y fuerza de interacciones metal-soporte), por lo que es fundamental continuar explorando estas variables en estudios posteriores, cuando se puedan preparar con exactitud y comparar sistemas catalíticos con igual dispersión.

Con los catalizadores de Rh, para las densidades superficiales consideradas y las condiciones de reacción utilizadas, no hay diferencias fuertes en la actividad catalítica según la fase cristalina del soporte. El Rh mantiene altas conversiones de CO₂ y selectividades hacia CH₄ cuando se modifica el soporte, y tiende a mostrar una leve baja en la actividad al aumentar el d_S , obteniéndose los mejores resultados cuando la densidad superficial es la más baja (1 átomo por nm² de soporte). Las dispersiones, calculadas por quimisorción de H₂ (ver tabla 3.3), de los dos mejores catalizadores en este caso son de 33.9% y 29.7% para Rh(1)/m-ZrO₂ y Rh(1)/t-ZrO₂ respectivamente. Nuevamente, si observamos la Fig. 3.13.(b), vemos que la actividad del catalizador menos disperso tiende a ser la mejor, aunque en este caso las variaciones pueden ser causa de la variabilidad asociada a la toma de datos, y no se tienen resultados claros como para los catalizadores de Ni.

En general para la serie B:

- Respecto a los catalizadores de Ni, se obtienen mejores resultados al usar m-ZrO₂ como soporte, y el mejor sistema catalítico preparado fue para un d_S igual a 5 átomos por nm², mostrando una actividad superior incluso a la del mejor catalizador de Ni/t-ZrO₂, que tiene una carga másica superior de Ni.
- El catalizador Rh(1)/t-ZrO₂ presenta una actividad levemente superior al Rh(1)/m-ZrO₂. Sin embargo se debe considerar que al igual que para los catalizadores de Ni, y dada el alta área superficial del soporte t-ZrO₂, el primer catalizador tiene casi tres veces la carga másica del último.
- El catalizador Ni(5)/m-ZrO₂ podría alcanzar una actividad comparable a la exhibida por los catalizadores de Rh, si se usara un tiempo de contacto mayor (e.g. duplicando la masa de catalizador cargada en el reactor).

Si se observan las TPR para los catalizadores de Ni de la serie A, soportados en m-ZrO₂ y t-ZrO₂, se puede notar que para cada uno de los sistemas las especies NiO predominantes son NiO disperso (de alta interacción metal-soporte) y NiO *bulk* respectivamente (en base a las áreas relativas de cada *peak* en las Fig. 3.4-3.6). Para la serie B por otra parte, las especies predominantes son NiO disperso en todos los catalizadores (ver Fig. 3.8 y 3.9). Contrastando esto con las curvas de actividad obtenidas, es posible postular que sobre los catalizadores Ni/t-ZrO₂ la especie más activa durante la reacción corresponde a NiO *bulk*. Cuando se comparan los catalizadores a igual d_S tenemos que para la serie A, los catalizadores Ni/t-ZrO₂ son superiores a los soportados en m-ZrO₂ con respecto a actividad catalítica, y contienen una mayor cantidad de NiO *bulk*. Para la serie B por otra parte (y a igual d_S) los catalizadores Ni/t-ZrO₂ son menos activos que los soportados en m-ZrO₂, y esto

ocurre de manera simultánea con una baja en la cantidad de fase NiO *bulk*. Por otra parte, para los sistemas Ni/m-ZrO₂, la especie más activa sería NiO disperso o de alta interacción.

La información recopilada hasta ahora respalda parcialmente las hipótesis planteadas al inicio de este trabajo. Los catalizadores de Ni/ZrO₂ son buenos sistemas para ser aplicados en la reacción de metanación de CO₂, exhibiendo buena actividad catalítica, particularmente en cuanto a la selectividad hacia CH₄. Si bien es necesario realizar pruebas de estabilidad adicionales, no se desactivan rápidamente y podrían ser reemplazos convenientes a catalizadores de metales nobles. El uso de ZrO₂ como soporte resultó en catalizadores con mejor actividad catalítica que cuando se usó SiO₂, ya sea modificando características como la dispersión de la fase activa o actuando a nivel de superficie, alterando la fuerza y el tipo de sitios activos en el catalizador. Pruebas adicionales se necesitan para profundizar en el efecto específico del soporte.

4.3. Pruebas cinéticas

Teniendo información respecto a las mejores combinaciones metal-soporte y los valores óptimos para la densidad superficial d_s en los catalizadores preparados, se realizó un estudio adicional que buscó recopilar información preliminar respecto de la cinética de reacción. Para ello se trabajó con tiempos de contacto bajos y temperaturas en el rango 235-265°C, manteniendo la conversión de CO₂ bajo el 15% y usando una aproximación de reactor diferencial que permitió estimar las velocidades de reacción. Usando los datos de dispersión, obtenidos mediante la ecuación de Scherrer, finalmente se lograron estimar las TOF para cada catalizador (a 4 temperaturas y tiempos de contacto distintos).

Se seleccionaron los siguientes catalizadores: Ni(3)/m-ZrO₂, Ni(1)/t-ZrO₂ y Rh(1)/m-ZrO₂. Los dos catalizadores de Ni se eligieron por poseer un carga másica de metal muy parecida, permitiendo cargar la misma cantidad de metal para un mismo tiempo de contacto. El catalizador de Rh por otro lado fue uno de los más activos de la serie B, y otra vez se utiliza como estándar de comparación para los catalizadores de Ni.

Observando las TOF para Rh(1)/m-ZrO₂ se verifica la elevada actividad del catalizador, con las tasas de recambio más altas. Los valores de TOF crecieron tanto al aumentar la temperatura como el tiempo de contacto en el reactor, comportamiento esperado dado que las constantes cinéticas aumentan de manera exponencial con la temperatura según la ecuación de Arrhenius y que, a mayor tiempo de contacto, hay más colisiones efectivas entre los reactantes. Con el catalizador Ni(3)/m-ZrO₂ hay una diferencia fundamental pues aunque las TOF aumentan con la temperatura (por las mismas razones expuestas para el catalizador de Rh), decrecen al aumentar el tiempo de contacto. Esto podría indicar que con el aumento del tiempo de contacto (que se realizó cargando más catalizador al reactor y, por lo tanto, aumentando el número de sitios activos disponibles), las limitaciones por transferencia de masa se hacen relevantes. El límite de detección del cromatógrafo usado para analizar la corriente de salida del reactor impidió trabajar usando tiempos de contacto menores, y no se logró verificar si el problema desaparecía mediante una disminución en la carga de catalizador al reactor. Con el catalizador Ni(1)/t-ZrO₂, no hay tendencias claras para las TOF con respecto al tiempo de contacto, aunque si exhibe el mismo comportamiento que los otros dos catalizadores al variar la temperatura.

