



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

**SÍNTESIS DE CaTiO_3 COMO SOPORTE DE UN CATALIZADOR DE Ni
PARA LA METANACIÓN DE CO_2**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

HÉCTOR FRANCISCO AMPUERO CAYUAN

**PROFESOR GUÍA:
FRANCISCO GRACIA CAROCA**

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ
ÁLVARO OLIVERA NAPPA**

**SANTIAGO DE CHILE
2018**

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL
TÍTULO DE: Ingeniero Civil Químico
POR: Héctor Francisco Ampuero Cayuan
FECHA: Mayo 2018
PROFESOR GUÍA: Francisco Gracia Caroca

SÍNTESIS DE CaTiO_3 COMO SOPORTE DE UN CATALIZADOR DE Ni PARA LA METANACIÓN DE CO_2

Con el objetivo de disminuir la concentración de CO_2 en la atmósfera, principal componente de los gases de efecto invernadero, existen diversas alternativas. La estudiada en este trabajo, fue la metanación de CO_2 mediante catalizadores de Ni. El objetivo de este trabajo fue el estudio del efecto de la carga de Ni y del CTO como soporte, impregnado y dopado, en la actividad del catalizador sobre la metanación.

Con el objeto de conocer las propiedades de los catalizadores sintetizados, se estudiaron cargas de Ni de 2,5; 5 y 10% en peso del catalizador, impregnado y dopado, usando CO_2 -TPD, H_2 -TPR y Difracción de Rayos X (DRX). De la primera técnica, se desprende que el catalizador que permitía adsorber un mayor porcentaje de CO_2 sobre el CTO, y un bajo porcentaje sobre el Ni, fue el dopado con 10% de Ni, simbolizado por 10D. Del H_2 -TPR se obtuvo que los catalizadores impregnados se reducen en mayor proporción que los dopados, por lo que en los primeros existiría un mayor porcentaje de Ni metálico con su rol activo (adsorción y disociación de H_2). De la DRX, se obtuvo que los catalizadores impregnados tienen tamaño de cristalito de CTO mayor que los del CTO (blanco) y de NiO que aumentan en tamaño al incrementar el porcentaje en peso de Ni, mientras que los catalizadores dopados tienen tamaños de cristalito de CTO incluso menor al CTO y de NiO que disminuyen al incrementar el porcentaje en peso de Ni (y menores a los obtenidos en los catalizadores impregnados).

En relación a la conversión de CO_2 , los catalizadores que obtuvieron una conversión máxima de 80% a 350°C , temperatura en el rango óptimo para la metanación, fueron los catalizadores impregnados y dopados con 10% de Ni, 10I y 10D. Sin embargo, el 10D comienza su actividad a 25°C menos que el 10I. La selectividad a CH_4 de todos los catalizadores, a excepción del 2,5D, fue cercana a 100% entre 200 y 400°C . La prueba de estabilidad térmica se realizó a 450°C durante 40 horas; la conversión de 10D al inicio y fin de la prueba fue de 60% y 59%, respectivamente, mientras que la conversión del 10I al inicio y fin de la prueba fue de 59% y 58%, respectivamente. Por otro lado, la selectividad de ambos catalizadores se mantuvo relativamente constante y cercana a 86% durante toda la prueba. Por lo que no se observa una diferencia significativa entre ambos catalizadores en las pruebas de estabilidad térmica.

De estos catalizadores, 10D y 10I, el primero obtuvo mejores propiedades de adsorción de CO_2 sobre el CTO, tamaños de cristalito menores de CTO y NiO (mayor área para adsorción), actividad catalítica a menor temperatura y una alta estabilidad térmica (similar al 10I), por lo que es el que se propone para la metanación de CO_2 .

Tabla de contenido

1	Introducción.....	1
1.1	Objetivos.....	3
1.1.1	Objetivo general.....	3
1.1.2	Objetivos específicos.....	3
2	Marco teórico.....	4
2.1	Reacción Sabatier.....	4
2.1.1	Condiciones de operación.....	4
2.1.2	Mecanismo.....	4
2.1.3	Activación del CO ₂	6
2.2	Características del catalizador.....	6
2.2.1	Efecto del soporte.....	6
2.2.2	Efecto de la carga de Ni.....	9
2.3	Perovskita.....	10
2.3.1	CaTiO ₃	11
3	Metodología.....	12
3.1	Síntesis de CTO.....	12
3.2	Síntesis de CTO dopado con Ni.....	13
3.3	Síntesis de CTO impregnado con Ni.....	14
3.4	Condiciones de operación de la metanación.....	14
4	Resultados.....	16
4.1	Caracterizaciones.....	16
4.1.1	CO ₂ -TPD.....	16
4.1.2	H ₂ -TPR.....	18
4.1.3	DRX.....	22
4.2	Actividad catalítica.....	24
4.2.1	Reacciones.....	24
4.2.2	Estabilidad de 10l a 350 y 400°C.....	28
4.2.3	Estabilidad a 450°C por 40 horas de 10D y 10l.....	30
4.3	Evaluación de 10D y 10l.....	33
5	Conclusiones.....	34
6	Bibliografía.....	36
7	Anexos.....	38

7.1	Anexo A.....	38
7.2	Anexo B.....	40
7.3	Anexo C	42
7.4	Anexo D	42

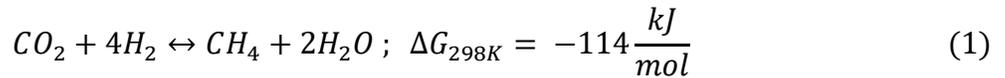
1 Introducción

El cambio climático, inducido por el calentamiento global, es una de las amenazas importantes contra la civilización de los últimos tiempos. El aumento de los Gases de Efecto Invernadero (GEI) en la atmósfera produce una fuerza radiativa positiva del sistema climático que induce a un calentamiento de la temperatura superficial y la elevación del nivel del mar causado por una expansión termal del agua marina (a mayor temperatura). El CO₂ representa aproximadamente el 82% del total de GEI, por lo cual, distintas áreas de investigación se han focalizado en la reducción de esta molécula [1].

Entre las diferentes tecnologías propuestas para la reducción del CO₂ están la captura y secuestro geológico de CO₂, y la conversión de CO₂ a combustibles bajos en carbono, es decir, usarlo como materia prima; pues presenta distintas ventajas, debido a que está disponible extensamente, es barato, es una fuente de carbono renovable y un reactivo químico ambientalmente amigable. Debido a la alta demanda energética del mundo actual, la conversión y utilización de CO₂ parece ser una solución más atractiva y prometedora. Actualmente, los usos como materia prima del CO₂ están limitados a unos pocos procesos industriales, como la síntesis de urea y sus derivados, ácido salicílico, carbonatos y metanol. El creciente interés está enfocado en la recuperación del CO₂ para sintetizar combustibles, ya que tal enfoque puede reducir sustancialmente las emisiones de carbono [1].

Los productos de la hidrogenación del CO₂ como metanol y dimetileter (DME) son excelentes combustibles para motores de combustión interna y presentan un fácil almacenamiento y transporte. A pesar de que los procesos para producir metanol y DME son procesos prometedores, necesitan llevarse a cabo bajo altas presiones de reacción (aproximadamente 5 MPa) [1]. Además, de acuerdo a la literatura, la conversión de CO₂ a metanol sigue siendo baja (<20%) y presenta la dificultad de alcanzar conversiones de 100% de CO₂. La hidrogenación de CO₂ para producir metano (metanación de CO₂) presenta muchas ventajas sobre los otros productos, ya que puede ser inyectado directamente en las tuberías de Gas Natural (GN) ya instaladas y usarse como combustible o materia prima para la producción de otros productos químicos [1]. El metano es el componente predominante en el Gas Natural Sintético (GNS), y tiene muchas ventajas sobre el hidrógeno, por ejemplo, un mayor contenido de energía por volumen y es más seguro [2].

Además, la formación de metano desde CO₂ es una reacción simple que puede ser llevada a cabo bajo presión atmosférica. La formación de CH₄ desde CO₂ a temperatura ambiente (baja) se ha vuelto un progreso importante en el conocimiento del rol y el uso de CO₂, aunque la conversión es muy baja. La metanación de CO₂ se llama "Reacción Sabatier (ecuación 1)" y puede tener aplicaciones industriales, proveyendo el H₂ desde fuentes renovables [1]. Una conversión del hidrógeno generado electroquímicamente hacia metano es posible gracias a la reacción Sabatier, pues es una ruta práctica que provee de energía más segura y conveniente [2]. El proceso Sabatier podría jugar un rol significativo a futuro, aunque una alta cantidad de H₂ sería necesaria y un uso final apropiado para el CH₄, sería también necesario. La reducción de CO₂ en el proceso Sabatier podría ser incorporada en diferentes procesos industriales, ya que en una economía de H₂, asumiendo un bajo costo del H₂ renovable, la reacción Sabatier podría ser importante en la producción de metano, alcoholes, e hidrocarburos de cadena larga a partir de CO₂ (como residuo de otros procesos) [3].



Recientemente, diferentes trabajos se han llevado a cabo con el objetivo de desarrollar catalizadores termodinámicamente estables y con actividades altas en la metanación de CO₂ (y CO) a bajas temperaturas. Entre estos catalizadores, los de Ni han sido ampliamente investigados para propósitos industriales debido a su bajo costo y fácil disposición.

Sin embargo, los catalizadores de Ni se desactivan incluso a bajas temperaturas, debido a la sinterización de partículas de Ni y formación de depósitos de carbono. Por lo que distintas estrategias se han desarrollado para mejorar la estabilidad y actividad de los catalizadores de Ni, como la agregación de distintos aditivos en los sistemas del catalizador, modificando el soporte y utilizando distintos métodos de síntesis [2]. En este trabajo, se estudiarán las últimas dos maneras de mejorar el rendimiento de un catalizador: el uso de distintos soportes y distintos métodos de síntesis de los catalizadores de Ni.

Entre los distintos materiales para los soportes de catalizadores de Ni están las perovskitas de óxidos, entre estos, el CaTiO₃ o CTO. De acuerdo a la literatura las perovskitas poseen propiedades físicas y químicas interesantes, como alta estabilidad térmica y buena reactividad de su red de oxígeno [4]. Además, las estructuras con fórmula XTiO₃ (X=Ca, Sr, Ba) que contienen bajos porcentajes de Ni en los sitios de Ti mostraron mayores actividades catalíticas con una alta resistencia a la deposición de coque. Por otro lado, se ha mencionado que el CTO puede ser una buena alternativa al soporte Al₂O₃ para la metanación de CO [4].

Para los distintos soportes, se realizará un estudio preliminar sobre su rendimiento en la metanación de CO₂ y además se realizará un estudio experimental para obtener información sobre el rendimiento del CTO como soporte de catalizadores de Ni en la metanación de CO₂. Además, se evaluará el efecto de distintas cargas de Ni sobre el CTO en el rendimiento del catalizador, así como la influencia de dos métodos de síntesis del catalizador: impregnación húmeda y dopaje del CTO con Ni.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general

- Evaluación de rendimiento de un catalizador de Ni con distintas cargas del metal sobre CTO como soporte y analizar el impacto de dos métodos de síntesis del catalizador sobre su actividad en la metanación de CO₂.

1.1.2 Objetivos específicos

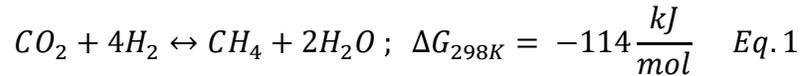
- Estudiar el efecto de diferentes soportes y distintas cargas del metal en catalizadores de Ni en la metanación de CO₂.
- Caracterizar los catalizadores sintetizados con los dos métodos y analizar las diferencias observadas, mediante las técnicas de CO₂-TPR, H₂-TPR y Difracción de rayos X (DRX).
- Estudiar experimentalmente el efecto de la carga de Ni sobre el CTO, utilizando dos métodos de preparación del catalizador, sobre la actividad, selectividad y estabilidad térmica de los catalizadores en la metanación de CO₂.
- Analizar los resultados experimentales, de la reacción y caracterizaciones, y estudiar las diferencias en los métodos de síntesis y la carga de Ni.
- Proponer, preliminarmente, el método de síntesis y carga de Ni óptima que permita una mayor conversión del CO₂, una mayor selectividad a CH₄ y alta estabilidad térmica.

2 Marco teórico

2.1 Reacción Sabatier

2.1.1 Condiciones de operación

La reacción Sabatier (Eq. 1) es un proceso reversible y exotérmico ($\Delta H = -167 \text{ kJ/mol}$), que procede catalíticamente a una temperatura relativamente baja, cercanas a 400°C , sobre distintos catalizadores, por ejemplo de Ru. Las bajas temperaturas de operación favorecen la alta conversión a CH_4 y H_2O (productos de la reacción) [3].



La selectividad a los productos deseados (CH_4 y H_2O) es favorable a bajas temperaturas. Sin embargo, debido a que la cinética de reacción es lenta a baja temperatura, es difícil iniciar la reacción. Una vez que inicia la reacción a temperaturas cercanas a 350°C , la remoción de calor desde la reacción puede ser difícil. Si el calor no se remueve efectivamente, la temperatura del proceso aumenta, reduciendo la efectividad y vuelve la selectividad desfavorable [3].

Un desafío práctico en el diseño del reactor es la remoción del calor producido por la reacción exotérmica y mantener la temperatura del proceso relativamente baja (alrededor de 350°C) sin generar puntos calientes o de extinción de la reacción. Controlando la transferencia de calor a lo largo del reactor, la desactivación del catalizador debido a un exceso de temperatura puede ser evitada [3].

Esta reacción ha sido estudiada ampliamente usando alternativas para los metales de catalizadores (como por ejemplo Ni, Ru, Rh y Co) sobre varios soportes de óxidos (como TiO_2 , SiO_2 , MgO y Al_2O_3). Generalmente, bajas cargas de metal resultan en un mayor porcentaje de dispersión del mismo sobre el soporte y un menor tamaño de las partículas metálicas, lo que se traduce en una mayor TOF (*Turn Over Frequency*). En contraste, a mayores cargas de metal, el porcentaje de dispersión del metal puede ser menor, y debido a esto, el tamaño promedio de partícula puede ser mayor, afectando la actividad de la hidrogenación [3].

Los catalizadores desarrollados para la metanación de CO_2 están formados generalmente, por metales de transición como Ni, Fe, Ru, Rh y Pd. Aunque los metales nobles (Ru, Rh y Pd) tienen mejores actividades (Ru es el más activo para la metanación de CO_2), son muy caros para aplicaciones industriales a gran escala. Mientras que el Ni es el componente catalítico más viable para la metanación de CO_2 , debido a su alta actividad para la hidrogenación y su bajo precio en relación a los catalizadores basados en metales nobles [5].

2.1.2 Mecanismo

Aunque la metanación de CO_2 es una reacción simple, muchos productos e intermediarios como metanol, monóxido de carbono, ácido fórmico y metano se producen, probablemente, durante el proceso de metanación. Se han llevado a cabo estudios experimentales y teóricos para su estudio, sin embargo, las conclusiones siguen siendo discutibles, ya que existen dos principales categorías para el mecanismo de reacción: conversión de CO_2 a CO antes de la hidrogenación (siendo el CO un intermediario) y la hidrogenación directa de CO_2 para producir metano sin la formación

de CO como intermediario. A continuación se detallarán estas distintas versiones para el proceso Sabatier [5].

