



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

ESTUDIO DE CATALIZADORES DE NÍQUEL SOPORTADOS EN UIO-66-NH₂
SOBRE LA ACTIVIDAD DE METANACIÓN DE CO₂

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO

GIOVANNI MATÍAS CANCINO POZA

PROFESOR GUÍA:
FRANCISCO GRACIA CAROCA

PROFESORA CO-GUÍA:
MÓNICA SOLER JAUMÁ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
MARCELO KOGAN BOCIÁN

SANTIAGO DE CHILE
2019

**RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL
TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO
POR: GIOVANNI MATÍAS CANCINO POZA
FECHA: 2019
PROF. GUÍA: FRANCISCO GRACIA CAROCA**

**ESTUDIO DE CATALIZADORES DE NÍQUEL SOPORTADOS EN UiO-66-NH₂
SOBRE LA ACTIVIDAD DE METANACIÓN DE CO₂**

En la actualidad, la concentración de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera ha ido en constante ascenso, intensificando el efecto invernadero, y contribuyendo al cambio climático mundial, cuyas consecuencias se podrían traducir en un aumento de hasta 5°C en la temperatura media del planeta hacia el año 2100, generando nefastas consecuencias al desarrollo de la humanidad. Entre las alternativas consideradas para la mitigación del CO₂, la conversión de este compuesto gaseoso en metano (CH₄) mediante la reacción de hidrogenación del CO₂, se ha considerado como una promisoriosa opción debido a que, podría contribuir a satisfacer la demanda energética actual, transformando un elemento contaminante en un producto orgánico con valor agregado.

El objetivo de este trabajo es la síntesis de catalizadores de Níquel (Ni) soportados en UiO – 66 – NH₂, una estructura metal-orgánica (*Metal Organic Framework, MOF*) basada en Zr, que posee una alta capacidad de adsorción de CO₂ producto de los sitios activos que posee, y cuyo uso como soporte de nanopartículas de Ni, podría contribuir a mejorar la *performance* de la reacción de metanación de CO₂ a bajas temperaturas.

Se sintetizaron diferentes muestras de UiO – 66 – NH₂, que fueron analizadas mediante FTIR y DRX, los cuales fueron coincidentes con lo reportado en otras publicaciones. Posteriormente, se realizó el vaciado de poros del MOF, realizando un intercambio de solvente entre DMF y MeOH, y luego, un tratamiento térmico (activación) para la eliminación del MeOH, siendo verificado por FTIR y TGA, determinándose que el tiempo de intercambio de solvente ideal es de 8 horas con un tiempo de activación de 4 horas a 120°C. Tras ello, se observó mediante microscopía SEM, que los cristales estaban agregados, por lo cual, se hizo un estudio de ácido acético como agente modulante, estableciéndose que la cantidad de modulante ideal es de 50 eq. molares de ácido acético con respecto al ZrCl₄, permitiendo un crecimiento controlado de los cristales; obteniéndose así un área superficial BET de 988 m²/g, con tamaño de cristales entre 100-200 nm y mostrando una estabilidad térmica hasta 365°C.

Posteriormente, los catalizadores de Níquel (*ca.* 10% wt.) soportados en UiO – 66 – NH₂ fueron sintetizados mediante impregnación húmeda, empleando distintos precursores de Níquel y solventes orgánicos, cuyos productos fueron estudiados en base a un análisis de espectroscopía FTIR y TGA, determinándose la incorporación de iones de Ni y su estabilidad térmica, observándose que los catalizadores calcinados eran estables hasta 325°C, estableciéndose así, que el rango de temperaturas en el cual se llevarían pruebas cinéticas sería entre 200°C-325°C.