Al comparar los dos catalizadores de Ni, aquel preparado con m-ZrO₂ como soporte resultó superior catalizando la reacción, exhibiendo velocidades de reacción y TOF más altas en todo el rango de temperatura y tiempos de contacto estudiado (para casi la misma carga de metal).

En base a estas TOF y las curvas de actividad obtenidas para los catalizadores de la serie B (ver Fig. 3.12 y 3.16) se puede afirmar que el uso de m-ZrO₂ como soporte presenta ventajas con respecto a t-ZrO₂, permitiendo la preparación de catalizadores de Ni con mejor actividad catalítica, y que en las condiciones adecuadas es posible obtener resultados comparables a los alcanzados mediante el uso de catalizadores de metales nobles (como el Rh). La sustitución del Rh como fase activa por una de menor costo, como es el Ni, es atractiva en este contexto. Por ejemplo, considerando los catalizadores estudiados en la serie B, si la cantidad cargada de catalizador Ni(5)/m-ZrO₂ fuera el doble que la usada en la experiencia (y en ausencia de limitaciones fuertes por transferencia de masa) la conversión esperada de CO₂ bordearía el 70 %, valor similar al obtenido por el catalizador Rh(1)/m-ZrO₂ (ver Fig. 3.12). Considerando además que los precios de mercado para el Ni y el Rh son de 16 y 45.000 U\$D/kg respectivamente [64, 65], es clara la ventaja del reemplazo de la fase activa.

4.4. Trabajo futuro

Como ya se mencionó, es necesario hacer mejoras en la manera de determinar la dispersión de los catalizadores preparados, pues este parámetro es fundamental al momento de determinar las TOF y comparar la actividad de los distintos sistemas, y así poder concluir sobre el efecto del soporte. Es necesario también caracterizar completamente los catalizadores, sobre todo en lo que respecta a capacidad de adsorción, tipos de sitios superficiales y especies adsorbidas en la superficie en condiciones de reacción (estudios operando-DRIFTS). Por medio de esa información será posible el planteamiento de un mecanismo de reacción adecuado, y un estudio más profundo de la cinética de la reacción.

Las condiciones de reacción se han definido de manera semi-arbitraria en base a una búsqueda bibliográfica y algunas pruebas preliminares, por lo tanto deben ser optimizadas. Esto incluye, por ejemplo, el estudio de diferentes diluciones de lecho, razones H₂/CO₂ y tiempos de contacto. Si bien se realizó una prueba de estabilidad para el catalizador de Ni con mejor desempeño de la serie B (Ni(5)/m-ZrO₂, ver Fig. 3.14), no es suficiente para concluir si los catalizadores Ni/m-ZrO₂ son capaces de mantener su actividad por tiempos prolongados en condiciones de reacción. Se recomienda el desarrollo de pruebas de larga duración, donde el sistema se mantenga en operación por unas 60 h como mínimo, y la caracterización de estos catalizadores para evaluar la cantidad de coque depositado (mediante análisis termogravimétrico TGA) y el tamaño promedio de partícula. Esto pues la deposición de coque, la sinterización de partículas de Ni y la formación de carbonatos estables en la superficie son las principales causas de desactivación de los catalizadores. También sería interesante agregar trazas de contaminantes en la corriente de entrada para analizar la resistencia a distintas fuentes de desactivación.

Debido a limitaciones asociadas a los equipos de análisis de la corriente de salida, no se logró realizar un estudio cinético más detallado y preciso. La determinación de concentraciones de productos gaseosos en la corriente de salida del reactor se vio dificultada por las bajas conversiones de CO₂ alcanzadas (y necesarias para poder trabajar en régimen diferencial) y la dilución de los reactivos. Como el cromatógrafo de gases utilizaba He como carrier, tampoco se pudo determinar la concentración de H₂. Se recomienda utilizar un sistema preciso de medición para determinar las concentraciones en la salida del reactor, que permita ajustar los datos recopilados con un modelo cinético simple y obtener información respecto a las constantes y órdenes de reacción. Además, mediciones más precisas (por ejemplo, usando cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas) ampliarían el rango de trabajo para las variables de operación del sistema (temperatura

y tiempo de contacto).

Si bien no se recopiló suficiente información con respecto a la cinética e intermediarios de reacción, es posible hacer algunas proposiciones sobre el mecanismo de reacción esperado. Según reporta Pokrovski et al. el polimorfo monoclinico de ZrO_2 tiene una mejor capacidad de adsorción de CO_2 que el tetragonal, principalmente debido a una mayor concentración y basicidad de grupos hidroxilos, como también a una acidez de Lewis más fuerte de los cationes Zr^{4+} y una basicidad de Lewis más fuerte de los aniones O^{2-} en la superficie del soporte [66]. Gracias a la basicidad de la m- ZrO_2 , el CO_2 es capaz de adsorberse como bicarbonato (HCO_3^-) [67] y podría hidrogenarse para formar un formiato, continuando la reacción por un mecanismo similar al propuesto por Marwood et al. [45] (ver Fig. 1.9). La menor actividad de los catalizadores soportados en t- ZrO_2 podría ser explicada entonces por la ausencia de sitios de adsorción capaces de formar bicarbonatos y formiatos, lo que dificultaría la ruptura de la molécula de CO_2 para producir CO adsorbido, capaz de hidrogenarse a CH_4 .

Capítulo 5

CONCLUSIONES

En base a lo expuesto anteriormente, se puede concluir lo siguiente con respecto al estudio de catalizadores soportados en ZrO_2 :

- Se prepararon, caracterizaron y probaron catalizadores de Ni, Co y Rh soportados en circonia, que resultaron activos catalizando la reacción de metanación de CO_2 . Los resultados experimentales corroboran la información recopilada durante la investigación bibliográfica, mostrando que el Rh exhibe, en general, las mejores actividades catalíticas en comparación con las demás fases activas, mostrando conversiones altas de CO_2 a temperaturas moderadas y excelentes selectividades hacia CH_4 en todo el rango de temperatura estudiado. Adicionalmente, se prepararon catalizadores de Ni con buena actividad en la reacción, que bajo condiciones ligeramente distintas (aumento en temperatura y/o tiempo de contacto) pueden llegar a ser exhibir actividades comparables a las de los catalizadores de Rh testeados. Por otra parte, los catalizadores de Co resultaron activos pero, en las condiciones estudiadas, presentaron la menor actividad.
- Se comprobó que el uso de circonia como soporte presenta ventajas, aumentando la actividad catalítica de los catalizadores con respecto a aquellos soportados en SiO_2 . El cambio más interesante ocurrió con los catalizadores de Ni, donde no sólo se observaron mejoras en las conversiones de CO_2 alcanzadas, sino que hubo un incremento sustancial en la selectividad hacia CH_4 . En las condiciones estudiadas, la fase monoclinica de la circonia parece ser más activa que la tetragonal cuando se compararon a un mismo d_s , mostrando diferencias según la fase cristalina del soporte. Las pruebas cinéticas preliminares realizadas confirman lo anterior, donde el catalizador Ni(3)/m-ZrO_2 exhibió mejores TOF que el sistema Ni(1)/t-ZrO_2 , a pesar de poseer una carga de metal y dispersión menor, aunque se deben hacer pruebas adicionales.
- Los catalizadores Ni/m-ZrO_2 son una alternativa interesante a los catalizadores de metales nobles, pues a pesar de tener una actividad menor son de mucho menor costo. Como ya se mencionó, cambios moderados en las condiciones de reacción pueden elevar su actividad hasta hacerla comparable a la de los catalizadores de Rh preparados, perfilando estos sistemas como una opción costo-eficiente para reemplazar catalizadores de metales nobles.
- Si bien se intentó preparar catalizadores con dispersiones de metal iguales, normalizando las cargas de metal por unidad de área superficial disponible en el soporte, no hay una relación directa entre la dispersión y el d_s . Sin embargo, los valores reportados deben verificarse utilizando medidas más confiables de dispersión, como métodos volumétricos o microscopía electrónica.