Mecanismo de metanación de CO₂ con CO como intermediario

Este mecanismo incluye la conversión de CO₂ a CO directa e indirectamente. De acuerdo a literatura [5], el mecanismo consiste en la conversión a CO directamente y luego en C antes de la hidrogenación sobre la superficie de Ni(1 1 1) mediante la superposición de átomos. Los pasos elementales de la reacción son los siguientes [5]:

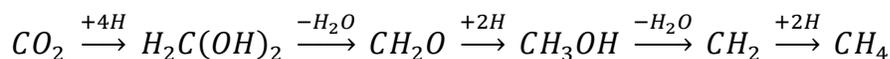
1. $CO_{2,ads} \rightarrow CO_{ads} + O_{ads}$
2. $CO_{ads} \rightarrow C_{ads} + O_{ads}$
3. $2CO_{ads} \rightarrow C_{ads} + CO_{2,ads}$
4. $C_{ads} + H_{ads} \rightarrow CH_{ads}$
5. $CH_{ads} + H_{ads} \rightarrow CH_{2,ads}$
6. $CH_{2,ads} + 2H_{ads} \rightarrow CH_{4,ads}$

Esta reacción consiste en dos mecanismos: la formación de C (pasos 1 al 3) y la metanación de C (pasos 4 al 6). La disociación de CO (paso 2), es el paso determinante de la velocidad de reacción basado en las energías de activación para cada paso (1,27 eV para la disociación de CO₂; 2,97 eV para la de CO; 0,72 eV para CH; 0,52 eV para CH₂ y 0,50 eV para CH₄) [5].

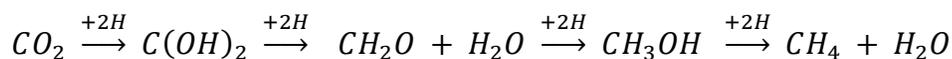
Mecanismo de metanación de CO₂ sin CO como intermediario

En este mecanismo, la conversión de CO₂ produce otros intermediarios con el H adsorbido, y que son intermediarios en la conversión a CH₄.

Uno de los mecanismos propuestos es [5]:



Este mecanismo se siguió desarrollando, proponiendo la siguiente secuencia [5]:



En otro estudio [5], se obtuvo que el CO no participa en la reacción de metanación de CO₂, donde se investigó la adsorción y metanación de CO₂ sobre un catalizador de Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ usando un espectro infrarrojo de transformada de Fourier *in-situ*, concluyendo que las especies HCOO eran los principales intermediarios de la reacción.

En un estudio diferente, se relacionó la actividad de diferentes catalizadores metálicos, y se concluye que el principal producto de los catalizadores de Co y Ni es CH₄, mientras que el principal producto de Fe y Cu es CO. Además, las actividades y selectividades más altas fueron de los catalizadores basados en material de carbón activado con 10% en masa de Cu o Ni. Existen diferencias de opinión en relación a la naturaleza de los compuestos intermedios relacionados al paso determinante de la velocidad del proceso y en el esquema de formación de CH₄; se debate si el metano se forma siguiendo el esquema consecutivo de CO o si el CO₂ se convierte inmediatamente en CH₄. Algunos

investigadores creen que, luego de la adsorción disociativa de CO_2 produciendo CO sobre la superficie del catalizador, la reacción sigue el mismo mecanismo de metanación de CO. En otros estudios, se muestra que el CO no participa en la metanación de CO_2 , es decir, los mecanismos de hidrogenación de CO y CO_2 serían diferentes [6].

Un mecanismo propuesto para la reducción de CO_2 sobre 10% Cu/ANM (por sus siglas en inglés, *nonwoven carbón material*) [6] es:

1. $\text{CO}_2 + \text{Z} = \text{CO}_2\text{Z}$
2. $\text{H}_2 + 2\text{Z} = 2\text{HZ}$
3. $\text{CO}_2\text{Z} + \text{HZ} = \text{CO}_2\text{HZ} + \text{Z}$
4. $\text{CO}_2\text{HZ} + \text{HZ} = \text{COZ} + \text{H}_2\text{OZ}$
5. $\text{COZ} = \text{CO} + \text{Z}$
6. $\text{H}_2\text{OZ} = \text{H}_2\text{O} + \text{Z}$

Con Z: sitio activo

Por lo tanto, en relación al mecanismo de reacción Sabatier, no es posible concluir definitivamente si sigue una vía con el CO como intermediario o no, sin embargo, las fuentes estudiadas demuestran que los distintos intermediarios de la reacción dependen de los diferentes catalizadores usados en los trabajos estudiados.

2.1.3 Activación del CO_2

Para la activación del CO_2 es necesaria la reducción de la molécula, de esta forma, es posible romper el enlace doble entre el C y el O, con la unión entre un átomo de C y un H o entre el C y otro C [7], lo cual, es posible de realizar usando un reductor como el hidrógeno.

De acuerdo a la literatura, los defectos en la superficie del catalizador son importantes, debido a que a menudo actúan como sitios activos en reacciones superficiales [7].

El CO_2 es un buen aceptor de electrones, y al aceptar un electrón a través del su orbital molecular pi antienlazante, la molécula se curva, un paso esencial en la activación del CO_2 . De acuerdo a la literatura sobre la chimisorción del CO_2 en Ni, se demostró que la activación del enlace C=O es debido a la transferencia de electrón desde el Ni superficial al orbital antienlazante del CO_2 [7].

2.2 Características del catalizador

2.2.1 Efecto del soporte

Se considera que el soporte tiene un impacto significativo sobre el estado de la fase activa (morfología, dispersión) y sobre las propiedades de adsorción y catálisis [2]. Debido a esto, soportes con alta área superficial, usualmente óxidos metálicos, son usados principalmente para la preparación de catalizadores metálicos, como por ejemplo silica, alumina, silica-alumina y zeolitas [1]. Por lo que la preparación de catalizadores metálicos soportados, altamente dispersos, ha presentado gran foco de atención entre distintas investigaciones.

Es ampliamente aceptado que los defectos en la superficie de nanocatalizadores sirven como sitios activos, pues tienen un rol importante en la adsorción y reactividad en las reacciones catalíticas. La formación, o introducción, de sitios específicos defectuosos en un nanocatalizador soportado es una ventaja que permite ajustar la morfología de la superficie con el objetivo de mejorar la actividad catalítica heterogénea [1]. Por lo tanto, la formación o introducción de sitios defectuosos en la superficie del catalizador soportado, permitiría mejorar la metanación del CO_2 [1].

De acuerdo a la literatura [2], a mayores áreas superficiales específicas y volumen de poros del soporte, un mayor rendimiento catalítico se obtiene en la metanación de CO y CO_2 . Además, una mayor actividad catalítica se debe a la presencia de poros inter e intra partículas, lo que facilita el acceso a un mayor número de sitios básicos [2], que como se analizará más adelante, tienen un rol relevante en la metanación de CO_2 .

La existencia de abundantes clusters de vacancias en la superficie sirven como sitios activos, lo que permite mejorar significativamente, a bajas temperaturas, la actividad de las NPs de Ni soportadas. Además, el efecto de anclaje del soporte permite aumentar estabilidad de la reacción, evitando la sinterización y/o agregación de especies activas durante un uso prolongado.

Mezclas de óxidos de ceria-zirconia (CZ) tienen gran potencial para la metanación de CO_2 , pues son altamente eficientes en términos de actividad y estabilidad por su alta capacidad de almacenamiento de oxígeno y sus propiedades para activar el CO_2 [1]. Además, la interacción entre el Ni y el soporte (de mezcla CZ) fue un parámetro importante para la metanación, según lo reportaron para la metanación de CO_2 sobre catalizadores de $\text{Ni-Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$ preparados por el método de pseudo sol-gel. Los resultados mostraron una selectividad superior a 98%. Además, la incorporación de Ni^{+2} en la estructura CZ mejoró la actividad del catalizador. La actividad alta del catalizador dependía de la superficie del níquel metálico, la composición del soporte y su modificación mediante el dopaje de Ni^{+2} . Esto indica que la naturaleza del soporte juega un rol crucial en su interacción con el Ni, y por lo tanto, determina el rendimiento del catalizador, la actividad y selectividad para la metanación de CO_2 [8] [1]. El rol del Ni fue otorgar sitios para la disociación del hidrógeno, aunque posee una menor capacidad para adsorber CO_2 [1].

La naturaleza del soporte, como su basicidad, influye en su actividad catalítica y selectividad en la metanación de CO_2 ; por lo que diferentes tipos de soporte, poseen diferentes órdenes de basicidad. En general, la formación de sitios básicos, sobre el óxido superficial del catalizador, se pueden producir con un pretratamiento a altas temperaturas. La naturaleza de los sitios básicos que se generan debido a la remoción de moléculas superficiales depende de la severidad del pretratamiento [1].

Al analizar el rendimiento catalítico de distintos soportes desde el punto de vista de su basicidad, los mayores rendimientos se obtienen por los que poseen una mayor basicidad, pues permitiría adsorber fuertemente el CO_2 manteniéndolo sobre el catalizador incluso a altas temperaturas. A un mayor nivel de basicidad del catalizador, la temperatura de reacción es menor [1], lo que permitiría disminuir el costo energético de la reacción. Sin embargo, como se analizará más adelante, sitios básicos fuertes (entre sitios básicos débiles, medios y fuertes) no siempre son recomendables para la

metanación de CO₂, aunque dependerá del soporte, debido a que no desorberían la molécula, incluso a temperaturas superiores a las óptimas para la metanación de CO₂.

A continuación, se analizarán diferentes estudios comparativos entre distintos catalizadores de Ni soportados con el objetivo de estudiar la influencia del soporte en la metanación de CO₂.

Las NPs de sílica mesoestructuradas (Ni/MSN, por sus siglas en inglés *Mesostructured silica nanoparticles*) se han utilizado como soporte de catalizadores de Ni para la metanación de CO₂. La secuencia decreciente de orden de actividad catalítica de diferentes soportes es: MSN, SiO₂, γ -Al₂O₃. El catalizador Ni/MSN posee la actividad catalítica mayor, incluso a bajas temperaturas (cerca de 300°C), lo que se explicaría por la presencia de poros intra e interpartículas, generando una alta concentración de sitios básicos y/o sitios de vacancias de oxígeno [1], lo que corrobora lo anteriormente expuesto acerca de los beneficios en el rendimiento de la metanación al tener un soporte con alta porosidad. Además, la actividad de la metanación aumentaba a medida que se incrementaba la concentración de sitios básicos. Los sitios defectuosos o vacancias de oxígeno en MSN fueron responsables de la formación de especies de carbón superficiales, mientras que los sitios de Ni disociaban el hidrógeno para formar hidrógeno atómico. Luego, las especies de carbón en la superficie interactuaban con el hidrógeno atómico para formar metano [1].

Además, se hicieron estudios sobre el catalizador 10Ni@MOF-5 (*Metal-Organic Frameworks*, por sus siglas en inglés con una carga de 10% de Ni), que mostró una actividad inesperada en la metanación de CO₂ a bajas temperaturas. La conversión de CO₂ alcanzó 47,2% a 280°C y un 75,1% a 300°C con 100% de selectividad a metano. De manera comparativa, la conversión de CO₂ sobre 10Ni@SiO₂ fue de aproximadamente 34% bajo condiciones de reacción idénticas. Las caracterizaciones de las muestras, mostraron que el Ni estaba alta y uniformemente disperso (dispersión del metal de 41,8%) sobre el MOF-5 (área BET de 2961 m²/g). Por otro lado, este catalizador casi no mostró desactivación en una prueba de estabilidad térmica durante un período de 100 horas. Estos resultados demuestran que el MOF-5 es un candidato nuevo y prometedor como soporte para catalizadores de la reacción de metanación de CO₂ a bajas temperaturas [2].

Se estudiaron comparativamente los mecanismos de la metanación de CO₂ sobre los catalizadores Ni-CeO₂-ZrO₂ (Ni-CZ) y Ni-SiO₂. Se propuso que el mecanismo sobre el catalizador Ni-CZ fue significativamente diferente al mecanismo obtenido sobre el catalizador Ni-SiO₂. Por una parte, el mecanismo principal para la metanación de CO₂ sobre el catalizador Ni-CZ no relaciona al CO como intermediario durante la reacción. En el experimento anterior, el CO₂ es activado principalmente en sitios del soporte con una basicidad media, para formar carbonatos covalentes, carbonatos hidrogenados y luego carbonatos bidentados. Luego, estas especies son hidrogenadas por los átomos de hidrógeno disociados sobre la superficie de las partículas de Ni⁰ para formar formiatos, y finalmente, liberar CH₄. Para concluir, se hace mención a que la mayor actividad observada en Ni-CZ es explicada por una activación más fácil del CO₂ sobre los sitios básicos débiles [2].

También se realizaron estudios sobre los catalizadores de Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ y γ -Al₂O₃. Los resultados indicaban que el mecanismo de reacción de la metanación sobre el Ni/ γ -

Al_2O_3 es similar al de $\text{Ni/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, con una única diferencia en la basicidad de los sitios activos. El último posee sitios activos con basicidad débil y media, mientras que el primero, posee sitios activos con basicidad media y fuerte. La diferencia en la basicidad de los dos soportes genera una diferencia en la tasa de conversión del CO_2 . De estos resultados, se asume que los sitios básicos medios en $\text{Ni/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ pudieron mejorar la actividad de metanación del CO_2 mediante la formación de intermediarios como formiatos monodentados. Sin embargo, el CO_2 adsorbido en los sitios básicos fuertes del $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pueden no participar en la reacción [2].

Por lo tanto, las características principales de un soporte que permitirían mejorar el rendimiento catalítico de un catalizador para la metanación de CO_2 , son:

1. Alta área superficial activa.
2. Mayor basicidad, factor vital, a nivel superficial (adsorción de CO_2 y bajas temperaturas de reacción).
3. Sitios defectuosos sobre el soporte (adsorción y reactividad).

2.2.2 Efecto de la carga de Ni

Además del efecto del soporte en un catalizador de Ni, la carga del metal afecta la interacción entre el Ni y el soporte, la dispersión del Ni sobre el soporte, además de influir en el tamaño de partícula de Ni; lo que finalmente tiene un efecto sobre el rendimiento catalítico durante la metanación. En general, a menores cargas de Ni, existe una buena dispersión, en cambio, con cargas mayores, las partículas tienden a agregarse, lo que implica partículas de mayor tamaño. Entendiendo esta relación, puede ayudar a los investigadores a entender la relación entre la dispersión y actividad, con el objetivo de sintetizar catalizadores de Ni activos, selectivos y estables.

Una buena dispersión de Ni facilita una alta exposición de sitios activos que acelera la formación de hidrógeno superficial disociado, lo que resulta en un rendimiento mejorado a menores temperaturas de reacción [1].

Se hizo un estudio del efecto de la carga de Ni sobre mesoporos nanocristalinos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con alta área superficial, en la metanación de CO_2 . Los resultados demostraron que la conversión de CO_2 a metano aumentaba al incrementar la carga de Ni desde 10 a 20% en peso. El catalizador con 20% en peso de Ni poseía la más alta actividad y estabilidad en la metanación de CO_2 . Al aumentar la carga, sobre un 20%, la producción de metano disminuía, debido a que la dispersión del Ni fue menor como resultado de tamaños de cristalitas mayores. También se realizaron estudios sobre el impacto de la carga de Ni sobre el soporte USY (zeolita ultraestable), teniendo como resultado que la producción de metano aumentaba con la carga de Ni sobre la zeolita desde 2 a 14% en peso debido a un aumento de las especies de Ni^0 después de la reducción [1].

También se estudió el efecto de la carga de Ni en las propiedades de Ni/MSN usado en la metanación de CO_2 . La actividad de la reacción presenta el siguiente orden decreciente: 10% Ni/MSN \approx 5%Ni/MSN > 3%Ni/MSN > 1%Ni/MSN; es decir, a mayor porcentaje de Ni, mayor es la actividad del catalizador. También se observó que la actividad catalítica de catalizadores de Ni/ TiO_2 incrementaba con el aumento de la carga de Ni de 5 a 15% en peso y casi se estabilizó al aumentar la carga de 15 a 20%.

Las caracterizaciones de estos catalizadores, demostraron que las NPs de Ni soportadas poseían un número importante de sitios activos expuestos, lo que facilitaba la generación de hidrógeno disociado a nivel superficial, lo que explica la excelente actividad a baja temperatura del catalizador 15% Ni/TiO₂ [2].