De las pruebas cinéticas llevadas a cabo, se concluyó que, el mejor catalizador soportado en UiO – 66 – NH₂ corresponde al sintetizado en base Ni(NO₃)₂ 6H₂O y H₂O, cuya área superficial BET fue de 505 m²/g, presentando una conversión máxima de un 22% a una temperatura de 300°C, con una selectividad hacia CH₄ de un 100%, sin embargo, el valor de conversión obtenido es relativamente bajo en relación a otros catalizadores de Ni soportados en MOFs, debido a que la desorción de CO₂ ocurre a una temperatura inferior a 300°C, siendo inferior a la temperatura óptima para la reacción de metanación.

A mis padres

*Al romántico viajero
Sentimiento y pasión infinita*

*A Charles Mariano
Por tantas alegrías junto al equipo de mis amores*

*Todo me sirve, nada se pierde, yo lo transformo
Sé, nunca falla, el universo está mi favor
Y es tan mágico*

(Magia, Gustavo Cerati)

Agradecimientos

En primer lugar, agradecer a todos los integrantes del Laboratorio de Materiales Moleculares por la ayuda brindada durante el desarrollo de esta memoria, a Aldo, Luis, Nicole, Thiru y especialmente a Joseline, por toda su buena onda e infinita disposición en ayudarme en cualquier aspecto que requiriese, atendiendo todas las dudas que se me presentaron en el camino. Por otro lado, agradecer a los integrantes del Laboratorio de Catálisis, en especial a don Sergio, por su gentileza y buena voluntad, y a Adriana, por la plena disposición y toda la ayuda entregada para la realización de las pruebas catalíticas. Además, agradecer a Juanito del Laboratorio de Polímeros, por toda la ayuda brindada en la rápida obtención de los TGAs. Por último, agradecer a Ana, del Centro Avanzado de Enfermedades Crónicas, por la buena onda y su ayuda para la obtención de imágenes SEM.

Al profesor Francisco Gracia, por guiarme y por toda su buena disposición a resolver todas mis preguntas relativas a la tesis, y a la profesora Mónica Soler, por sus consejos y correcciones durante el desarrollo de esta memoria.

A Gina Madariaga, por ayudarme cada vez que me vi en apuros, y por la plena disposición en resolver cada una de mis dudas por más pequeñas que fuesen, infinitas gracias.

A todas las personas que tuve la oportunidad de conocer durante mi estadía en la Universidad, sobre todo durante mis últimos años en IQBT. Un especial agradecimiento a mi grupo de Taller, a la Cami, al Gonza y al Gabriel, por todas las tardes de trabajo cargada de antocianinas, leseo e infinita buena onda.

A toda mi familia, a mis abuelos, en especial, a Digna y Hernán, quienes siempre me han apoyado y entregado todo su cariño. Agradecer el apoyo de mis padres, a Miguel, mi papá, por todo su apoyo durante estos años y en especial, a Angélica, mi mamá, quien desde pequeño siempre ha confiado en mí, me ha entregado valores, ha estado conmigo en los buenos y malos momentos, y quien siempre me ha dado su palabra de aliento tras un mal día. Este logro es el fruto de sus esfuerzos.

Finalmente, agradecer a mi compañera de vida, mi amor, Camila, quien ha estado conmigo en las buenas y malas durante todos estos años, entregándome su cálido amor y cariño constante, y quien me ha motivado a dar siempre lo mejor de mí y ser una mejor persona día a día. Se termina una aventura, pero este es solo el comienzo de muchas más juntos. Contigo, siempre será divertido correr y dejar a este mundo detrás, porque dónde estemos juntos, será nuestro hogar.

Tabla de Contenido

Capítulo 1 Marco teórico	1
1.1. Motivación.....	1
1.2. Cambio climático.....	2
1.3. Mitigación de emisiones de CO ₂	4
1.4. Reacción de metanación a CO ₂	5
1.4.1. Descripción.....	5
1.4.2. Mecanismos de reacción	6
1.5. Metales y soportes para la síntesis de catalizadores	8
1.5.1. Metales empleados.....	8
1.5.2. Soportes empleados	8
1.6. Estructuras Metal Orgánicas (MOFs)	9
1.6.1. MOFs empleados como soportes en metanación de CO ₂	11
1.7. Objetivos	14
1.7.1. Objetivo general	14
1.7.2. Objetivos específicos	14
Capítulo 2 Metodología	16
2.1. Síntesis de catalizadores.....	16
2.1.1. Materiales	16
2.1.2. Síntesis de UiO-66-NH ₂	16
2.1.3. Impregnación de Níquel.....	17
2.2. Caracterización de catalizadores	18