- Es necesario continuar la caracterización de catalizadores para obtener información sobre los tipos de sitios activos generados en cada catalizador y las especies adsorbidas en condiciones de reacción, para lograr proponer un mecanismo de reacción que explique las diferencias en actividad de los catalizadores. Además, es de gran importancia obtener mediciones más precisas de las concentraciones de productos en el efluente del reactor, que permitan extender el rango de trabajo de las variables de operación y recopilar información sobre los parámetros cinéticos.

Referencias

- [1] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. CO₂ emissions from fuel combustion - Highlights. OECD Publishing, 2009.
- [2] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. IEA Statistics - Statistics and Balances. <http://www.iea.org/stats/index.asp>, Noviembre 2012.
- [3] INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation. Inf. téc., 2011.
- [4] INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Inf. téc., Cambridge, United Kingdom, 2007.
- [5] INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Inf. téc., Cambridge, United Kingdom, 2007.
- [6] INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Inf. téc., 2001.
- [7] UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. Vital Climate Change Graphics for Latin America and the Caribbean. UNEP, ECLAC, UNEP/GRID-Arendal, 2010.
- [8] UNITED NATIONS FRAMEWORK ON CLIMATE CHANGE. Essential Background. http://unfccc.int/essential_background/items/6031.php, Marzo 2012.
- [9] UNITED NATIONS FRAMEWORK ON CLIMATE CHANGE. Kyoto Protocol Intro. http://unfccc.int/essential_background/kyoto_protocol/items/6034.php, Marzo 2012.
- [10] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. CO₂ Capture and Storage - CCS. <http://www.iea.org/ccs/>, Agosto 2012.
- [11] SCOTTISH CARBON CAPTURE & STORAGE. CCS Education Centre. <http://www.sccs.org.uk/public>, Noviembre 2012.
- [12] PARSONS BRINCKERHOFF, GLOBAL CCS INSTITUTE. Accelerating the uptake of CCS: Industrial use of captured carbon dioxide. 2011, 260 págs.
- [13] WEI, W., JINLONG, G. Methanation of carbon dioxide: an overview. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 5(1): 2–10, 2011.
- [14] DNV RESEARCH & INNOVATION. Carbon dioxide utilization. Electrochemical conversion of CO₂ - Opportunities and Challenges. 2011.

- [15] BEULS, A., SWALUS, C., JACQUEMIN, M., HEYEN, G., KARELOVIC, A., RUIZ, P. Methanation of CO₂: Further insight into the mechanism over Rh/ γ -Al₂O₃ catalyst. Applied Catalysis B: Environmental., In Press, 2011.
- [16] JACQUEMIN, M., BEULS, A., RUIZ, P. Catalytic production of methane from CO₂ and H₂ at low temperature: Insight on the reaction mechanism. Catalysis Today, 157(1-4): 462–466, 2010.
- [17] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. IEA Energy Technology Essentials - Hydrogen Production & Distribution. <http://www.iea.org/techno/essentials.htm>, Noviembre 2012.
- [18] HASHIMOTO, K., YAMASAKI, M., MEGURO, S., SASAKI, T., KATAGIRI, H., IZUMIYA, K., KUMAGAI, N., HABAZAKI, H., AKIYAMA, E., ASAMI, K. Materials for global carbon dioxide recycling. Corrosion Science, 44(2): 371–386, 2002.
- [19] DU, G., LIM, S., YANG, Y., WANG, C., PFEFFERLE, L., HALLER, G.L. Methanation of carbon dioxide on Ni-incorporated MCM-41 catalysts: The influence of catalyst pretreatment and study of steady-state reaction. Journal of Catalysis, 249: 370–379, 2007.
- [20] YAMASAKI, M., HABAZAKI, H., ASAMI, K., IZUMIYA, K., HASHIMOTO, K. Effect of tetragonal ZrO₂ on the catalytic activity of Ni/ZrO₂ catalyst prepared from amorphous Ni-Zr alloys. Catalysis Communications, 7(1): 24–28, 2006.
- [21] CAI, M., WEN, J., CHU, W., CHENG, X., LI, Z. Methanation of carbon dioxide on Ni/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts: Effects of ZrO₂ promoter and preparation method of novel ZrO₂-Al₂O₃ carrier. Journal of Natural Gas Chemistry, 20: 318–324, 2011.
- [22] PERKAS, N., AMIRIAN, G., ZHONG, Z., TEO, J., GOFER, Y., GEDANKEN, A. Methanation of carbon dioxide on Ni catalysts on mesoporous ZrO₂ doped with rare earth oxides. Catalysis Letters, 130: 455–462, 2009.
- [23] OCAMPO, F., LOUIS, B., ROGER, A.C. Methanation of carbon dioxide over nickel-based Ce_{0.72}Zr_{0.28}O₂ mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method. Applied Catalysis A: General, 369(1-2): 90–96, 2009.
- [24] SONG, H., YANG, J., ZHAO, J., CHOU, L. Methanation of Carbon Dioxide over a Highly Dispersed Ni/La₂O₃ Catalyst. Chinese Journal of Catalysis, 31(1): 21–23, 2010.
- [25] KOWALCZYK, Z., STOLECKI, K., RARÓG-PILECKA, W., MIŚKIEWICZ, E., WILCZKOWSKA, E., KARPIŃSKI, Z. Supported ruthenium catalysts for selective methanation of carbon oxides at very low CO_x/H₂ ratios. Applied Catalysis A: General, 342: 35–39, 2008.
- [26] ABE, T., AKAMARU, S., WATANABE, K. Surface modification of Al₂O₃ ceramic grains using a new RF sputtering system developed for powdery materials. Journal of Alloys and Compounds, 377: 194–201, 2004.
- [27] AKAMARU, S., HIGASHIDE, S., HARA, M., ABE, T. Surface coating of small SiO₂ particles with TiO₂ thin layer by using barrel-sputtering system. Thin Solid Films, 513: 103–109, 2006.
- [28] ABE, T., TANIZAWA, M., WATANABE, K., TAGUCHI, A. CO₂ methanation property of Ru nanoparticle-loaded TiO₂ prepared by a polygonal barrel-sputtering method. Energy Environmental Science, 2: 315–321, 2009.