Además de la actividad, la selectividad en la metanación de CO₂ también es afectada por las distintas cargas de Ni. La hidrogenación de CO₂, con producción de CH₄ y CO, ha sido investigada sobre catalizadores Ni/-Al₂O₃. Y se obtuvo que los catalizadores que contenían partículas de Ni significativamente pequeñas, eran altamente selectivas a CH₄ sin formación de CO. Una selectividad mayor a CO se obtuvo en los catalizadores con una alta carga de Ni, debido al mayor tamaño de partículas de Ni [2].

También se llevó a cabo un estudio de la selectividad en la hidrogenación de CO₂ sobre el catalizador Ni/SiO₂ del cual se obtuvo que la vía de reacción mostraba una dependencia al tamaño de partícula del Ni. A bajas cargas de Ni (0.5 % p/p), la hidrogenación de CO₂ seguía, casi, una vía consecutiva con intermediarios m-HCOO, mostrando una actividad comparativamente mayor en la hidrogenación del CO₂ con una alta selectividad al CO (en los productos). Con el aumento de la carga de Ni hasta un 10% p/p (con tamaño de partículas de 9 nm), la reacción procede hacia una combinación de vías consecutivas y paralelas. Este catalizador, puede proveer más sitios para la adsorción y disociación de H₂, lo que resulta en una mayor cobertura de átomos de H y permite una hidrogenación consecutiva de CO para favorecer la selectividad a CH₄ (en los productos) [2].

De los estudios anteriores, se desprende que al incrementar la carga de Ni, desde 1% del peso total del catalizador, hasta cargas de 10, 15 y hasta 20%, la actividad catalítica aumenta dependiendo de la naturaleza del soporte, ya que sobre estos porcentajes, el catalizador llevaba a cabo otro tipo de reacciones, generando otros productos, como por ejemplo el CO [2].

En conclusión, la carga de Ni óptima sobre el soporte dependerá de la naturaleza del último, y de esta forma, se puede encontrar una relación entre el porcentaje de Ni en el catalizador que permita obtener un alto rendimiento catalítico, pues la carga de Ni tiene efecto en las siguientes características:

1. Dispersión sobre el soporte.
2. Tamaño de cristalitas de Ni.
3. Selectividad y actividad del catalizador.

2.3 Perovskita

Para llevar a cabo la reacción Sabatier y disminuir la energía necesaria para romper los enlaces de CO₂, es importante usar un catalizador que cumpla con las características necesarias. Como se mencionó anteriormente, los catalizadores de Ni son una buena alternativa. Sin embargo, presentan ciertos problemas, tal como su desactivación a bajas temperaturas debido a la sinterización de partículas de Ni y formación de depósitos de carbono. Por esto, es necesario realizar un estudio indagatorio sobre los distintos catalizadores usados hasta ahora en la reacción enfocando el trabajo en el efecto de los distintos soportes y cargas de Ni de los catalizadores. En particular, el

trabajo experimental de esta memoria se enfocará en el uso de CaTiO_3 (CTO) como soporte, que es una perovskita, cuya fórmula es ABO_3 .

Las diversas aplicaciones de las perovskitas de óxidos dependen del uso que se les quiera dar en catálisis, mientras que las propiedades deseadas pueden ser obtenidas mediante la elección de un apropiado método de síntesis. Por ejemplo, los materiales catalíticos deben mantener un área superficial suficientemente alta para maximizar su rendimiento y actividad en reacciones químicas [9].

Dentro de las características importantes de las perovskitas están su bajo costo de manufactura y sus propiedades únicas, como alta estabilidad térmica, la posibilidad de intercambiar cationes y su considerable actividad. Un punto importante es la presencia de vacancias de oxígeno, pues son necesarias para algunas reacciones [9].

El 90% de los elementos metálicos naturales de la tabla periódica son estables en una estructura de perovskita; y perovskitas multicomponentes pueden ser sintetizados por una sustitución parcial de cationes, ya sea en el sitio A o el B sin destruir la estructura matricial. Esto permite ajustar el estado de oxidación de los cationes (especialmente los localizados en el sitio B) o creando vacancias de oxígeno con propiedades requeridas, lo que posibilita correlacionar directamente estas propiedades con el rendimiento químico.

Las aplicaciones de los óxidos de perovskitas has sido extensamente estudiadas, ya sea en química del estado sólido, física, materiales avanzados y catálisis. El requerimiento para estas propiedades especiales, en general, se pueden lograr mediante la elección de un método de síntesis apropiado. La síntesis de nuevos materiales de perovskitas generan un gran interés para la ciencia de los materiales, pues una combinación de perovskitas con otros materiales, ha demostrado ser un enfoque eficiente para mejorar las propiedades deseadas y el desarrollo de nuevas aplicaciones. Es por esto que, encontrar métodos de síntesis con nuevos procesos es indudablemente un aspecto interesante para futuros trabajos [9].

2.3.1 CaTiO_3

Es un mineral cuya estructura es ABO_3 , en la que el catión del sitio A posee un radio iónico mayor que el átomo del sitio B, y tiene una coordinación con 12 oxígenos, en cambio el átomo del sitio B posee una coordinación con 6 átomos de oxígeno [10].

Las ventajas de los catalizadores de perovskitas son:

1. Gran variedad de composiciones y de elementos constituyentes que mantiene la estructura básica sin cambios.
2. La estructura del *bulk* se puede caracterizar bien, por lo que su superficie se puede estimar de una manera correcta, pues la estructura del *bulk* está bien definida.
3. Las valencias, estequiometría y vacancias se pueden variar ampliamente.
4. Existe información útil sobre sus propiedades físicas y químicas.

Entre las estrategias básicas del diseño de catalizadores de perovskitas para mejorar su rendimiento catalítico están [10]:

1. Selección de elementos en el sitio B.
2. Control de las vacancias y valencias.

3. Efectos sinérgicos principalmente por los elementos del sitio B.
4. Mejoramiento del área superficial mediante la formación de partículas finas o por una dispersión de las mismas sobre un soporte.
5. Adición de metales preciosos por su método de regeneración.

En este trabajo se estudiará la impregnación y dopaje del CTO con Ni para analizar los efectos del soporte y de las cargas de Ni sobre la actividad del catalizador en la metanación de CO₂.

3 Metodología

Para llevar a cabo la investigación experimental del trabajo, se utilizaron distintos métodos de síntesis de CTO con el objeto de sintetizar CTO, impregnarlo y doparlo con Ni, y caracterizar la perovskita con distintos métodos. A continuación se detallarán los protocolos usados para sintetizar, dopar e impregnar CTO.

3.1 Síntesis de CTO

El método utilizado para la síntesis de CTO es el Método Sol-Gel, para el cual se usaron los siguientes materiales:

- a. 8,882 ml de Isopropóxido de titanio IV (IPT), $Ti(OCH_3)_4$.
- b. 7,084 g de Nitrato de calcio tetrahidratado, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.
- c. 1,507 g de Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$).
- d. 2-propanol (solvente).

Los pasos para llevar a cabo el método son los siguientes:

1. Disolver 7,084 g de nitrato de calcio en 50 ml de 2-propanol bajo agitación constante. En este método se usó un agitador magnético con 650 RPM para agitar las mezclas.
2. Cuando el nitrato de calcio esté disuelto casi por completo, disolver 1,507 g de ácido cítrico en 20 ml de 2-propanol y 8,882 ml de IPT en 10 ml de 2-propanol.
3. Cuando la solución con ácido cítrico esté completamente disuelta (entre 5 y 10 minutos de agitación), añadir la mitad del volumen de la mezcla a la solución con nitrato de calcio y la otra mitad a la solución con IPT. Mantener bajo agitación por 10 min.
4. Una vez transcurridos los 10 min de agitación, disminuir hasta el mínimo las revoluciones de agitación de la solución con IPT (100 RPM) y agregar la solución con nitrato de calcio de una vez, debido a que la solución final se gelifica en menos de 10 segundos.
5. Secar el gel producido a 50°C durante 96 horas.
6. Una vez seco el gel, triturar el sólido resultante en mortero de ágata y calcinar a 600°C durante 1 hora, con una rampa de 10°C/min.
7. El polvo resultante se tritura en mortero de ágata, obteniéndose así CTO como polvo blanco. Se obtiene entre 1,2 y 2,0 gramos de CTO. NOTA: al finalizar la calcinación existía una pérdida de masa, incluso si se tapa el crisol con uno o más ladrillos refractarios.

3.2 Síntesis de CTO dopado con Ni

En el dopaje de CTO se usó como referencia para el porcentaje del total de masa del catalizador, es decir, si se dopó el CTO con 2,5% en peso de Ni, por cada 1 gramo de catalizador (masa de CTO más la masa del Ni) se usó 0,025 g de Ni metálico (para más detalles de los cálculos ver Anexo A).

Para dopar el CTO con 2,5% en peso de Ni se lleva a cabo el mismo protocolo usado para la preparación del CTO, con la diferencia de que se usan diferentes masas para los precursores:

- a. 0,740 g de Nitrato de Ni hexahidratado, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.
- b. 10,131 g de Nitrato de Ca.
- c. 12,7 ml de IPT.
- d. 2,155 g de ácido cítrico.
- e. 2-propanol.

El protocolo usado es el siguiente:

1. Disolver los 10,131 g de nitrato de calcio en 71,5 ml de 2-propanol bajo agitación constante. Se usó un agitador magnético con 650 RPM en todas las agitaciones.
2. Cuando el nitrato de calcio esté disuelto casi por completo, disolver los 2,155 g de ácido cítrico en 28,6 ml de 2-propanol, los 12,7 ml de IPT en 14,3 ml de 2-propanol y los 0,740 g de Nitrato de Ni en 5 ml (o más si es necesario) de solvente.
3. Añadir un tercio del volumen de la mezcla con ácido cítrico a las otras tres soluciones preparadas. Mantener bajo agitación por 10 min. Agregar la mezcla que contiene el Nitrato de Ni a la solución con Nitrato de Ca y mantener bajo agitación 5 min.
4. Una vez transcurridos los 5 min de agitación, disminuir hasta el mínimo las revoluciones de agitación de la solución con IPT y agregar la solución con nitrato de calcio lo más rápido posible, debido a que solución final se gelifica en menos de 10 segundos.
5. Secar el gel producido a 50°C durante 96 horas.
6. Una vez seco el gel, triturar el sólido resultante en mortero de ágata y calcinar a 600°C durante 1 hora, con una rampa de 10°C/min.
7. El polvo resultante se tritura en mortero de ágata, obteniéndose así CTO como polvo café. Se obtuvo entre 1,2 y 2 gramos de CTO. NOTA: al finalizar la calcinación existía una pérdida de masa, incluso si se tapa el crisol con uno o más ladrillos refractarios.

Para la preparación del CTO dopado con 5% de Ni se usaron distintas masas de precursores:

- a. 1,482 g de Nitrato de Ni hexahidratado, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.
- b. 9,918 g de Nitrato de Ca.
- c. 12,434 ml de IPT.
- d. 2,10 g de ácido cítrico.

Mientras que para la preparación del CTO dopado con 10% de Ni se usaron las siguientes masas:

- a. 2,964 g de Nitrato de Ni hexahidratado, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

- b. 9,351 g de Nitrato de Ca.
- c. 11,725 ml de IPT.
- d. 1,989 g de ácido cítrico.

3.3 Síntesis de CTO impregnado con Ni

Para la impregnación de CTO, al igual que en el dopaje de CTO, se usó como referencia el porcentaje del total de masa del catalizador, es decir, si se impregnó el CTO con 2,5% en peso de Ni, por cada 1 gramo de catalizador (masa de CTO más la masa del Ni) se usó 0,025 g de Ni metálico (para más detalles de los cálculos ver Anexo B).

En el caso de la impregnación del CTO, usando 2,5% en peso de Ni (2,5% Ni/CTO), los materiales usados son: 1,95 g de CTO (que representa el 97,5% en peso de los 2 g de catalizador final) y 0,247 g de Nitrato de níquel (el cual tiene 0,05 g de Ni, que es el 2,5% en peso de 2 gramos de catalizador final).

El protocolo es el siguiente:

1. Se disuelve el nitrato de Ni en la cantidad suficiente de agua destilada para que no existan remanentes de nitrato en estado sólido.
2. Una vez disuelto el nitrato, agregar a la solución 1,95 g de CTO y añadir el agua destilada suficiente para disolver completamente la perovskita.
3. La mezcla de nitrato y CTO se mantiene bajo agitación constante a 70°C hasta que se evapore el agua destilada y la mezcla se convierta en una pasta (se consigue cuando el agitador magnético muestra dificultad para girar).
4. Continuar con una agitación manual de la pasta a 70°C hasta que el líquido en la pasta se evapore casi por completo.
5. La pasta deshidratada final se deja secando en estufa a 100°C durante toda la noche.
6. Al día siguiente, el sólido obtenido se calcina a 550°C durante 4 horas, usando una rampa de 5°C/min.
7. Finalmente, el catalizador calcinado se tritura en mortero de ágata.

En el caso de la impregnación con 5% de Ni/CTO se usó 0,494 g de Nitrato de Ni (el cual contiene 0,1 g de Ni) y 1,9 g de CTO. Mientras que para la impregnación con 10% de Ni/CTO se usó 0,988 g de Nitrato de Ni (que contiene 0,2 g de Ni) y 1,8 g de CTO. Los cálculos para obtener estos resultados se encuentran en el Anexo B.

3.4 Condiciones de operación de la metanación

Para llevar a cabo la metanación de CO₂ se usaron las siguientes condiciones de operación:

1. Reducción del catalizador.
 - a. Cargar el reactor con 0,1 g de catalizador (impregnado o dopado).
 - b. Reducir el catalizador con un flujo de hidrógeno puro, 40 ml/min, a 500°C durante una hora.
 - c. Bajar la temperatura. Cuando alcance temperatura ambiente, alimentar el sistema con un flujo de 40 ml/min de Ar, u otro gas inerte, por una hora.

2. Reacción.

- a. Para llevar a cabo la metanación, los flujos de los reactivos son:
 - i. 10% CO₂/He= 15 ml/min
 - ii. 10% H₂/He= 65 ml/min
- b. El rango de temperatura de reacción es de 200-500°C, tomando muestras de 1 ml cada 25°C.

4 Resultados

4.1 Caracterizaciones

Con el objetivo de conocer las distintas propiedades y características de los catalizadores sintetizados, se usaron distintas técnicas de caracterización, como CO₂-TPD (para más detalles del protocolo ver Anexo C), H₂-TPR(ver Anexo D) y DRX. A continuación se detallarán los resultados obtenidos con dichas técnicas de caracterización. En la siguiente sección, se mostrarán y analizarán los resultados de las pruebas catalíticas de los mismos catalizadores.

4.1.1 CO₂-TPD

La primera caracterización estudiada es la de CO₂-TPD, cuyos resultados se muestran en la Figura 1. Los catalizadores en esta caracterización, y en todas las secciones siguientes, se designan como NX, con N igual al porcentaje en peso de Ni en el catalizador (que va desde el 2,5 al 10%) y X igual al método de síntesis, ya sea un catalizador dopado (D) o impregnado (I). Mientras que CTO (CaTiO₃) es el blanco.