- [29] JÍMENEZ, V., SÁNCHEZ, P., PANAGIOTOPOULOU, P., VALVERDE, J., ROMERO, A. Methanation of CO, CO₂ and selective methanation of CO, in mixtures of CO and CO₂, over ruthenium carbon nanofibers catalysts. Applied Catalysis A: General, 390: 35–44, 2010.
- [30] SHARMA, S., HU, Z., ZHANG, P., MCFARLAND, E.W., METIU, H. CO₂ methanation on Ru-doped ceria. Journal of Catalysis, 278(2): 297–309, 2011.
- [31] KARELOVIC, A., RUIZ, P. CO₂ hydrogenation at low temperature over Rh/gamma-Al₂O₃ catalysts: Effect of the metal particle size on catalytic performances and reaction mechanism. Applied Catalysis B: Environmental, 113-114: 237–249, 2012.
- [32] SWALUS, C., JACQUEMIN, M., POLEUNIS, C., BERTRAND, P., RUIZ, P. CO₂ methanation on Rh/gamma-Al₂O₃ catalyst at low temperature: “In situ” supply of hydrogen by Ni/activated carbon catalyst. Applied Catalysis B: Environmental, 125: 41–50, 2012.
- [33] PANAGIOTOPOULOU, P., KONDARIDES, D.I., VERYKIOS, X.E. Selective methanation of CO over supported noble metal catalysts: Effects of the nature of the metallic phase on catalytic performance. Applied Catalysis A: General, 344: 45–54, 2008.
- [34] GOGATE, M.R., DAVI, R.J. Comparative study of CO and CO₂ hydrogenation over supported Rh–Fe catalysts. Catalysis Communications, 11: 901–906, 2010.
- [35] YU, K.P., YU, W.Y., C., K.M., LIOU, Y.C., CHIEN, S.H. Pt/titania-nanotube: A potential catalyst for CO₂ adsorption and hydrogenation. Applied Catalysis B, 84: 112–118, 2008.
- [36] PARK, J., MCFARLAND, E.W. A highly dispersed Pd-Mg/SiO₂ catalyst active for methanation of CO₂. Journal of Catalysis, 266: 92–97, 2009.
- [37] ZHANG, Y., JACOBS, G., SPARKS, D.E., DRY, M.E., DAVIS, B.H. CO and CO₂ hydrogenation study on supported cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalysts. Catalysis Today, 71: 411–418, 2002.
- [38] CHITPONG, N., PRASERTHDAM, P., JONGSOMJIT, B. A study on characteristics and catalytic properties of Co/ZrO₂-B catalysts towards methanation. Catalysis Letters, 128: 119–126, 2009.
- [39] JONGSOMJIT, B., PINKAEW, K., MEKASUWANDUMRONG, O., PANPRANOT, J., SHOTIPRUK, A., PRASERTHDAM, P., JAMES G. GOODWIN, J. Zirconia Modification on Nanocrystalline Titania-Supported Cobalt Catalysts for Methanation. Engineering Journal, 16(4): 29–38, 2012.
- [40] HERTL, W. Surface chemistry of zirconia polymorphs. Langmuir, 5: 96–100, 1989.
- [41] CHOE, S., KANG, H., KIM, S., PARK, S., PARK, D., HUH, D. Adsorbed Carbon Formation and Carbon Hydrogenation for CO₂ Methanation on the Ni(111) Surface: ASED-MO Study. Bulletin of the Korean Chemical Society, 26(11): 1682–1688, 2005.
- [42] FITZHARRIS, W.D., KATZER, J.R., MANOGUE, W.H. Sulfur deactivation of nickel methanation catalysts. Journal of Catalysis, 76(2): 369–384, 1982.
- [43] LAPIDUS, A., GAIDAI, N., NEKRASOV, N., TISHKOVA, L., AGAFONOV, Y., MYSHENKOVA, T. The mechanism of carbon dioxide hydrogenation on copper and nickel catalysts. Petroleum Chemistry, 47(2): 75–82, 2007.

- [44] MARTIN, G.A., PRIMET, M., DALMON, J.A. Reactions of CO and CO₂ on NiSiO₂ above 373 K as studied by infrared spectroscopic and magnetic methods. Journal of Catalysis, 53(3): 321–330, 1978.
- [45] MARWOOD, M., DOEPPER, R., RENKEN, A. In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions The catalytic hydrogenation of CO₂. Applied Catalysis A: General, 151(1): 223–246, 1997.
- [46] SCIRÈ, S., CRISAFULLI, C., MAGGIORE, R., MINICÒ, S., GALVAGNO, S. Influence of the support on CO₂ methanation over Ru catalysts: an FT-IR study. Catalysis Letters, 51(1): 41–45, 1998.
- [47] PEEBLES, D.E., GOODMAN, D.W., WHITE, J.M. Methanation of carbon dioxide on nickel (100) and the effects of surface modifiers. Journal of Physical Chemistry, 87: 4378–4387, 1983.
- [48] WEATHERBEE, G.D., BARTHOLOMEW, C.H. Hydrogenation of CO₂ on Group VIII Metals: II. Kinetics and Mechanism of CO₂ Hydrogenation on Nickel. Journal of Catalysis, 77: 460–472, 1982.
- [49] KIM, H.Y., LEE, H.M., PARK, J.N. Bifunctional mechanism of CO₂ methanation on Pd-MgO/SiO₂ catalyst: independent roles of MgO and Pd on CO₂ methanation. Journal of Physical Chemistry, 114: 7128–7131, 2010.
- [50] HUBBARD, A.T. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. CRC Press, Nueva York, 2002.
- [51] ERTL, G., KNÖZINGER, H., SCHÜTH, F., WEITKAMP, J. (Eds.) Handbook of Heterogeneous Catalysis. John Wiley & Sons Inc., 2008, 4270 págs.
- [52] BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society, 60(2): 309–319, 1938.
- [53] EVERETT, D.H. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part I. Pure & Applied Chemistry, 31(4): 577–638, 1972.
- [54] PEREGO, C., PERATELLO, S. Experimental methods in catalytic kinetics. Catalysis Today, 52(2-3): 133–145, 1999.
- [55] GUTIERREZ, A., KAILA, R., HONKELA, M., SLIOOR, R., KRAUSE, A. Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts. Catalysis Today, 147: 239–246, 2009.
- [56] WANG, J., LÓPEZ, T., BOKHIMI, X., NOVARO, O. Phase composition, reductibility and catalytic activity of Rh/zirconia and Rh/zirconia-ceria catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 239: 249–256, 2005.
- [57] WANG, Y., SONG, Z., MA, D., LUO, H., LIANG, D., BAO, X. Characterization of Rh-based catalysts with EPR, TPR, IR and XPS. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 149: 51–61, 1999.
- [58] YAN, Q., WU, T., WENG, W., TOGHIANI, H., WAN, H., PITTMAN JR., C. Partial oxidation of methane to H₂ and CO over Rh/SiO₂ and Ru/SiO₂ catalysts. Journal of Catalysis, 226(2): 247–259, 2004.

- [59] VENUGOPAL, A., NAVEEN KUMAR, S., ASHOK, J., HARI PRASAD, D., DURGA KUMARI, V., PRASAD, K., SUBRAHMANYAM, M. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni/SiO₂. International Journal of Hydrogen Energy, 32: 1782–1788, 2007.
- [60] SONG, Y.Q., HE, D.H., XU, B.Q. Effects of preparation methods of ZrO₂ support on catalytic performances of Ni/ZrO₂ catalysts in methane partial oxidation to syngas. Applied Catalysis A: General, 337(1): 19 – 28, 2008.
- [61] JACOBS, G., JI, Y., DAVIS, B.H., CRONAUER, D., KROPF, A.J., MARSHALL, C.L. Fischer–Tropsch synthesis: Temperature programmed EXAFS/XANES investigation of the influence of support type, cobalt loading, and noble metal promoter addition to the reduction behavior of cobalt oxide particles. Applied Catalysis A: General, 333(2): 177 – 191, 2007.
- [62] DÍAZ ALVARADO, F., GRACIA, F. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation. Chemical Engineering Journal, 165(2): 649 – 657, 2010.
- [63] GEYER, R., HUNOLD, J., KECK, M., KRAAK, P., PACHULSKI, A., SCHODEL, R. Methods for Determining the Metal Crystallite Size of Ni Supported Catalysts. Chemie Ingenieur Technik, 84: 160–164, 2012.
- [64] KITCO. Rhodium Charts. <http://www.kitco.com/charts/rhodium.html>, Octubre 2012.
- [65] LONDON METAL EXCHANGE. Nickel prices, charts, historical prices. <http://www.metalprices.com/metal/nickel/lme-nickel-cash-official>, Octubre 2012.
- [66] POKROVSKI, K., JUNG, K.T., BELL, A.T. Investigation of CO and CO₂ Adsorption on Tetragonal and Monoclinic Zirconia. Langmuir, 17(14), 2001.
- [67] BACHILLER-BAEZA, B., RODRIGUEZ-RAMOS, I., GUERRERO-RUIZ, A. Interaction of Carbon Dioxide with the Surface of Zirconia Polymorphs. Langmuir, 14(13): 3556–3564, 1998.
- [68] LEVENSPIEL, O. Ingeniería de las reacciones químicas. Ediciones Repla S.A., 1987.
- [69] PURNAMA, H. Catalytic Study of Copper based Catalysts for Steam Reforming of Methanol. Tesis de Doctorado, Technische Universitat Berlin, 2003.

Apéndices

Apéndice A

CATALIZADORES UTILIZADOS

Los catalizadores preparados y usados en el desarrollo de la tesis son presentados a continuación, indicando la notación utilizada para referirse a ellos, la densidad superficial usada d_s y el %p/p resultante.

A.1. Serie A

Metal	Soporte	d_s	%p/p Metal	Notación
Ni	SiO ₂	5	8.67	Ni(5)/SiO ₂
		10	15.62	Ni(10)/SiO ₂
		15	21.31	Ni(15)/SiO ₂
	m-ZrO ₂	5	1.87	Ni(5)/m-ZrO ₂
		10	3.29	Ni(10)/m-ZrO ₂
		15	4.83	Ni(15)/m-ZrO ₂
	t-ZrO ₂	5	4.93	Ni(5)/t-ZrO ₂
		10	10.15	Ni(10)/t-ZrO ₂
		15	14.30	Ni(15)/t-ZrO ₂
Co	SiO ₂	5	8.64	Co(5)/SiO ₂
		10	15.46	Co(10)/SiO ₂
		15	20.98	Co(15)/SiO ₂
	m-ZrO ₂	5	1.68	Co(5)/m-ZrO ₂
		10	3.29	Co(10)/m-ZrO ₂
		15	4.56	Co(15)/m-ZrO ₂
	t-ZrO ₂	5	5.42	Co(5)/m-ZrO ₂
		10	10.09	Co(10)/m-ZrO ₂
		15	14.16	Co(15)/m-ZrO ₂
Rh	SiO ₂	5	14.11	Rh(5)/SiO ₂
	m-ZrO ₂	5	2.73	Rh(5)/m-ZrO ₂
		10	5.29	Rh(10)/m-ZrO ₂
	t-ZrO ₂	5	9.07	Rh(5)/t-ZrO ₂
		10	16.32	Rh(10)/t-ZrO ₂

Tabla A.1: Serie A de catalizadores. Cargas nominales de metal y notación utilizada.

A.2. Serie B

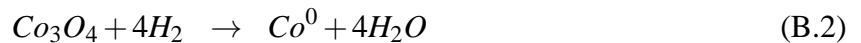
Metal	Soporte	d_s	%p/p Metal	Notación
Ni	m-ZrO ₂	3	1.13	Ni(3)/m-ZrO ₂
		5	1.87	Ni(5)/m-ZrO ₂
		10	3.29	Ni(10)/m-ZrO ₂
	t-ZrO ₂	1	1.04	Ni(1)/t-ZrO ₂
		3	3.04	Ni(3)/t-ZrO ₂
		5	4.93	Ni(5)/t-ZrO ₂
Rh	m-ZrO ₂	1	0.66	Rh(1)/m-ZrO ₂
		3	1.97	Rh(3)/m-ZrO ₂
	t-ZrO ₂	1	1.80	Rh(1)/t-ZrO ₂
		5	9.07	Rh(5)/t-ZrO ₂

Tabla A.2: Serie B de catalizadores. Cargas nominales de metal y notación utilizada.