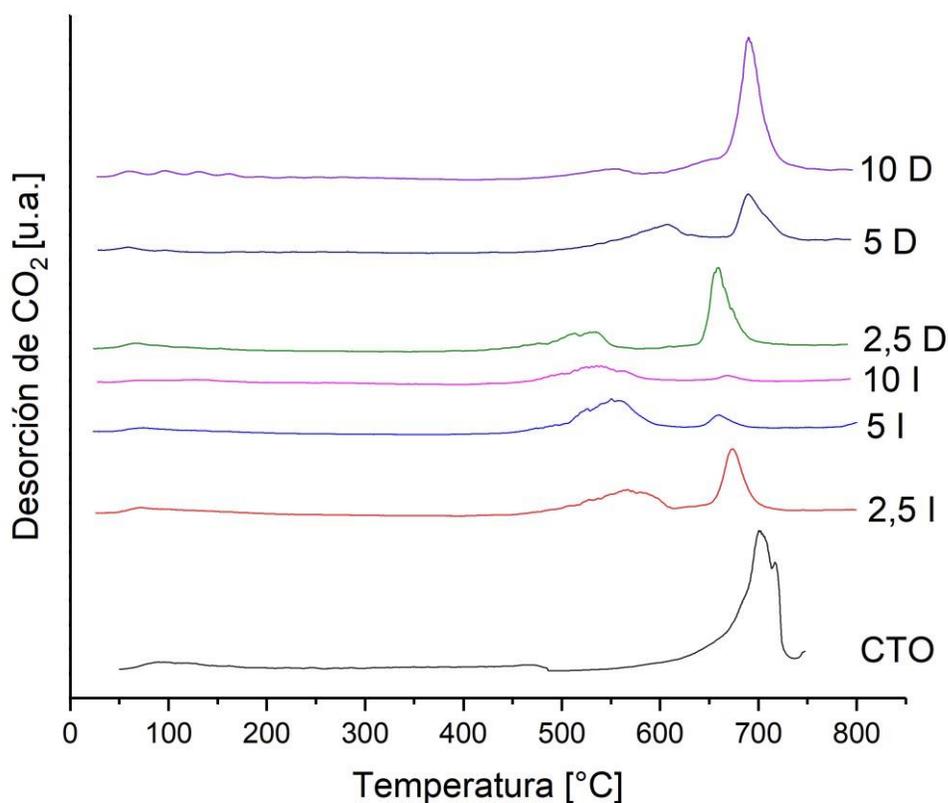


Figura 1. Curvas de TPD de los catalizadores de Ni y CTO. I: Impregnado, D: Dopado.

Se observa en la Figura 1 que el CTO presenta un *peak* de desorción de CO₂ entre 600 y 750°C. Este *peak*, sugiere que el CTO es capaz de adsorber el CO₂ usado en esta técnica de caracterización, por lo que es un candidato idóneo para esta reacción, pues es necesario que el CTO adsorba el CO₂ con el objetivo de que en las etapas siguientes sea hidrogenado para producir CH₄. La temperatura a la cual ocurre esta desorción,

posee la ventaja de ser mayor a la temperatura teórica óptima para la metanación, aproximadamente 350°C, pues si ocurriera por debajo de esta, el CO₂ no estaría disponible para ser hidrogenado, ya que se habría desorbido antes. De manera gráfica, se observa que el área bajo la curva del CTO (desorción de CO₂ desde el soporte) es mayor que la de las otras curvas, sugiriendo que el CTO adsorbe un mayor porcentaje de CO₂ que los catalizadores de Ni, ya sean impregnados o dopados. De acuerdo a estos datos, se puede inferir que la interacción entre el CO₂ y el CTO es fuerte. Además, al tener la capacidad de adsorber CO₂, se desprende que el CTO posee sitios básicos en donde se adsorben las moléculas de CO₂. En consecuencia, al presentar sitios básicos y tener una interacción fuerte con el CO₂, se concluye que el soporte sintetizado posee sitios básicos fuertes, tal como se registra en literatura del CTO [4].

En los catalizadores impregnados, se observa que el *peak* asociado al CTO, desorción de CO₂ en el rango de 600-750°C, aún es observable. Sin embargo, la intensidad del *peak* va disminuyendo a medida que aumenta el porcentaje de Ni. Esto podría explicarse a la presencia de NPs de Ni en la superficie del CTO, ocupando los sitios en donde la adsorción de CO₂ se llevaría a cabo; de esta manera, se reduce el porcentaje de CO₂ adsorbido, disminuyendo así el CO₂ desorbido, teniendo como resultado una baja intensidad del *peak* (en relación al CTO puro). Por lo tanto, al aumentar el porcentaje de Ni en el catalizador, se incrementa la interferencia en la adsorción de CO₂, disminuyendo aún más el *peak* asociado al CTO. Esta diferencia en los *peaks* relacionados a CTO, también podrían explicarse por la diferencia del tamaño del cristalito del CTO, pues en el soporte puro tiene un tamaño de 35,3 nm (datos obtenidos de la DRX, ver en secciones posteriores), mientras que en los catalizadores impregnados, tienen un tamaño de 42,6, 43,9 y 44,2 nm, para el 2,5I, 5I y el 10I, respectivamente. En consecuencia, al poseer un tamaño de cristalito menor, el CTO puro posee un área mayor que está disponible para la adsorción del CO₂, aumentando el porcentaje de CO₂ adsorbido sobre la superficie del soporte; ligado a la diferencia de áreas asociado al tamaño de cristalito, el soporte también presenta un mayor porcentaje en peso de CTO, con un 95,2%, mientras que los catalizadores 2,5I, 5I y 10I poseen un 84,5, 84,2 y 84,3%, respectivamente, siendo también un factor clave al momento de adsorber CO₂, pues a mayor porcentaje en peso del CTO, mayor es el nivel de adsorción sobre el mismo, y sumado a la diferencia de tamaño de cristalito, es esperable que el CTO presente un índice mayor de adsorción de CO₂, en consecuencia, una mayor intensidad en el *peak* de desorción.

Por otro lado, también se observa en las curvas la presencia del Ni en los catalizadores impregnados, que es el factor que diferencia a los catalizadores del soporte, pues existe un *peak* de desorción de CO₂ (entre los 450 y 620°C), lo que es esperable según literatura [1], ya que si bien el Ni permite disociar el H₂, también posee una menor capacidad para adsorber CO₂. De manera gráfica, no existe una diferencia significativa en las áreas bajo las curvas (adsorción de CO₂) de estos catalizadores.

Los catalizadores dopados, de manera similar, presentan dos tipos de *peaks*, los relacionados a la presencia de Ni y al CTO. Los primeros están en el rango de 450 y 620°C, mientras que los asociados al CTO están en el rango de 620 a 750°C, de manera similar a los antes analizados. Cualitativamente, se observa que las curvas de los catalizadores dopados, poseen *peaks* asociados al CTO con intensidades mayores en relación a los catalizadores impregnados, mientras que los *peaks* asociados al Ni en los catalizadores dopados poseen intensidades menores, lo que tendría explicación por

una superficialidad menor de las NPs de Ni, ya que a diferencia de las NPs del metal en los catalizadores impregnados, en los dopados el metal se presentaría tanto a nivel superficial como en el *bulk*, por lo que presentaría una dificultad para que las moléculas de CO₂ se adsorban sobre las NPs de Ni.

Se observa que el 10D presenta una intensidad en el *peak* asociada al CTO significativamente mayor en relación a los otros catalizadores, siendo similar incluso a la intensidad del CTO puro. Esta diferencia significativa, se podría explicar por las características del CTO en este catalizador, ya que, si bien el 10D presenta el porcentaje en peso más bajo de CTO (82,1%), posee un tamaño de cristalito del soporte de 30,4 nm, menor incluso al del CTO puro, 35,3 nm, por lo tanto, el área disponible para la adsorción de CO₂ sería suficiente como para compensar el menor porcentaje de CTO de este catalizador, teniendo el *peak* de mayor intensidad comparado a los otros catalizadores. Además, se observa que el *peak* asociado al Ni en 10D, es menor al de los otros dopados, incluso teniendo el mayor porcentaje de Ni.

El rol del Ni en la metanación de CO₂ es la adsorción y disociación de H₂, sin embargo, de acuerdo a lo estudiado [1], el Ni adsorbería CO₂ sobre su superficie, por lo que existiría una competencia entre las moléculas de H₂ y las de CO₂. Esto podría generar una metanación incompleta del CO₂ si esta molécula adsorbida sobre el CTO no se hidrogena debido a una interfase baja entre Ni y el soporte y/o por una falta de hidrógeno disociado sobre el Ni (como consecuencia de una competencia de CO₂ y H₂ para adsorberse sobre las NPs del metal). Por otro lado, el rol del CTO en la metanación es la adsorción de CO₂, por lo que los catalizadores con altas intensidades de *peaks* de desorción de CO₂ asociadas al soporte son deseados para esta reacción, pues permiten adsorber un mayor porcentaje de CO₂.

En consecuencia, los catalizadores dopados, de acuerdo a esta caracterización, son los adecuados para la metanación de CO₂, pues permiten adsorber un mayor porcentaje de CO₂ sobre el CTO y un bajo porcentaje sobre el Ni, cuyo rol es la adsorción y disociación de H₂. Y entre los tres catalizadores dopados, el que posee un *peak* con mayor intensidad asociado al CTO y el menor *peak* asociado al Ni es el 10D, siendo un candidato idóneo para la metanación de CO₂ entre los catalizadores.

4.1.2 H₂-TPR

En esta sección, se analizarán los resultados de H₂-TPR realizados a los catalizadores. Para mayor información del protocolo usado, ver Anexo D. La nomenclatura usada para los catalizadores, son los mismos usados en la sección CO₂-TPD. Los resultados se muestran en la Figura 2.

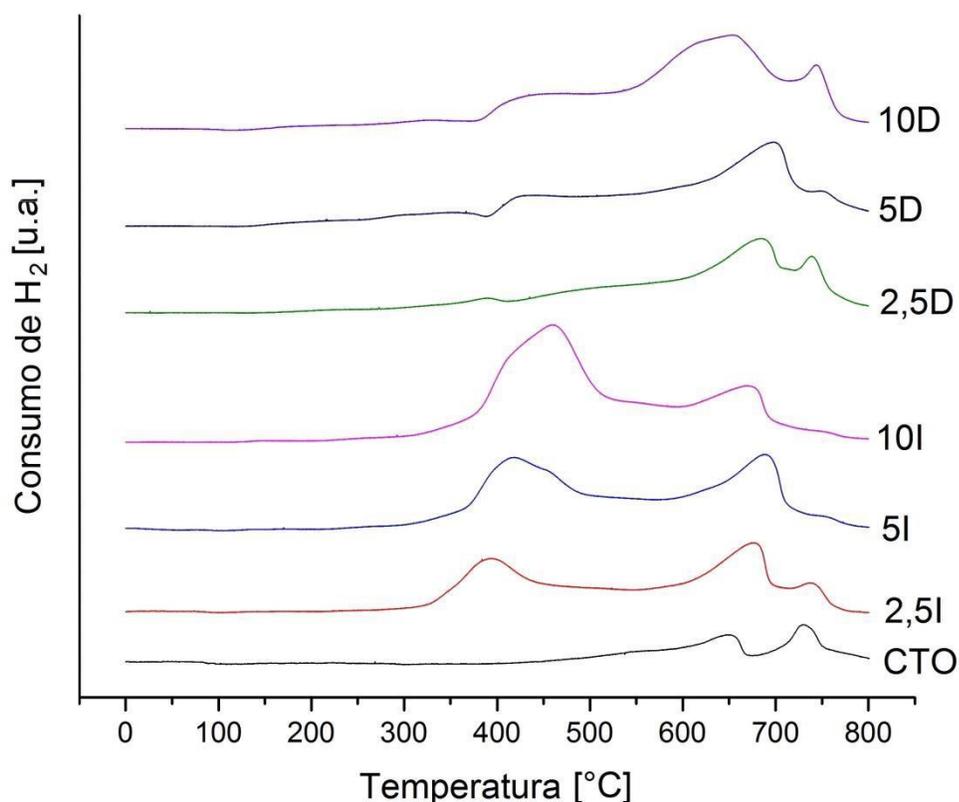


Figura 2. Curvas de H₂-TPR de los catalizadores de Ni impregnados y dopados sobre CTO y del CTO (blanco).

En la Figura 2, se observa que el CTO (blanco) presenta un consumo de H₂ que inicia aproximadamente a los 500°C hasta los 800°C, sin embargo, de acuerdo a literatura no debería presentar dicho consumo, pues la curva de H₂-TPR para el CTO (cuya pureza sea mayor al 95%) debería ser una constante sin evidenciar consumo de H₂ [4]. Esta discrepancia podría explicarse por la presencia de un porcentaje de calcita (CaCO₃) en el CTO, como lo indican los resultados de la DRX, la cual se reduce entre los 500 y 800°C [11], por lo que sería responsable de los *peaks* de consumo de H₂ que muestra la curva del CTO en dicho rango.

De manera global, se observa que todos los catalizadores presentan *peaks* asociados a la calcita en el rango de temperatura de entre 600 y 800°C, tal como lo hace el CTO. Sin embargo, al impregnar o dopar el soporte con Ni, se observan *peaks* relacionados a NiO (u otras especies de Ni) cercanos a 400-450°C. Además, estos *peaks* aumentan en intensidad a medida que incrementa el porcentaje en peso de Ni en los catalizadores, ya sean impregnados o dopados. También se observa que los *peaks* asociados al Ni no vuelven a línea base, solapándose con los *peaks* de temperaturas más altas, en ambos tipos de catalizadores, lo cual se podría explicar por la presencia de NPs de Ni a nivel superficial y en el *bulk* del catalizador, por lo tanto, los últimos se reducirían a una mayor temperatura que las NPs de Ni más superficiales.

En los catalizadores impregnados se observa que el primer *peak* tiene una diferencia clara en relación a los dopados, ya que el *peak* asociado al Ni es de mayor intensidad, y el solapamiento posee una menor intensidad en comparación al primer *peak*, lo que podría explicarse a que las NPs al estar impregnadas sobre el CTO están en un nivel superficial y un porcentaje menor está en el *bulk* del catalizador, presentando un mayor consumo de H₂ a una temperatura menor (por la superficialidad de las NPs de Ni), aunque también podría explicarse por una interacción más débil entre las especies de Ni y el CTO, lo que igualmente generaría una reducción a menor temperatura que aquellas NPs de Ni que interactúan fuertemente con el CTO (reduciéndose a mayor temperatura). En el caso de la curva del 2,5I se observan tres *peaks* de consumo de H₂. El primero es cercano a 400°C, el cual se explicaría por la presencia de NiO impregnado sobre el soporte, ya que es el único factor de diferencia con el CTO. Además, de acuerdo a literatura [4], el CTO impregnado con Ni (con cargas de 5 y 10% del metal en peso) presentaría un *peak* en el consumo de H₂ en el rango de entre 290 y 475°C, por lo que es un resultado esperado que el *peak* esté dentro de ese rango. En relación a los otros dos *peaks* (en el rango ente 600 y 750°C) estarían relacionados a la presencia de calcita, tal como se explicó para el caso del CTO.

El catalizador 5I presenta tres *peaks* de consumo de H₂, el de menor temperatura, aproximadamente 410°C, está relacionado a la presencia de NiO impregnado sobre el soporte. Sin embargo, en relación al 2,5I, este *peak* es de mayor intensidad. Dicha diferencia de intensidad, se explicaría por el mayor porcentaje en peso de NiO en el catalizador, ya que el 5I posee 8,3%, mientras que el 2,5I un 4,9%; por lo que el 5I requiere un mayor consumo de H₂ para reducir el NiO impregnado.

Para el catalizador 10I, se observa una curva similar al de 5I. El primer *peak*, cercano a 450°C, está relacionado a la presencia de NiO impregnado sobre el CTO. En relación a los otros dos catalizadores impregnados, este *peak* es de una intensidad mayor, pues consume más H₂, lo que se explicaría por el mayor porcentaje de NiO en este catalizador, 14,5% en peso, aumentando el consumo de H₂ para reducir el NiO. Los otros *peaks* a mayor temperatura, se deben a la presencia de calcita, tal como se mencionó anteriormente.