Apéndice B

CONSUMOS DE HIDRÓGENO DURANTE TPR

La reducibilidad de las especies durante las experiencias de reducción a temperatura programada fueron evaluadas por medio de los consumos de H_2 durante las mismas. Utilizando el área bajo cada curva de TPR se determinó el consumo específico de H_2 (Q_{H_2}) y el grado de reducción alcanzado (G_{red}). El consumo específico fue estimado en base a la cantidad teórica de metal contenida en las muestras y calculando la cantidad de metal reducido en base al consumo y la estequiometría de reducción específica, detallada para el Ni, Co y Rh en la Ec. B.1, B.2 y B.3 respectivamente:



Una vez determinada el área bajo la curva de TPR (A_{TPR}) se calcularon los moles totales de H_2 consumidos (n_{H_2}) en base a la siguiente expresión, determinada por medio de una calibración previa del equipo:

$$n_{H_2} = 1.481 \cdot 10^{-4} [\text{mol } H_2/\text{V}\cdot\text{s}] \cdot A_{TPR} \quad (B.4)$$

Posteriormente se calcula la cantidad de moles metálicos cargados en base al %p/p de metal y la masa de catalizador usado, y se obtiene el consumo específico de H_2 :

$$Q_{H_2} = \frac{n_{H_2} \cdot A_{r,i}}{m_{cat} \cdot \%p/p} \quad (B.5)$$

Donde $A_{r,i}$ es la masa atómica del metal ($i = \text{Ni, Co, Rh}$) y m_{cat} la masa de catalizador cargada en el reactor. Por último, el grado de reducción se calcula en base a la cantidad experimental consumida de H_2 con respecto a la cantidad teórica necesaria para reducir todo el metal disponible (según la masa y %p/p del catalizador), luego:

$$G_{red} = \frac{n_{H_2} \cdot A_{r,i} \cdot \alpha_i}{m_{cat} \cdot \%p/p} \quad (B.6)$$

Donde α_i es un coeficiente específico para cada metal relacionado con la estequiometría de reducción y corresponde a 1, 4/3 y 3/2 para $i = Ni, Co, Rh$ respectivamente. Los resultados se resumen en la siguiente tabla:

Catalizador	Área TPR [V·s]	Consumo específico H ₂ [mol H ₂ /mol metal]	Grado de reducción [mol H ₂ /mol H ₂ teórico]
Ni(5)/SiO ₂	0.5568	0.5580	0.56
Ni(10)/SiO ₂	1.0363	0.5766	0.58
Ni(15)/SiO ₂	1.3965	0.5695	0.57
Ni(3)/m-ZrO ₂	0.0735	0.5641	0.56
Ni(5)/m-ZrO ₂	0.1266	0.5884	0.59
Ni(10)/m-ZrO ₂	0.2109	0.5580	0.56
Ni(15)/m-ZrO ₂	0.3090	0.5564	0.56
Ni(1)/t-ZrO ₂	0.0507	0.4239	0.42
Ni(3)/t-ZrO ₂	0.1618	0.4633	0.46
Ni(5)/t-ZrO ₂	0.3362	0.5924	0.59
Ni(10)/t-ZrO ₂	0.5738	0.4914	0.49
Ni(15)/t-ZrO ₂	0.8279	0.5033	0.50
Co(5)/SiO ₂	0.6399	0.6466	0.48
Co(10)/SiO ₂	1.1745	0.6632	0.50
Co(15)/SiO ₂	1.7127	0.7126	0.53
Co(5)/m-ZrO ₂	0.1036	0.5374	0.40
Co(10)/m-ZrO ₂	0.2099	0.5570	0.42
Co(15)/m-ZrO ₂	0.2846	0.5448	0.41
Co(5)/t-ZrO ₂	-	-	-
Co(10)/t-ZrO ₂	0.5724	0.4951	0.37
Co(15)/t-ZrO ₂	-	-	-
Rh(5)/SiO ₂	0.3222	0.3480	0.23
Rh(1)/m-ZrO ₂	0.0651	1.4911	0.99
Rh(3)/m-ZrO ₂	0.1504	1.1653	0.78
Rh(5)/m-ZrO ₂	0.2106	1.1747	0.78
Rh(10)/m-ZrO ₂	0.3591	1.0345	0.69
Rh(1)/t-ZrO ₂	0.1199	1.0153	0.68
Rh(5)/t-ZrO ₂	0.0371	0.1819	0.13
Rh(10)/t-ZrO ₂	0.8095	0.7560	0.50

Tabla B.1: Consumos específicos y grados de reducción alcanzados durante experimentos de TPR.

Apéndice C

MEDIDAS DE DISPERSIÓN A PARTIR DE PATRONES DRX

Se utilizaron los patrones de difracción de los catalizadores en forma de polvo, obtenidos por DRX, para estimar el tamaño promedio de las partículas en los catalizadores preparados de la serie B. Esto fue realizado por medio de la utilización de la ecuación de Scherrer, que establece una relación entre la radiación incidente, la posición angular del peak de difracción y la anchura del mismo (β) [51]:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{C.1})$$

En la expresión anterior L es el tamaño de cristal, K es un factor de forma (para partículas esféricas igual a 0.94), λ la longitud de onda de los rayos X (para Cu-K α , $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) y θ el ángulo de Bragg correspondiente al máximo del peak de difracción (en rad). Para determinar β se utilizó el promedio de $\beta_{1/2}$, correspondiente al ancho del peak a la mitad de la intensidad máxima del mismo (en rad), y β_i , que corresponde al ancho de un rectángulo de igual área y altura que el peak de difracción (en rad). Se utilizó el software Fytk© para ajustar peaks gaussianos y determinar el FWHM en cada difractograma. La tabla C.1 resume los cálculos y valores de tamaño de cristal para los distintos catalizadores, donde sólo se consideró el peak más intenso asociado a la fase metálica correspondiente.

Serie	Catalizador	2θ [°]	β_i [rad]	$\beta_{1/2}$ [rad]	L_i [nm]	$L_{1/2}$ [nm]	L_{prom} [nm]
A	Ni(10)/SiO ₂	43.2	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	13.5	14.4	14.0
	Ni(10)/m-ZrO ₂	43.5	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	10.1	10.7	10.4
	Ni(10)/t-ZrO ₂	42.3	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	12.1	12.9	12.5
	Co(10)/t-ZrO ₂	36.9	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	12.9	13.7	13.3
	Rh(10)/t-ZrO ₂	54.1	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$	7.0	7.4	7.2
B	Ni(3)/m-ZrO ₂	43.2	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	10.6	11.3	11.0
	Ni(5)/m-ZrO ₂	43.2	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	8.7	9.2	8.9
	Ni(3)/t-ZrO ₂	43.4	$2.4 \cdot 10^{-2}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	6.3	6.7	6.5
	Ni(5)/t-ZrO ₂	43.3	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$	6.7	7.1	6.9

Tabla C.1: Tamaños de cristal a partir de patrones de difracción, estimados mediante la ecuación de Scherrer.

Una vez calculados los tamaños de cristal, y suponiendo que son iguales a los tamaños de partícula en los catalizadores preparados, se estimó la dispersión (D) de los catalizadores mediante la siguiente relación, que asume partículas esféricas [51]:

$$D = \frac{6}{L} \cdot \frac{v_m}{a_m} \quad (\text{C.2})$$

Donde v_m es el volumen ocupado por un átomo de metal (en \AA^3) y a_m es el área superficial que ocupa el mismo átomo sobre la superficie (en \AA^2); los valores de v_m y a_m para Ni, Co y Rh se presentan en la tabla C.2. Con esta información y los valores promedio de la tabla C.1, se calculó la dispersión para cada uno de los catalizadores. Los resultados se resumen en la tabla 3.1 ubicada en la Sec. 3.1.1.

Metal	v_m [\AA^3]	a_m [\AA^2]
Ni	10.95	6.51
Co	11.00	5.43
Rh	13.78	7.58

Tabla C.2: Parámetros utilizados para el cálculo de la dispersión en catalizadores [51].

Apéndice D

CÁLCULO DE FRECUENCIAS DE RECAMBIO (TOF)

Durante las pruebas cinéticas se trabajó en condiciones de baja conversión de CO₂, generalmente manteniéndola bajo un 15%. Entonces es posible aproximar el sistema como un reactor pistón diferencial y simplificar el cálculo de las velocidades de reacción, pues se considera que la velocidad de reacción es constante en todos los puntos del reactor. Para un sistema de reacción tipo flujo pistón, la ecuación de diseño se puede escribir como [68]:

$$\frac{W_{cat}}{\dot{n}_{A,in}} = \int_{X_{A,in}}^{X_{A,out}} \frac{dX_A}{-r_A} = \frac{X_{A,out} - X_{A,in}}{(-r_A)_{media}} \quad (D.1)$$

Donde W_{cat} es la masa de catalizador cargada en el reactor (en kg), $\dot{n}_{A,in}$ el flujo molar de entrada del reactivo límite (en mmol/s), $X_{A,in}$ la conversión a la entrada del reactor, $X_{A,out}$ la conversión a la salida y $(-r_A)_{media}$ la velocidad de reacción media (en mmol/kg(cat)·s). Por lo tanto, y si la conversión a la entrada es cero:

$$(-r_A)_{media} = \frac{\dot{n}_{A,in} \cdot X_A}{W_{cat}} \quad (D.2)$$

Esta última ecuación se utilizó para determinar las velocidades de reacción para las pruebas cinéticas realizadas, usando los datos de conversión de CO₂ experimental recopilados a distintos tiempos de contacto ($W_{cat}/\dot{n}_{CO_2,in}$) y temperaturas. Los valores de velocidad calculados para cada uno de los tres catalizadores estudiados se presentan en las tablas D.1 a D.3.

		$W_{cat}/\dot{n}_{CO_2,in}$ [kg(cat)·s/mmol]			
		0.0459	0.0573	0.0688	0.0917
T [°C]	235	0.71	0.75	0.71	1.17
	245	0.89	0.89	0.97	1.40
	255	1.03	1.11	1.30	1.43
	265	1.26	1.23	1.34	1.59

Tabla D.1: Velocidades de reacción medias, en mmol/kg(cat)·s, para el catalizador Rh(1)/m-ZrO₂ a diferentes temperaturas y tiempos de contacto.

		$W_{cat}/\dot{n}_{CO_2,in}$ [kg(cat)·s/mmol]			
		0.1147	0.1376	0.1605	0.1835
T [°C]	235	0.42	0.40	0.33	0.32
	245	0.49	0.44	0.35	0.35
	255	0.56	0.48	0.41	0.43
	265	0.60	0.62	0.50	0.55

Tabla D.2: Velocidades de reacción medias, en mmol/kg(cat)·s, para el catalizador Ni(3)/m-ZrO₂ a diferentes temperaturas y tiempos de contacto.

		$W_{cat}/\dot{n}_{CO_2,in}$ [kg(cat)·s/mmol]			
		0.1376	0.1605	0.1835	0.2064
T [°C]	235	0.23	0.37	0.14	0.38
	245	0.30	0.47	0.34	0.48
	255	0.46	0.46	0.36	0.50
	265	0.48	0.49	0.43	0.55

Tabla D.3: Velocidades de reacción medias, en mmol/kg(cat)·s, para el catalizador Ni(1)/t-ZrO₂ a diferentes temperaturas y tiempos de contacto.

Una vez calculadas las velocidades de reacción, obtener las TOF sólo requiere conocer la cantidad de metal cargada por experimento y la dispersión de la fase activa:

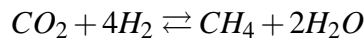
$$TOF = \frac{\dot{n}_{A,in} \cdot X_A}{n_{metal} \cdot D} = (-r_A)_{media} \cdot \frac{A_{r,metal} \cdot 10^{-6}}{\%p/p \cdot D} \quad (D.3)$$

Donde TOF es la frecuencia de recambio (en s⁻¹), $\dot{n}_{A,in}$ el flujo molar de entrada del reactivo límite (en mmol/s), X_A la conversión a la salida del reactor, n_{metal} la cantidad de metal cargado en el experimento (en mmol), D la dispersión de metal en el catalizador, $(-r_A)_{media}$ la velocidad de reacción media (en mmol/kg(cat)·s), $A_{r,metal}$ es la masa atómica del metal (en g/mol) y %p/p es la carga másica de metal en el catalizador. Con esta última ecuación se obtienen finalmente las TOF para los catalizadores estudiados, como se mostraron en las tablas 3.4 a 3.6 de la Sec. 3.3.

Apéndice E

EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

Para verificar que la reacción inversa no enmascaraba los datos obtenidos en los experimentos, se realizó un cálculo con el fin de determinar los valores de las constantes de equilibrio en condiciones de reacción. En estos cálculos sólo se consideró la reacción de metanación:



Para esta ecuación, la constante de equilibrio queda definida como:

$$K_{eq} = \frac{k_d}{k_i} = \frac{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}^2}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^4} \quad (E.1)$$

Donde k_d es la constante de reacción directa, k_i la constante de reacción inversa y P_i es la presión parcial del componente i (CO_2 , H_2 , CH_4 , H_2O). Escribiendo la velocidad de reacción global r en función de las constantes tenemos que:

$$\begin{aligned} r &= k_d P_{CO_2}^a P_{H_2}^b - k_i P_{CH_4}^c P_{H_2O}^d \\ r &= k_d P_{CO_2}^a P_{H_2}^b \left\{ 1 - K_{eq}^{-1} \cdot \frac{P_{CH_4}^c P_{H_2O}^d}{P_{CO_2}^a P_{H_2}^b} \right\} \end{aligned} \quad (E.2)$$

Primero se calculó la constante de equilibrio de la reacción utilizando información de la entalpía y energía libre. Para ello se utilizaron las siguientes ecuaciones [69]:

$$\Delta G_{298K}^0 = -RT \cdot \ln K_{298K} \quad (E.3)$$

$$\ln K = \ln K_{298K} - \frac{\Delta H_{298K}^0}{R} \left\{ \frac{1}{T} - \frac{1}{298K} \right\} \quad (E.4)$$

Sabiendo que en la metanación de CO_2 , ΔH_{298K}^0 y ΔG_{298K}^0 equivalen a -252.9 kJ/mol y -130.8 kJ/mol respectivamente [13], se puede calcular la constante de equilibrio K para la reacción a las distintas temperaturas usadas en los experimentos, tal como se muestra en la tabla E.1.