En el caso de los catalizadores dopados, se observa que existen dos rangos de temperatura en los que se muestran *peaks*, entre 350 y 450°C y entre 500 y 800°C. Los primeros estarían asociados a la presencia de NiO y se observa que aumentan en intensidad a medida que el porcentaje de NiO aumenta, lo que es esperable, ya que el consumo de H₂ aumenta si es necesario reducir más NiO en el catalizador. Además, el primer *peak* es de menor intensidad, lo que podría explicarse por un porcentaje de NPs de Ni en la superficie significativamente menor en comparación al *bulk* (diferente a lo observado a los impregnados). Sin embargo, estos *peaks* no vuelven a la línea base de la curva, sino que se observa un consumo prolongado de H₂ a medida que aumenta la temperatura, alcanzando un solapamiento con los *peaks* de mayores temperaturas, asociados a la calcita en los catalizadores, aunque la intensidad del solapamiento con el segundo *peak* aumenta a medida que se incrementa la temperatura, lo que tendría explicación por el mayor porcentaje de NPs que están en el *bulk* del catalizador o que esta reducción es de las NPs de Ni que interactúan fuertemente con el CTO, incrementando la temperatura de reducción, ambas explicaciones podrían ser posibles, debido a que al estar dopado, existiría una equidad en la dispersión del Ni en la estructura del CTO y no está sólo en la superficie del mismo, como lo es en el caso de

los catalizadores impregnados. Para el 2,5D se observa un *peak* de baja intensidad en el primer rango de temperatura, que aumenta linealmente hasta el segundo *peak*, demostrando la presencia de NiO en su estructura, sin embargo, este porcentaje de NiO no fue detectado en el análisis de la DRX.

La curva del 5D es similar al de 2,5D, sin embargo el primer *peak* es de mayor intensidad, lo que es esperable por su mayor porcentaje de Ni en relación al 2,5D. El área bajo la curva del solapamiento aumenta a medida que aumenta la temperatura, cuya posible explicación ya se realizó anteriormente. Se observa que la intensidad del segundo *peak* es mayor al de 2,5D, lo que se puede explicar por un mayor porcentaje de Ni en el catalizador y/o a una mayor suma parcial de las intensidades del consumo asociado a la reducción de NPs de Ni (del *bulk* o que interactúan fuertemente con el CTO) y el *peak* asociado a la reducción de la calcita.

En el caso del 10D, se observa que el *peak* asociado al Ni es mayor que el de los otros catalizadores dopados, por su mayor porcentaje de Ni, mientras que el segundo *peak* cercano a 640°C, posee una intensidad significativamente mayor, junto con el área bajo la curva mayor al de los otros catalizadores, cuya posible explicación sería por tres razones principalmente: el mayor porcentaje de NiO, 8,2%, en relación al 2,2% del 5D, y sumado a esto, el menor tamaño de cristalito de NiO, 4,8 nm, en relación al 8,5 nm del 5D, lo que aumenta la masa de NiO a reducir y el mayor área de contacto entre el NiO y el H₂, incrementando así el porcentaje de H₂ consumido para reducir el NiO presente en el 10D. Por último, esta mayor intensidad del segundo *peak*, estaría relacionada a la reducción de NPs de Ni en el *bulk* del catalizador o NPs que interactúan fuertemente con el soporte, tal como se explicó para el caso del catalizador 5D.

En este trabajo, para las pruebas catalíticas, todos los catalizadores se redujeron a 500°C por 1 hora con 40 ml/min de H₂ puro. Por lo que los catalizadores impregnados, presentarían un mayor porcentaje de Ni reducido con un rol activo, pues la mayor área de consumo de H₂ se obtiene antes de los 550°C. Mientras que los catalizadores dopados, a los 500°C, presentan un área de consumo de H₂ baja, lo que implicaría que un porcentaje significativo de NiO no fue reducido, de esta forma no se utilizaría como fase activa, sugiriendo una mayor temperatura de reducción para estos catalizadores si se requiere una actividad mayor. Sin embargo, aumentar la temperatura de reducción de los catalizadores puede ser contraproducente, pues podría generar la agregación y/o sinterización de las NPs de Ni o de CTO, disminuyendo su efectividad [12], en consecuencia, se debe usar una temperatura suficiente para reducir el mayor porcentaje de NiO evitando la sinterización de las NPs.

4.1.3 DRX

En esta sección, se analizarán los resultados obtenidos por la difracción de rayos X (DRX), cuyos parámetros fueron obtenidos por Rietveld. En la Tabla 1 se detallan los porcentajes en peso de las fases presentes en las muestras, tanto del CTO como de catalizadores impregnados y dopados, así como el tamaño de los cristalitas de CTO y NiO.

Tabla 1. Resultados obtenidos mediante DRX de las distintas muestras de catalizadores y del CTO (blanco).

Muestra	Fases presentes (%peso)			Tamaño cristalito (nm)	
	CTO	CaCO ₃	NiO	CTO	NiO
CTO	95,2	4,8	-	35,3	
2,5I	84,5	10,6	4,9	42,6	9,3
5I	84,2	7,4	8,3	43,9	9,7
10I	84,5	4,0	14,5	44,2	13,6
2,5D	88,3	11,7	N.D.	42,0	-
5D	85,7	12,1	2,2	36,2	8,5
10D	82,1	9,7	8,2	30,4	4,8

De la Tabla 1 se obtiene que tanto los catalizadores como el soporte poseen CaCO₃ como impureza, que alcanza casi el 5% en peso en el caso del soporte hasta un 12,1% en el catalizador 5D.

En el caso de los catalizadores impregnados, todos tienen un porcentaje similar de CTO, entre 84 y 85%. Sin embargo, al aumentar el porcentaje de Ni, el porcentaje de calcita disminuye, lo que sugeriría que el NiO actúa como inhibidor de la producción de calcita en el catalizador impregnado (de manera similar a los catalizadores dopados).

Por otro lado, el tamaño de cristalitas de CTO también son similares, entre 42,6 y 44,2 nm. En relación al tamaño de cristalito de NiO, al comparar el 2,5I con el 5I no se observa una tendencia clara, aunque el 5I posee un tamaño de 9,7 nm a diferencia del de 2,5I que es 9,3 nm. Sin embargo, al comparar estos con el 10I, sí se observa una tendencia sobre el tamaño de cristalito, pues posee el mayor tamaño, aproximadamente 13,6 nm. Este aumento en el tamaño de cristalito podría explicarse por una baja dispersión y/o aglomeración/sinterización de las NPs de Ni. Esto podría ser el resultado de una interacción más débil entre el NiO y el CTO, tal como se observó en los resultados de los H₂-TPR, en el que los catalizadores impregnados presentan un consumo significativo de H₂ para reducir especies de Ni a temperaturas más bajas,

cercanas a 400-450°C, lo que se pudo explicar por una superficialidad de las NPs de NiO y/o por una interacción débil entre las especies de Ni y el CTO, reduciéndose un porcentaje importante de NiO en ese rango de temperatura; por lo tanto, esta posible interacción débil podría generar una aglomeración y/o sinterización de las NPs de Ni, aumentando el tamaño del cristalito, lo que disminuiría la efectividad de este catalizador debido a que presentaría una menor área para la adsorción y disociación de H₂.

En el caso de los catalizadores dopados, se observa que el tamaño de cristalito de CTO es mayor en el caso del 2,5D (42,0 nm), similar para el 5D (36,2 nm) e incluso menor para el 10D (30,4 nm), en relación al del soporte, 35,3 nm. Esto se podría explicar por la acción estabilizante del Ni en la estructura del CTO, ya que según literatura, el Ni dopado en una perovskita actúa como un inhibidor del crecimiento y coalescencia de las NPs, para un 2,5% molar de Ni [13] y para un 5% en peso de Ni [14]. Además, existe el registro de que el tamaño de cristales de la perovskita disminuye a medida que aumenta el porcentaje de Ni, desde un 1 a un 3% molar [15], de igual forma a como se observó en este trabajo. El 10D posee un tamaño de cristalito de CTO de 30,4 nm, menor al del CTO puro, 35,3 nm. Esta disminución, permitiría aumentar el área en que el CO₂ puede adsorberse sobre el soporte del catalizador.

En los catalizadores dopados, el tamaño de cristalito del NiO disminuye a medida que aumenta el porcentaje de Ni (a excepción del 2,5D cuyo porcentaje de NiO no pudo ser detectado, por consiguiente no se entrega un tamaño de cristalito). Esto podría tener explicación en la evidencia anteriormente mostrada para el tamaño de cristalitos de CTO en estos catalizadores, pues al estabilizar el tamaño del cristalito del CTO, es esperable que los cristalitos del NiO, al menos, mantengan un tamaño estable al estar restringidos al tamaño del CTO dopado, o como se observa en los resultados, el tamaño de cristalito disminuya a medida que aumenta el porcentaje de Ni (al igual que el tamaño de cristalito de CTO).

Finalmente, es deseable un catalizador con mayor área que permita una mayor adsorción de los reactivos. En el caso de la metanación, los reactivos son CO₂ y H₂, que se adsorben sobre CTO y Ni metálico, respectivamente. Por lo que para un porcentaje de CTO similar o igual, es deseable que el tamaño de su cristalito sea menor, para aumentar el área de adsorción de CO₂. De igual manera en el caso del NiO, en el que su tamaño de cristalito sea preferiblemente menor. De entre todos los catalizadores analizados, el que cumple ambas premisas es el 10D, pues aunque el 10I posee un mayor porcentaje de CTO y NiO, tiene un tamaño de cristalito de CTO casi 1,5 veces el tamaño del de 10D, y el de NiO es casi tres veces al del 10D, lo que disminuiría el área de adsorción de CO₂ y H₂, disminuyendo el rendimiento del catalizador 10I. Y al comparar el 10D con el 5I, se observa que ambos poseen porcentajes en peso similares de las tres especies. Sin embargo, el tamaño de cristalito de CTO en el 5I es 1,4 veces el del 10D, mientras que el de NiO para el 5I es casi dos veces el de 10D, por lo tanto el último permitiría un mayor porcentaje de adsorción de ambos reactivos (CO₂ y Ni), debido a la alta superficie tanto de su soporte como de su fase activa, por lo que es esperable que el 10D sea más activo que el 5I, incluso con porcentajes en peso similares de las especies.

4.2 Actividad catalítica

4.2.1 Reacciones

Para analizar el rendimiento de los distintos catalizadores sintetizados, se realizaron pruebas de actividad catalítica para cuantificar la conversión del CO_2 y la selectividad a CH_4 , para lo cual se utilizó un cromatógrafo el cual cuantificaba la concentración de cada especie como un área, que para los cálculos siguientes se define como X_{especie} , es decir, el área representada por el cromatógrafo. La conversión se define de la siguiente forma:

$$\text{Conversión de } \text{CO}_2 = \frac{X_{\text{CO}_2,e} - X_{\text{CO}_2,T}}{X_{\text{CO}_2,e}} * 100\%$$

Con

$X_{\text{CO}_2,e}$ = área de CO_2 en la entrada del reactor (se midió a temperatura ambiente)

$X_{\text{CO}_2,T}$ = área de CO_2 a la temperatura T

Por otro lado, la selectividad se define como:

$$\text{Selectividad a } \text{CH}_4 = \frac{X_{\text{CH}_4,T}}{X_{\text{CH}_4,T} + X_{\text{CO},T}} * 100\%$$

Con

$X_{\text{CH}_4,T}$ = área de CH_4 a la temperatura T

$X_{\text{CO},T}$ = área de CO a la temperatura T

Los resultados de la conversión se muestran en la Figura 3.

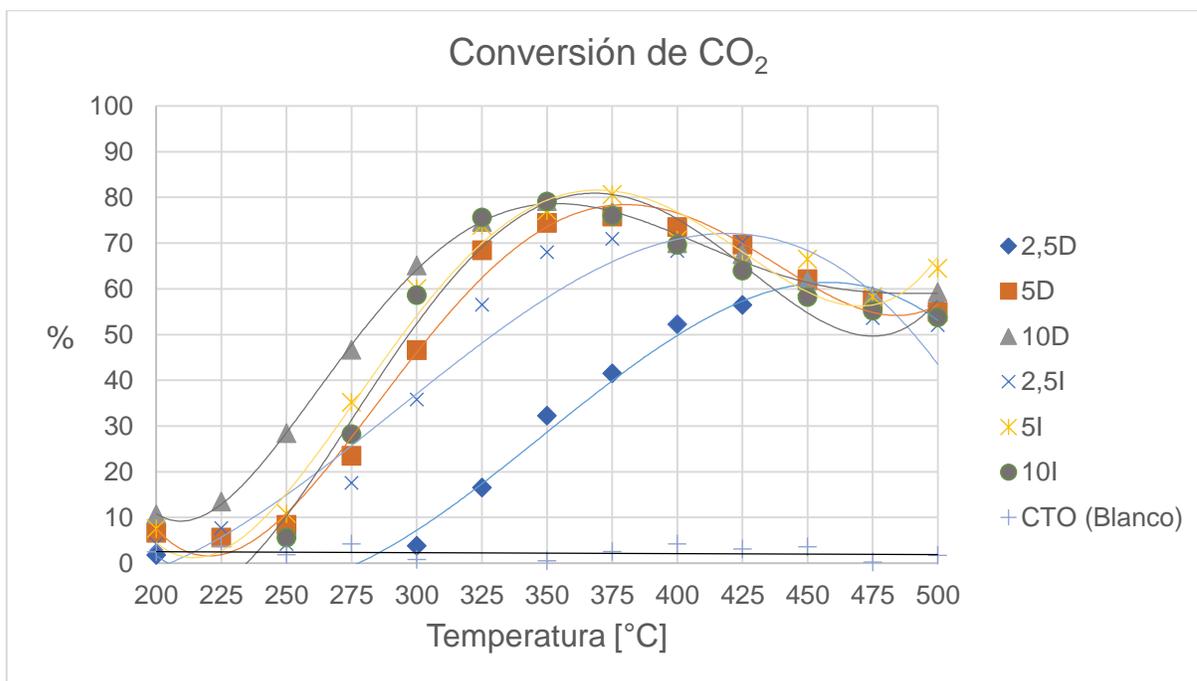


Figura 3. Conversión de CO₂ de distintos catalizadores soportados e impregnados con Ni. Además, se muestra la conversión del soporte, CTO (blanco).

En la Figura 3 se observa que para el CTO (blanco) no existe conversión de CO₂, pues aunque su curva presenta algunos *peaks* de baja intensidad, esto se podría explicar por diferencias en la toma de muestras necesarias, que tendrían diferencias pequeñas en los porcentajes de CO₂ en relación al CO₂ obtenido a temperatura ambiente.

De manera general, del gráfico se desprende que al aumentar el porcentaje de Ni en el catalizador, ya sea el dopado o impregnado, aumenta también la conversión de CO₂. En el caso de los catalizadores dopados, la temperatura en la que la conversión comienza a aumentar desde un 10% hasta un 80%, es menor para los catalizadores con mayor porcentaje de Ni. Esto se podría explicar a que al incrementar el porcentaje de Ni en la estructura del soporte, la probabilidad de que las moléculas de CO₂ adsorbidas y el hidrógeno disociado reaccionen aumenta, pues se incrementa el número de sitios activos (átomos de Ni metálico) para la disociación de H₂. En cambio, un catalizador dopado con un menor porcentaje de Ni presenta menos sitios activos para la disociación del H₂, disminuyendo la probabilidad de que reaccionen con las moléculas de CO₂ adsorbidas. Por otro lado, en el análisis de la caracterización CO₂-TPD se obtuvo que los catalizadores dopados permitían adsorber un porcentaje mayor de CO₂ sobre el soporte, en comparación a los impregnados, y un bajo porcentaje sobre el Ni metálico; además, al aumentar el porcentaje de Ni en el catalizador, aumentaba el porcentaje de CO₂ adsorbido sobre el soporte, en consecuencia, los reactantes estarían disponibles para reaccionar con mayor probabilidad. Por otra parte, de la DRX se obtuvo que los catalizadores dopados tenían un tamaño de cristalito menor en relación a los impregnados, tanto del CTO como del NiO, por lo que aumentaría el área de

adsorción de las moléculas de CO_2 y H_2 , incrementando así el H disociado sobre el soporte; entre los dos catalizadores que pudieron analizarse con DRX, 5D y 10D, se obtuvo que el segundo tiene un mayor porcentaje de Ni y un tamaño de cristalito de NiO (y CTO) menor en relación al 5D, por lo que el área de adsorción de CO_2 y H_2 es mayor, permitiendo que el 10D presente una actividad a menor temperatura, debido posiblemente, y sumado a lo antes explicado, a una mayor dispersión de las NPs de Ni, a la alta concentración de reactivos y alta superficie activa. Por otro lado, para el 2,5D no se pudo obtener el porcentaje de NiO ni el tamaño de su cristalito, por ser un porcentaje suficientemente bajo como para no ser detectado, sin embargo, su conversión aumenta desde 0% hasta aproximadamente 60% a los 450°C, lo que indica que efectivamente el 2,5D tiene Ni en su estructura, permitiendo aumentar su conversión a una temperatura 100°C mayor que la óptima de la metanación (alrededor de 350°C). Más adelante, se analizará con mayor detalle al catalizador 10D, que obtuvo el mayor porcentaje de conversión, aproximadamente 80%, comenzando a tener actividad a los 225°C, 25°C menos que el resto de los catalizadores y se comparará con los catalizadores impregnados que obtuvieron las mayores conversiones.