T [°C]	K_{eq} [atm ⁻²]	K_{eq}^{-1} [atm ²]
235	$4.0 \cdot 10^4$	$2.5 \cdot 10^{-5}$
245	$1.3 \cdot 10^4$	$7.9 \cdot 10^{-5}$
255	$4.1 \cdot 10^3$	$2.4 \cdot 10^{-4}$
265	$1.4 \cdot 10^3$	$7.1 \cdot 10^{-4}$

Tabla E.1: Constante de equilibrio para la reacción de metanación de CO_2 , para temperaturas usadas durante los experimentos cinéticos.

Observando los pequeños valores obtenidos para los recíprocos de la constante de equilibrio, podemos concluir que nos encontramos en condiciones lo suficientemente alejadas del equilibrio de la reacción, donde la reacción inversa no afecta los valores reportados para la velocidad de reacción.

E.1. Cálculo de la conversión de equilibrio

Usando el método propuesto por Díaz y Gracia [62] se realizó el cálculo de la conversión de equilibrio, a presión atmosférica y para temperaturas entre 200 y 375°C. Esto se realizó por medio de una minimización de energía libre, considerando que las únicas especies capaces de existir son CO_2 , H_2 , CH_4 , H_2O , CO y coque. La rutina de minimización comenzó con 1 mol de CO_2 y 4 mol de H_2 . Al terminar se obtuvieron rendimientos (mol/mol CO_2 inicial) para cada una de las especies involucradas, los cuales se resumen en la Fig. E.1. De acuerdo a la definición de los rendimientos, tenemos que la conversión de CO_2 en el equilibrio es:

$$X_{\text{CO}_2,eq} = \frac{n_{\text{CO}_2,in} - n_{\text{CO}_2,eq}}{n_{\text{CO}_2,in}} = 1 - \frac{n_{\text{CO}_2,eq}}{n_{\text{CO}_2,in}} = 1 - Y_{\text{CO}_2} \quad (\text{E.5})$$

Se observa es que en las condiciones simuladas no hay formación de coque, en ninguna de las formas de representación consideradas (grafito, nanotubos de carbono, carbono amorfo y carbono polimérico), ni tampoco formación de CO . Además, a medida que la temperatura de reacción se eleva, la conversión de equilibrio decrece mientras aumenta la cantidad de H_2 y CO_2 , y para temperaturas más altas (fuera del rango del presente estudio) comienza a producirse CO en el equilibrio.

T [°C]	200	225	250	275	300	325	350	375
$X_{\text{CO}_2,eq}$ [%]	98.4	97.5	96.3	94.6	92.5	89.8	86.5	82.6

Tabla E.2: Conversión de equilibrio de CO_2 en función de la temperatura.

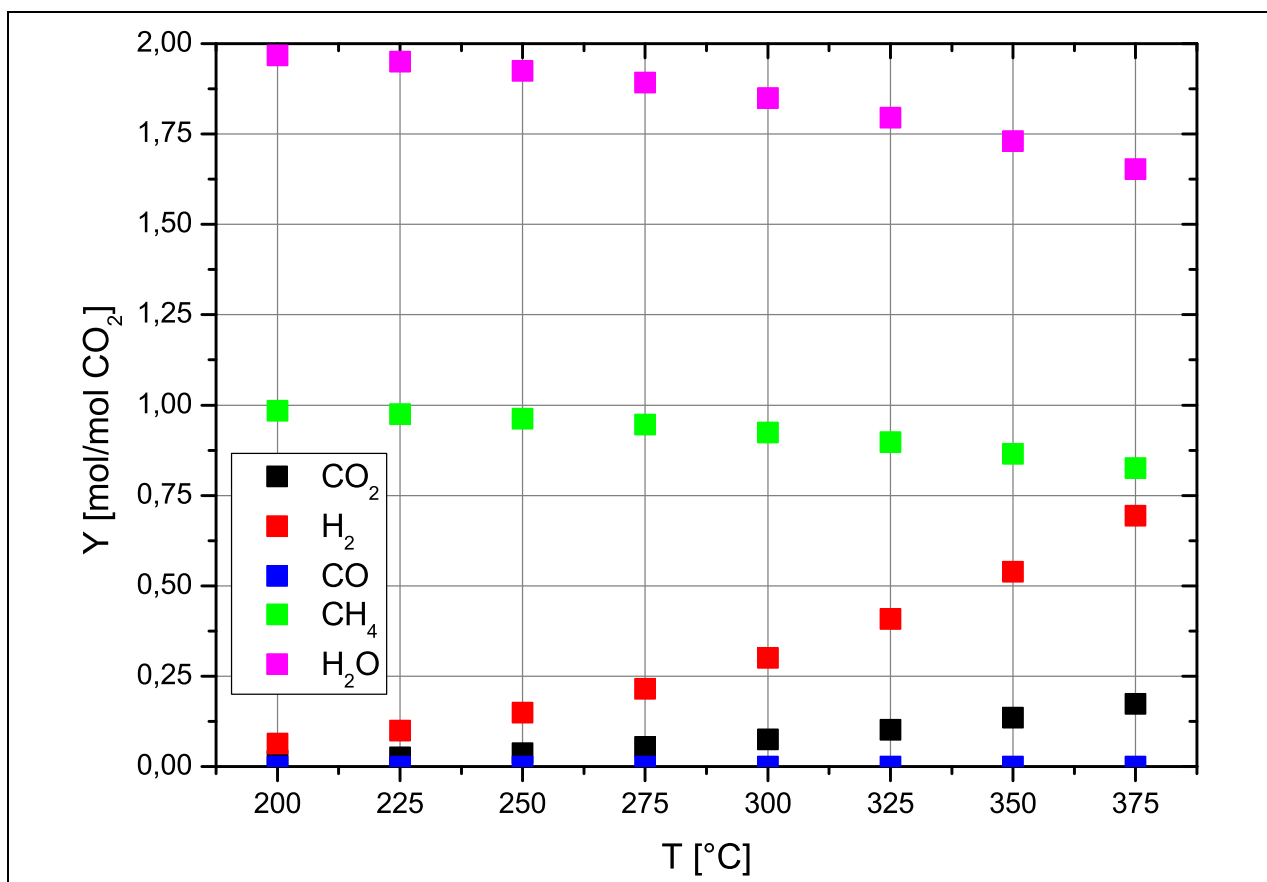


Figura E.1: Rendimientos de reactantes y productos en condiciones de equilibrio para la reacción de metanación. Estos fueron calculados mediante una rutina de minimización de la energía libre de Gibbs, partiendo de 1 mol de CO₂ y 4 mol de H₂, permitiendo la formación de las siguientes especies: CO₂, H₂, CO, CH₄, H₂O y coque (representado como grafito, nanotubos de carbono, carbono amorfo y carbono polimérico). En las condiciones simuladas, no hay formación de coque en ninguna de sus formas.