En el caso de los catalizadores impregnados, se observa que los tres comienzan a aumentar su conversión desde 250°C. Sin embargo, la tasa de conversión aumenta de manera diferente; en el caso del catalizador 2,5I su máxima conversión, 70%, la alcanza a 380°C aproximadamente, mientras que el 5I y el 10I alcanzan su máximo, aproximadamente 80%, a 375 y 350°C, respectivamente, aunque el 5I alcanza una conversión aproximada de 77% a los 350°C. Esta semejanza en las conversiones máximas, podría explicarse a que, si bien el 10I posee un mayor porcentaje de NiO (14,5% en peso en relación al 8,33% del 5I), el 5I posee un tamaño de cristalito de NiO menor al del 10I, 9,7 nm y 13,58 nm, respectivamente, permitiendo compensar dicha diferencia de porcentajes de NiO a una temperatura óptima de metanación, 350°C. Además, como se observó en el CO_2 -TPD, el 5I presenta una mayor adsorción de CO_2 sobre el CTO que el 10I, y al poseer cristalitos de NiO con tamaño promedio menor al de los 10I, aumentaría el área activa para adsorber y disociar el H_2 , incrementando la probabilidad y frecuencia en que los átomos de H disociados reaccionan con las moléculas de CO_2 adsorbidas sobre el CTO del 5I.

Se observa que todas las curvas presentan su máximo valor a una temperatura cercana 350°C, excepto la del catalizador 2,5D que comienza a mostrar conversión distinta de cero a una temperatura cercana a 290°C. Además, se observa que los demás catalizadores comienzan a aumentar la conversión sobre el 10% desde 250°C, a excepción del catalizador 10D, cuya conversión comienza a superar el 10% a 225°C aproximadamente, hasta alcanzar una conversión máxima cercana a 80% a 350°C, al igual que el catalizador 10I.

Al comparar la conversión de ambos catalizadores con 10% en peso de Ni, se observa que existe una diferencia de la temperatura a la que comienza a aumentar su conversión, pues el 10D comienza a subir desde un 10% a 225°C aproximadamente, mientras que el 10I lo hace a los 250°C, diferencia de 25°C, alcanzando ambos un máximo de conversión cercana a 80% a 350°C. Esta diferencia de 25°C se podría explicar a que, si bien el 10I posee un porcentaje en peso mayor de NiO (14,5%) en relación al 10D (8,2%), este último tiene tamaños de cristalito de NiO de 4,8 nm, en cambio el primero de 13,58 nm, por lo que el 10D presentaría una superficie mayor de la fase activa. Por otra parte, y de acuerdo al CO_2 -TPD, la adsorción de CO_2 sobre el

CTO del 10D es la mayor, mientras que la adsorción del CO₂ sobre el Ni es la mínima, aumentando así el rendimiento del catalizador, lo que implicaría un incremento en la conversión de CO₂. Además, de acuerdo a literatura [1], un rendimiento a temperaturas más bajas, podría explicarse por una alta dispersión de Ni, lo que facilitaría la exposición de sitios activos que acelerarían la formación de H superficial disociado. Esto, estaría relacionada al dopaje del soporte, pues permitiría una dispersión del Ni tanto a nivel superficial como en el *bulk* del soporte, mientras que en el 10I existiría un mayor porcentaje de Ni sólo a nivel superficial.

Esta diferencia de área y rendimiento se hace notoria al comparar el 10D con el 5I, que tiene una conversión de aproximadamente 77% a unos 350°C, ya que ambos poseen un porcentaje en peso de NiO similar, pues el 10D tiene un 8,2% y el 5I un 8,3%. Sin embargo, el primero posee tamaño de cristalito de NiO de 4,8 nm y el segundo de 9,7 nm, es decir, el doble del primero, por lo que se espera que el área de la fase activa sea mayor en el caso de 10D; además, existe la misma diferencia en porcentajes de adsorción de CO₂ sobre el CTO y el Ni (el 10D adsorbe un mayor porcentaje de CO₂), tal como se comparó anteriormente con el 10I, teniendo así el 5I conversiones menores a temperaturas más bajas.

A continuación, se analizarán los resultados obtenidos para la selectividad a CH₄ de los catalizadores, que se muestran en la Figura 4.

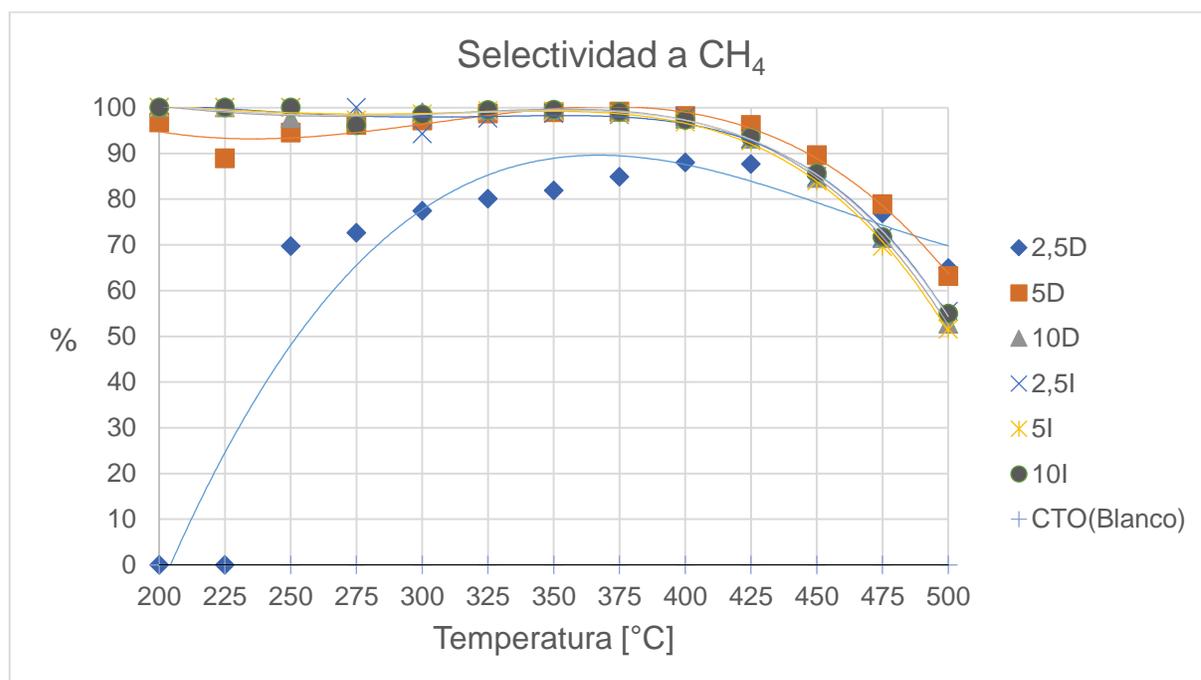


Figura 4. Selectividad a CH₄ de distintos catalizadores soportados e impregnados con Ni. Además, se muestra la selectividad del soporte, CTO (blanco).

Se observa en la Figura 4, que todos los catalizadores, a excepción del 2,5D, presentan una selectividad a CH_4 cercanas al 100% en el rango de 200 a 400°C, desde donde comienza a disminuir, pues sobre esa temperatura, la reacción es diferente, siendo probable que sea la *Reverse Water Gas Shift reaction* (RWGSR), cuyo producto principal es el CO, pues desde los 400°C la producción de CO comienza a aumentar, mientras que la de CH_4 disminuye. El catalizador 2,5D, en el rango de 250 a 450°C, posee una selectividad desde 75% hasta alcanzar su máximo, cercana a 90%, a 410°C, donde comienza a disminuir por las mismas razones anteriormente descritas (diferente reacción). Sin embargo, su selectividad a CH_4 es menor, debido a que el CO es un coproducto importante, cuya generación es mayor al de los otros catalizadores en ese rango de temperatura. Esto se podría explicar por una reacción incompleta de metanación, es decir, el mecanismo que habría seguido el catalizador sería la de producción de CO como intermediario antes de hidrogenarlo para producir metano, ya que al presentar un bajo porcentaje de NiO, teniendo así baja área superficial de la fase activa (Ni), se obtiene una baja concentración de sitios activos para disociar el H_2 , por lo que el CO no alcanzaría a ser hidrogenado debido a una baja concentración de H disociado, liberándose como CO desde la superficie del catalizador, aunque en menor concentración que el CH_4 .

La diferencia en la selectividad del 2,5D y el 2,5I es debido a que el último posee 4,9% en peso de NiO, con tamaño de cristalito de 9,3 nm, evidenciando la diferencia con el 2,5D, pues el 2,5I presenta una selectividad cercana al 100%, incluso con un bajo porcentaje en peso de NiO. De esta forma, se podría relacionar la selectividad del catalizador con el porcentaje de Ni presente en su estructura, que al aumentar, incrementa la selectividad a CH_4 (y la conversión de CO_2).

Por lo tanto, se desprende que los catalizadores de Ni, usando como soporte el CTO (dopado o impregnado), presentan una alta selectividad, cercana al 100%, en un rango de temperatura desde los 200 a 400°C, y que desde un porcentaje mínimo de NiO en peso (en este trabajo fue de 2,2% para el 5D), es posible alcanzar dichas selectividades, y que para porcentajes menores de NiO la selectividad es significativamente menor. Es decir, existiría una relación directa entre el porcentaje de Ni del catalizador y su selectividad a CH_4 .

4.2.2 Estabilidad de 10I a 350 y 400°C

Con el objetivo de estudiar la estabilidad térmica de los catalizadores 10I y 10D, es que se analizaron la conversión de CO_2 y selectividad a CH_4 del catalizador 10I a 350°C (en primera instancia) debido a que esta fue la temperatura óptima para la metanación en ambos catalizadores, tal como se observó en las pruebas de la sección Reacciones. Las condiciones de operación fueron las mismas descritas en la sección de metodología para la reacción. Los resultados se muestran en la Figura 5.

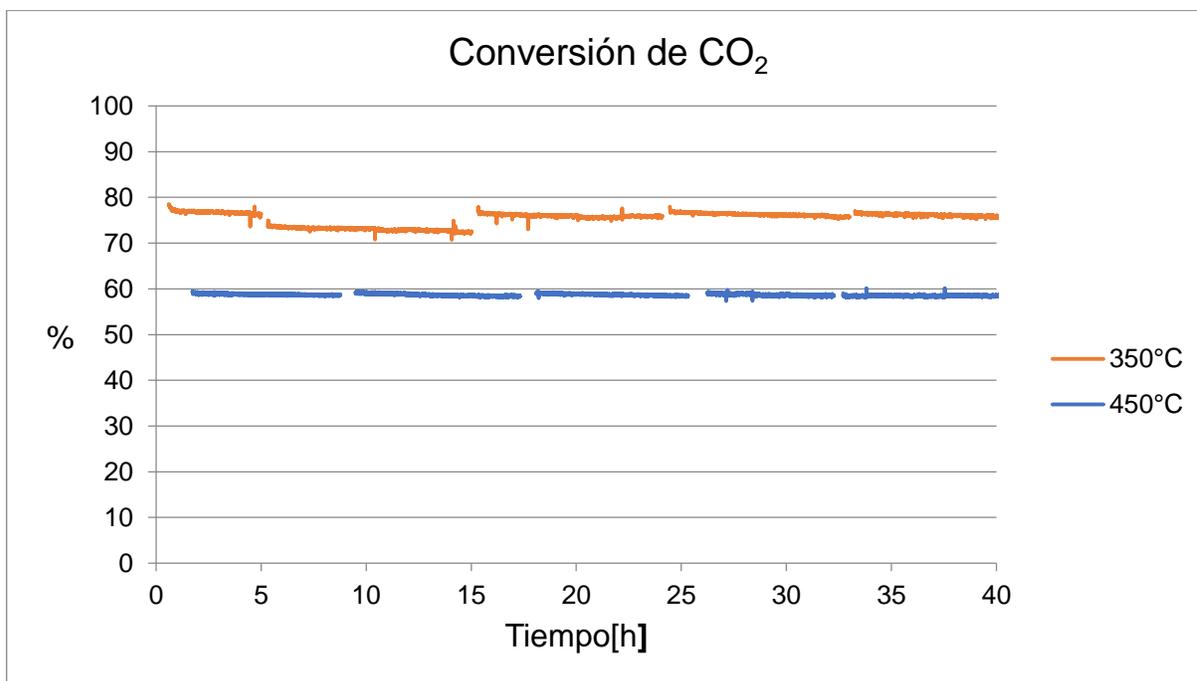


Figura 5. Resultados de la conversión de CO₂ en la prueba de estabilidad a 350 y 450°C del catalizador impregnado con 10% en peso de Ni (10I).

En la figura anterior se observa una conversión relativamente constante de CO₂ a 350°C, pues comienza a 77% aproximadamente (de manera similar a las pruebas de actividad de los catalizadores en la sección Reacciones), mientras que al finalizar las 40 horas alcanza un 75% de conversión, lo que demostraría la alta estabilidad térmica del catalizador a 350°C. Al no observarse una variación significativa de la conversión, se decidió aumentar la temperatura de la prueba de estabilidad a 450°C para estudiar una posible desactivación acelerada del catalizador, cuyos resultados también se muestran en la Figura 5. Anteriormente, se observó en los resultados de las pruebas de actividad de los catalizadores (Figura 3), que a una temperatura mayor a 350°C (temperatura óptima para este catalizador en la metanación de CO₂) la conversión disminuye. En la figura anterior se observa que la conversión alcanza aproximadamente 59% a 450°C, al inicio de la prueba de estabilidad térmica, mientras que al finalizarla es de 58%; siendo conversiones similares a las obtenidas a la misma temperatura en la sección Reacciones (Figura 3). Al igual que en la conversión a 350°C, el catalizador 10I presenta una alta estabilidad térmica incluso a una temperatura de 450°C, pues su conversión se mantiene relativamente constante durante las 40 horas de la prueba.

Además de la conversión, se analizó la selectividad del 10I usando las mismas condiciones. Los resultados se muestran en la Figura 6.

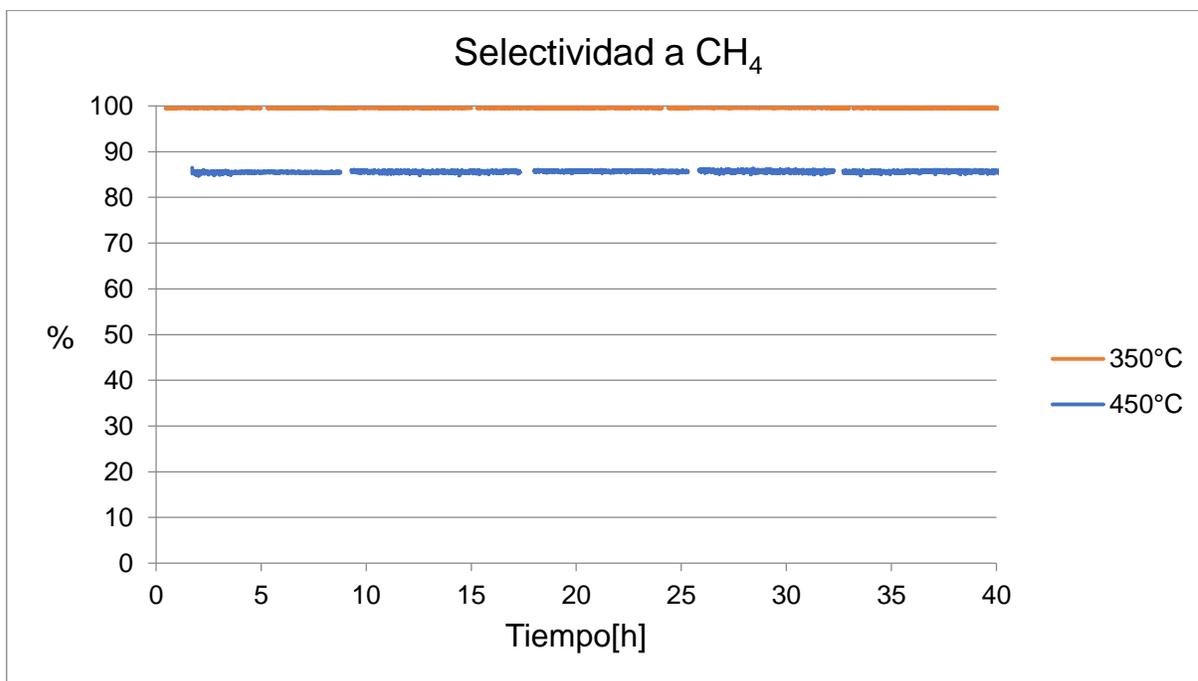


Figura 6. Resultados de la selectividad a CH₄ en la prueba de estabilidad a 350 y 450°C del catalizador impregnado con 10% en peso de Ni (10I).

En la figura anterior es posible comparar la selectividad del 10I a 350 y 450°C; se observa que en ambas temperaturas la selectividad es relativamente constante. A 350°C se observa que la selectividad es cercana a 100% hasta finalizar la prueba. Por otro lado, a 450°C se observa que la selectividad es igualmente constante, pues durante la prueba alcanza una selectividad cercana a 86%, similar a los resultados obtenidos en la sección Reacciones (Figura 4). Ambos resultados, demuestran la alta estabilidad térmica del catalizador.

Debido a la alta estabilidad térmica observada en el 10I a 350 y 450°C, se decidió poner a prueba el catalizador dopado con 10% de Ni, 10D, a 450°C por aproximadamente 40 horas con el objetivo de compararlo con el 10I. Los detalles de los resultados de esta prueba están en la siguiente sección, en el que se comparan los resultados obtenidos por ambos catalizadores a 450°C.

4.2.3 Estabilidad a 450°C por 40 horas de 10D y 10I

Con el objeto de estudiar el efecto de trabajar durante varias horas a una temperatura alta sobre la conversión y selectividad del catalizador, se realizó la prueba de estabilidad a 450°C durante 40 horas de los catalizadores 10D y 10I, cuyos resultados se muestran en las siguientes figuras.

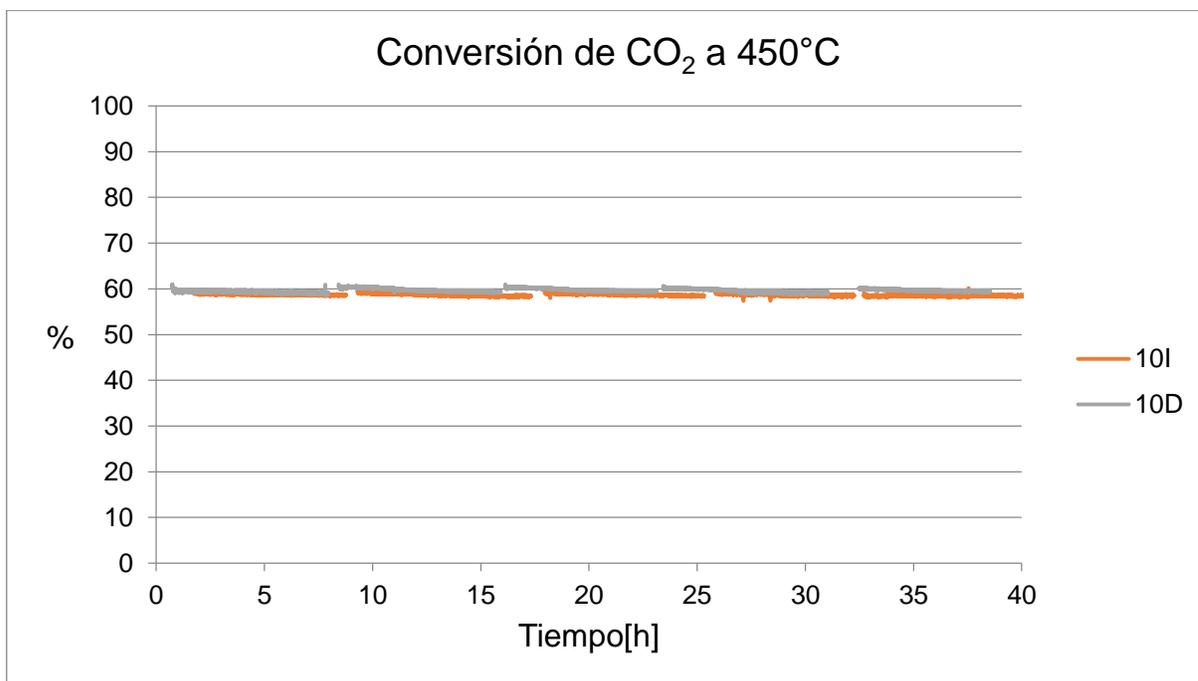


Figura 7. Conversión de CO₂, de los catalizadores 10I y 10D, en prueba de estabilidad a 450°C por 40 horas.

En la Figura 7 se observa la conversión de CO₂ durante 40 horas de la prueba. Para el catalizador 10D la conversión al inicio de la prueba fue de 60% y al finalizarla de 59%. Para el 10I, al inicio alcanza una conversión de 59% y al finalizar es de 58%. En ambos casos, la disminución de la conversión es baja, demostrando una alta estabilidad térmica de los catalizadores, pues no se ve afectada significativamente la actividad de los mismos, tal como se registra en literatura para estos catalizadores de Ni, usando CTO como soporte, en la metanación de CO [4], lo que demuestra la ventaja de usar CTO, pues tal como se estableció en las características de las perovskitas, éstas presentan alta estabilidad térmica. De acuerdo a estos resultados, el CTO evitaría la formación de coque o sinterización de NPs de Ni, que son los factores más relevantes relacionados a la disminución de actividad de los catalizadores de Ni, pues estos son más susceptibles a la deposición de carbón que otros componentes activos durante la metanación, al menos en la del CO [12]. Por lo tanto, según estos resultados, no existe una diferencia significativa que permita concluir categóricamente un mayor rendimiento catalítico de uno o de otro catalizador.

A continuación se analizarán los resultados para la selectividad a CH₄ de ambos catalizadores en la prueba de estabilidad.

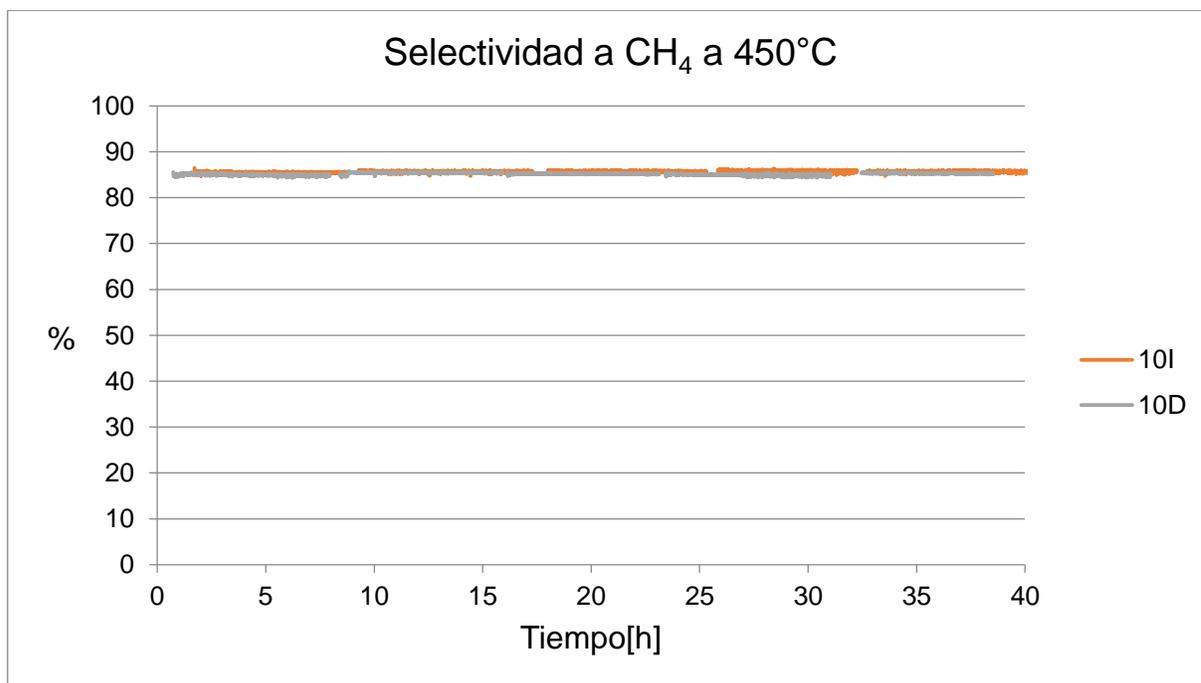


Figura 8. Selectividad a CH₄, de los catalizadores 10D y 10I, en prueba de estabilidad a 450°C por 40 horas

En la Figura 8 se muestran los resultados de la selectividad a CH₄. Se observa que ambos catalizadores tienen selectividades similares durante toda la prueba, siendo cercanas a 86%. El valor de la selectividad de los dos catalizadores es similar al obtenido en la sección Reacciones (Figura 4) a 450°C, que disminuye sobre los 350°C, posiblemente por la WGSR reversa, la que formaría CO sobre dicha temperatura.

En ambos casos se desprende que el catalizador de Ni usando CTO como soporte, presenta una alta estabilidad térmica, tal como se registra en literatura para la metanación de CO [4].

Por lo tanto, al tener los resultados de la conversión y selectividad de ambos catalizadores, no existe una diferencia significativa entre el 10D y el 10I, en consecuencia, el catalizador idóneo para la metanación de CO₂ debe seleccionarse de acuerdo a los distintos resultados obtenidos en este trabajo.

4.3 Evaluación de 10D y 10I

A continuación se realizará una evaluación de ambos catalizadores con el objetivo de seleccionar el catalizador idóneo para la metanación de CO_2 .

Los resultados de los CO_2 -TPD demuestran que el 10D permite adsorber un mayor porcentaje de CO_2 sobre el CTO y en menor medida sobre las especies de Ni, en cambio, el 10I adsorbe un menor porcentaje de CO_2 sobre el soporte.

De acuerdo a los H_2 -TPR, se desprende que el 10I se reduce en mayor porcentaje bajo 500°C , lo que permitiría una mayor concentración de Ni metálico con su rol activo.

De la DRX, se obtiene que el 10D posee tamaños de cristalito de CTO y NiO menores que el resto de los catalizadores, por lo que presentaría un área activa mayor para la reacción.

Las pruebas de actividad de los catalizadores permiten obtener la temperatura óptima para la metanación, que es de 350°C . Ambos catalizadores obtuvieron conversiones de CO_2 cercanas a 80% a dicha temperatura. Sin embargo, el 10D comienza su actividad catalítica a 25°C menos que el 10I, lo cual se explicaría por su menor tamaño de cristalito de CTO y NiO (mayor superficie activa, aunque presente un menor porcentaje en peso de Ni que el 10I). Además, este rendimiento a una menor temperatura, se podría explicar por una mayor dispersión de las NPs de Ni, lo que aceleraría la formación de H disociado.

En relación a la selectividad, ambos catalizadores presentan selectividades a CH_4 cercanas a 100% entre 200 y 400°C . Por lo tanto, no existe una diferencia significativa que permita concluir un mayor rendimiento de uno u otro de acuerdo a estos resultados.

En la prueba de estabilidad térmica, se analizaron la conversión y selectividad de los catalizadores 10D y 10I. La primera prueba, a 350°C , del catalizador 10I demostró su alta estabilidad térmica, pues tanto la conversión como la selectividad tienen una disminución de 1% en los resultados obtenidos al iniciar y finalizar la prueba, que tuvo una duración de aproximadamente 40 horas. Debido a esto, y con el objetivo de observar una posible desactivación acelerada de ambos catalizadores, se optó por aumentar la temperatura de la prueba a 450°C , sin embargo, los resultados no reflejan una disminución significativa de la conversión ni de la selectividad, demostrando nuevamente la alta estabilidad térmica de estos catalizadores usando CTO como soporte.

Por lo tanto, debido a su mayor porcentaje de adsorción de CO_2 , un menor tamaño de cristalito de CTO y NiO, y el inicio de su actividad catalítica a 25°C menos, el catalizador idóneo seleccionado para la metanación de CO_2 es el 10D.

5 Conclusiones

De acuerdo a la literatura, es necesario disminuir la concentración de CO_2 en el ambiente, pues representa el 82% de los GEI, y entre las distintas alternativas existentes, la conversión de CO_2 a metano es una alternativa interesante, pues disminuye la concentración de CO_2 a la vez que se suple la necesidad energética actual. Los catalizadores basados de Ni son los más usados en esta reacción debido a que el metal es barato, de fácil disponibilidad y alta actividad catalítica. Sin embargo, estos catalizadores presentan ciertas falencias, como la formación de coque y la baja estabilidad térmica. Por lo que se ha propuesto que una de las formas de solucionar dichos problemas, es la síntesis de otros soportes para estos catalizadores.

En este trabajo, se usaron dos métodos de síntesis, impregnación y dopaje, para el estudio del CTO como soporte de catalizadores de Ni, analizando el efecto del soporte y de la carga de Ni en su actividad, selectividad y estabilidad. Los porcentajes de Ni son en base a la masa total del catalizador, y se sintetizaron con 2,5; 5 y 10% de Ni.

El CO_2 -TPD revela que el CTO es capaz de adsorber CO_2 y desorberlo entre 600 y 750°C. En el caso de los catalizadores impregnados se observa que la desorción, asociada al CTO, disminuye a medida que aumenta el porcentaje de NiO. Por otro lado, se observa la acción del NiO en la adsorción de CO_2 , pues existe un *peak* entre 450 y 650°C. En el caso de los catalizadores dopados, también se observa la acción del CTO; esta adsorción del soporte es mayor que los otros catalizadores, alcanzando intensidades cercanas a las del CTO (blanco), como lo hace el 10D. Además, existe un *peak* de menor intensidad asociado a la presencia del Ni, entre 400 y 650°C.

Los H_2 -TPR indican que el CTO (blanco) y todos los catalizadores se reducen entre 500 y 800°C, relacionado a la presencia de CaCO_3 . En los catalizadores impregnados se observa un *peak* asociado al Ni, que aumenta en intensidad, y en área bajo la curva, al incrementar el porcentaje de NiO, lo que indicaría una reducción de un porcentaje significativo de NPs de NiO. En cambio, los catalizadores dopados también presentan un *peak* asociado al Ni que se solapa con los *peaks* de mayor intensidad, que aumentan en intensidad al incrementar el porcentaje de NiO. Sin embargo, un porcentaje menor de NiO fue capaz de reducirse.

La DRX indica que tanto el CTO (blanco) como los catalizadores, presentan a CaCO_3 como impureza. En ambos tipos de catalizadores, se observa que el metal es capaz de limitar la producción de la calcita. En los catalizadores impregnados, el tamaño de cristalito de CTO son todos similares. Para el NiO, se indica una posible relación entre el tamaño del cristalito y el porcentaje del metal; el mayor tamaño de cristalito podría explicarse por una posible aglomeración y/o sinterización de las NPs de NiO. En los catalizadores dopados, el tamaño de cristalito de CTO disminuye al incrementar el porcentaje de Ni, indicando una inhibición del crecimiento de los cristalitos por parte del metal. Además, se desprende una posible relación inversa entre el porcentaje de Ni y el tamaño de cristalito de NiO.

Para la actividad catalítica se observó que al aumentar el porcentaje de Ni en los catalizadores, impregnados o dopados, se incrementa la conversión del CO_2 . Los que obtuvieron la mayor conversión fueron los catalizadores 10I y 10D, aproximadamente 80% a 350°C. El 10D comienza su actividad aproximadamente a 25°C menos, posiblemente por una mayor dispersión del Ni, mayor porcentaje de CO_2 adsorbido

sobre el soporte y mayor superficie de la fase activa. Las selectividades de todos los catalizadores, excepto el 2,5D, son cercanas a 100% en el rango de 200 y 400°C, disminuyendo sobre 400°C. El 2,5D presenta una selectividad baja, pues produce un mayor porcentaje CO y menor de CH₄, lo que indicaría una hidrogenación incompleta de CO debido al bajo porcentaje de Ni, es decir, en este trabajo la metanación seguiría la vía de producción de CO como intermediario antes de convertirse en CH₄.

De las pruebas de estabilidad, los catalizadores 10D y 10I presentan una disminución de 1% en su conversión, mientras que la selectividad se mantuvo constante.

Por lo tanto, los catalizadores que obtuvieron mejores actividades y selectividad son el 10I y el 10D. Sin embargo, de acuerdo a las caracterizaciones hechas, el que permite adsorber un mayor porcentaje de CO₂ sobre el CTO, con tamaños de cristalitos menores de CTO y NiO, además de comenzar su actividad 25°C antes que los otros catalizadores, es el 10D, y es el que se propone para la metanación de CO₂.

6 Bibliografía

- [1] M. Aziz, A. Jalil, S. Triwahyono, A. Ahmad. 2015. CO₂ methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects». *Green Chemistry*.
- [2] Xlong Su, Jinghua Xu, Binglian Liang, Hongmin Duan, Baolin Hou. 2016. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies». *Journal of Energy Chemistry*, pp. 553-565
- [3] Kriston P. Brooks, Jianli Hu, Huayang Zhu, Robert J. Kee. 2007. Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors. *Chemical Engineering Science*, pp. 1161-1170.
- [4] Chunmiao Jia, Jiajian Gao, Jing Li, Fangna Gu, Guangwen, Ziyi Zhong, Fabing Su. 2013. Nickel catalysts supported on calcium titanate for enhanced CO methanation. *Catalysis Science & Technology*.
- [5] Jun Ren, Hailong Guo, Jinzhou Yang, Zhifeng Qin, Jianying Lin, Zhong Li. 2015. Insights into the mechanisms of CO₂ methanation on Ni(1 1 1) surfaces by density functional theory. *Applied Surface Science*, pp. 504-516.
- [6] A.L. Lapidus, N. A. Gaidai, N. V. Nekrasov, L. A. Tishkova, Yu. A. Agafonov, T. N. Myshenkova. 2007. The Mechanism of Carbon Dioxide Hydrogenation on Copper and Nickel Catalysts. *Petroleum Chemistry* 47(2) pp. 75-82.
- [7] Narcís Homs, Jamil Toyir, Pilar Ramírez de la Piscina. 2013. Catalytic Processes for Activation of CO₂. 2013. En: STEVEN L. SUIB. *New and future developments in catalysis. Activation of carbon dioxide*.
- [8] Fabien Ocampo, Benoit Louis, Liubov Kiwi-Minsker, Anne-Cécile Roger. 2011. Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel based Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts for carbon dioxide methanation» *Applied Catalysis A: General*, pp. 36-44.
- [9] M. Borowski. 2010. *Perovskites: structure, properties and uses*. Nueva York. NOVA.
- [10] Hirohisa Tanaka, Makoto Misono. 2001. Advances in designing perovskites catalysts. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. pp. 381-387.
- [11] N. Chiwaye, L. L. Jewell, D.G. Billing, D. Naidoo, M. Ncube, N. J. Coville. 2014. The synthesis of nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes using an Fe-Co/CaCO₃ catalyst. *Materials Research Bulletin*, pp. 98-106.
- [12] Thien An Le, Min Sik Kim, Sae Ha Lee, Tae Wook Kim, Eun Duck Park. 2017. CO and CO₂ methanation over supported Ni catalysts. *Catalysis Today*, pp. 89-96.
- [13] R. Castañeda, G. Rojas-George, J. Silva, M.E. Fuentes-Montero, J.A. Matutes-Aquino, A. Reyes-Rojas, L. Fuentes. 2013. Effects of Nidoping on ferroelectric and ferromagnetic properties of Bi_{0.75}Ba_{0.25}FeO₃. *Ceramics International*, p. 8527–8530.
- [14] Dillip K. Mishra, Xiaoding Qi. 2010. Energy levels and photoluminescence properties of nickel-doped bismuth ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 27-31.

- [15] P. Thamilmaran, M. Arunachalam, S. Sankarrajan, K. Sakthipandi. 2015. Impact of Ni doping on $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ perovskite manganite materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, pp. 181-189.
- [16] SIGMA-ALDRICH, «SIGMA-ALDRICH» [En línea] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/205273?lang=es®ion=CL&gclid=CjwKCAiA6K_QBRA8EiwASvtjZZK7--PfRFwl-sh41IUfyht9UjuWR4pARKcdl5zaRtUsfUJ1YD2CQhoCQAUQAvD_BwE>. [Último acceso: 15 Noviembre 2017].
- [17] S. Lanfredi, F. Storti, L.P.M. Simoes, E. Djurado, M.A.L. Nobre. 2017. Synthesis and structural characterization of calcium titanate by spray pyrolysis method». *Materials Letters*, pp. 148-151.
- [18] Laxman Singh, U.S. Rai, K.D. Mandal, N.B. Singh. 2014. Progress in the growth of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and related functional dielectric perovskites. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, pp. 15-62.
- [19] Daniel D. Athayde, Douglas F. Spuza, Alysson M.A. Silva, Daniela Vasconcelos, Eduardo H.M. Nunes, Joao C. Diniz da Costa, Wander L. Vasconcelos. 2016. Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. *Ceramics international*, pp. 6555-6571.
- [20] Agus Purwanto, Wei-Ning Wang, I. Wuled Lenggoro, Kikuo Okuyama. 2007. Formation of BaTiO_3 nanoparticles from an aqueous precursor by flame-assisted spray pyrolysis. *Journal of the European Ceramic Society*. p. 4489–4497.
- [21] Carlos Rodríguez-Navarro, Encarnación Ruiz-Agudo, Ana Luque, Alejandro B. Rodríguez-Navarro, Miguel Ortega-Huertas. 2009. Thermal decomposition of calcite: Mechanisms of formation and textural evolution of CaO nanocrystals. *American Mineralogist* 94, pp. 578-593.
- [22] Xiang-Guo Li, Yang Lv, Bao-Gu Ma, Wei-Qiang Wang, Shou-Wei Jian. 2017. Decomposition kinetic characteristics of calcium carbonate containing organic acids by TGA. *Arabian Journal of Chemistry*. p. 2534-2538.

7 Anexos

7.1 Anexo A

Ejemplo de cálculo para el dopado de CTO

En el dopaje, es necesario agregar el Ni durante el proceso de síntesis del CTO, es decir, como un precursor más en el método de Sol-Gel. Además, se usarán los mismos porcentajes que en el método por impregnación. Como se mencionó en el protocolo de Síntesis de CTO dopado con Ni, existe una pérdida de masa del CTO en la etapa de calcinación del gel seco, por lo que para los cálculos que se detallarán, se tendrá como base la obtención de 6 g de CTO (considerando que existirá pérdida de masa cuando se calcine el gel seco).

Para el caso del CTO dopado con 2,5% de Ni se requiere que el 2,5% de los 6 g de catalizador esperado sean de Ni metálico, es decir, 0,15 g de Ni. Como esta masa (6 g) es el triple usada en la impregnación con 2,5% de Ni, se obtiene que la masa requerida es del triple de Nitrato de Níquel hexahidratado usada antes, es decir, 0,741 g, pues para obtener 0,15 g de Ni metálico, se requieren 0,247 g de nitrato de níquel, tal como se calculó en el ejemplo de cálculo para la impregnación, como se verá en el Anexo B.

El 97,5% del catalizador final es CTO, es decir, 5,85 g.

El peso molecular del CTO es $PM_{CTO} = 135,9 \text{ g/mol}$.

Por lo tanto, los moles existentes en 5,85 g de CTO son:

$$\text{Moles CTO} = \frac{5,85\text{g}}{135,9 \text{ g/mol}_{CTO}} = 0,0143 \text{ mol}_{CTO}$$

En 1 mol de CTO (CaTiO_3) existe 1 mol de Ca y Ti; por estequiometría se tiene que como se requieren 0,0143 moles de CTO existe la misma cantidad de moles de Ca y Ti.

De la misma forma, si se requieren 0,0143 moles de Ca, se necesitan 0,0143 moles de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (precursor de Ca). El peso molecular del Nitrato de calcio tetrahidratado es $PM_{\text{Nitrato de calcio}} = 236,145 \text{ g/mol}$.

Entonces, la masa necesaria de nitrato de calcio tetrahidratado es:

$$\begin{aligned} \text{Masa de nitrato de calcio} &= 236,145 \frac{\text{g}_{\text{Nitrato de calcio}}}{\text{mol}_{\text{Nitrato de calcio}}} * 0,0143 \text{ mol}_{\text{Nitrato de calcio}} \\ &= 10,131 \text{ g}_{\text{Nitrato de calcio}} \end{aligned}$$

De manera análoga, si se requieren 0,0143 moles de Ti, se necesitan 0,0143 moles de $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, IPT (precursor de Ti). El peso molecular del IPT es $PM_{IPT} = 284,216 \text{ g/mol}$.

Entonces, la masa necesaria de IPT es:

$$\text{Masa de IPT} = 284,216 \frac{\text{g}_{IPT}}{\text{mol}_{IPT}} * 0,0143 \text{ mol}_{IPT} = 12,192 \text{ g}_{IPT}$$

Como la densidad del IPT es de 0,96 g/ml [16], se requieren 12,7 ml de ISP.

Para el dopaje con 5% y 10% de Ni se realiza de manera análoga a lo anteriormente realizado, es decir, para el 5% se debe usar 0,3 g de Ni metálico y para el 10% se usan 0,6 g de Ni metálico. La Tabla 2 muestra un resumen de los resultados de los cálculos.

Tabla 2. Resumen de precursores para el dopaje de CTO con Ni.

Porcentaje de dopaje	Nitrato de calcio tetrahidratado [g]	Nitrato de Níquel hexahidratado [g]	IPT [ml]
2,5	10,131	0,740	12,7
5	9,918	1,482	12,4
10	9,351	2,964	11,7

7.2 Anexo B

Ejemplo de cálculo para la impregnación de CTO

Para la impregnación del CTO se tendrá por objetivo la obtención de 2 g de catalizador. Se usarán distintos porcentajes de Ni impregnado sobre el CTO: 2,5; 5 y 10 %.

Para el primero caso, el 2,5% de los 2 g de catalizador será Ni metálico, es decir, 0,05 g.

El peso molecular del Ni es $PM_{Ni} = 59 \text{ g/mol}$.

Por lo tanto, el número de moles existentes en 0,05 g de Ni es:

$$\text{moles de Ni} = \frac{0,05 \text{ g}}{59 \text{ g/mol}_{Ni}} = 8,47 * 10^{-4} \text{ mol}_{Ni}$$

Además, el precursor del Ni metálico es el Nitrato de Ni, $Ni(NO_3)_2 * 6H_2O$, el cual por cada mol de Nitrato, contiene 1 mol de Ni. Por estequiometría, si se requieren de $8,47 * 10^{-4} \text{ mol}_{Ni}$ se deben usar el mismo número de moles de Nitrato de Ni.

El peso molecular del Nitrato de Ni es $PM_{Nitrato de Ni} = 291 \text{ g/mol}$.

Por lo tanto, es necesario obtener la masa de Nitrato de Ni que contenga ese número de moles:

$$\text{Masa Nitrato} = 291 \frac{\text{g}_{Nitrato de Ni}}{\text{mol}_{Nitrato de Ni}} * 8,47 * 10^{-4} \text{ mol}_{Nitrato de Ni} = 0,247 \text{ g}_{Nitrato de Ni}$$

Finalmente, como se requieren 0,05 g de Ni metálico en el catalizador, es necesario completar hasta 2 g de catalizador con el soporte, es decir, el CTO. Por lo que se deben usar 1,95 g de CTO que posteriormente será impregnado.

De manera análoga, se tiene que para la impregnación con 5% de Ni sobre CTO, se deben usar 0,494 g de Nitrato de Ni hexahidratado y 1,9 g de CTO. Mientras que para la impregnación con 10% de Ni sobre CTO se requieren 0,988 g de Nitrato de Ni hexahidratado y 1,8 g de CTO, tal como se muestra en la Tabla 3, que resume estos datos.

Tabla 3. Resumen de masa de precursores para CTO impregnado con Ni.

Porcentaje de impregnación	Nitrato de Níquel hexahidratado [g]	Masa de Ni metálico [g]	CTO [g]	Masa total del catalizador [g]
2,5	0,247	0,05	1,95	2
5	0,494	0,10	1,90	2
10	0,988	0,20	1,80	2

7.3 Anexo C

Protocolo CO₂-TPD

Para realizar los TPD's se llevó a cabo el siguiente protocolo:

1. Cargar el reactor con 0,1 g de catalizador (impregnado o dopado). NOTA: para esta experiencia se utilizó lana de vidrio como soporte del lecho de catalizador.
2. Instalar el reactor en horno.
3. Reducir el catalizador con un flujo de hidrógeno puro, 40 ml/min, a 500°C durante una hora.
4. Disminuir hasta temperatura ambiente aproximadamente, luego, con un flujo de Ar (aproximadamente una hora), se retira el hidrógeno del sistema.
5. Saturar el catalizador con CO₂, 40ml/min, durante una hora a temperatura ambiente.
6. Cortar flujo de CO₂ y alimentar al sistema con Ar. Comenzar la medición con el espectrómetro de masas, y elevar la temperatura hasta los 600°C con una rampa de 10°C/min. Finalizar la medición con el espectrómetro una vez alcanzado los 600°C.

7.4 Anexo D

Protocolo H₂-TPR

Pretratamiento:

1. Calentar 0,1g de catalizador, con flujo de 20 ml/min de O₂, a 300°C por 1 hora.
2. Enfriar a temperatura ambiente y depurar con Ar puro por 10 minutos.

TPR:

1. Alimentar reactor con flujo de 20 ml/min de mezcla de 5%H₂ con balance Ar.
2. Elevar temperatura desde temperatura ambiente hasta 800°C, con una rampa de 10°C/min.

Detector: TCD (detector de conductividad térmica)

Data Logger: DataQ DI-710