2.2.1.	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	18
2.2.2.	Análisis termogravimétrico (TGA).....	19
2.2.3.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	20
2.2.4.	Difracción por Rayos X (XRD).....	21
2.2.5.	Análisis de área superficial mediante método Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	22
2.3.	Pruebas catalíticas.....	22
2.3.1.	Desorción a temperatura programada de CO ₂ (CO ₂ -TPD).....	22
2.3.2.	Reacción de metanación.....	23
Capítulo 3 Resultados y discusiones		24
3.1.	Síntesis de UiO-66-NH ₂	24
3.1.1.	Obtención de UiO-66-NH ₂	24
3.1.2.	Vaciado de poros de UiO-66-NH ₂	26
3.1.3.	Síntesis con agente modulante.....	30
3.2.	Impregnación de Níquel.....	32
3.3.	Pruebas catalíticas.....	36
3.3.1.	CO ₂ -TPD de catalizadores.....	37
3.3.2.	Conversión y selectividad de catalizadores.....	38
Capítulo 4 Conclusiones		42
Bibliografía		44

Índice de tablas

Tabla 1: Áreas superficiales obtenidas mediante método BET tras pretratamientos. 28

Tabla 2: Área superficial, conversión de CO₂ a distintas temperaturas y selectividad a CH₄ de los catalizadores de Ni@ UiO-66-NH₂. 40

Índice de ilustraciones

Figura 1.1: Proyecciones de demanda energética mundial para el año 2040 [3].	1
Figura 1.2: Representación esquemática del Efecto Invernadero [6].	3
Figura 1.3: Emisiones antropógenas anuales totales de Gases de Efecto Invernadero (GEI) y Potencial de Calentamiento de Global (PCG) de gases [4].	4
Figura 1.4: Estrategias consideradas para la reducción de emisiones de CO ₂ [7].	4
Figura 1.5: Mecanismos de reacción para la reacción de metanación de CO ₂ [7].	7
Figura 1.6: (a) Representación esquemática del enlace cluster-ligando en el MOF-5. (b) Estructura cristalina del MOF-5 exhibiendo largos canales de poros (Cilindro verde representa un canal de poro)[23].	10
Figura 1.7: (a) Esquema del cluster metálico. (b) Representación esquemática de la conexión entre clusters mediante ligandos de tereftalatos, otorgando al UiO-66, una geometría cúbica centrada en las caras, en la cual, cada cluster está conectado a 12 clusters vecinos. (c) Representación simplificada de la estructura de UiO-66. El octaedro azul y los rectángulos rosados representan los clusters y los ligandos respectivamente [28].	12
Figura 1.8: (a-b) Disposición espacial de los <i>cages</i> octaédricos y tetraédricos de UiO-66, representadas por esferas naranjas y amarillas, respectivamente. (c-d) Vistas magnificadas los <i>cages</i> octaédricos y tetraédricos. Los átomos de Zr se muestran como octaedros (Códigos de color: Zr, azul; C, gris; O, rojo) [30].	12
Figura 1.9: Estructura molecular de UiO-66-NH ₂ (a) Vista lejana de un cluster de Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ y 12 ligandos de 2-ácido aminotereftálico (b) Diagrama del cluster octaédrico de Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ .	14
Figura 2.1: Esquema de síntesis del soporte de UiO-66-NH ₂ e impregnación de Níquel [20].	18
Figura 2.2: Representación esquemática del funcionamiento de un FTIR [36].	19
Figura 2.3: Representación esquemática de análisis termogravimétrico [36].	20
Figura 2.4: Configuración esquemática de un microscopio electrónico de barrido (SEM) [35].	21
Figura 3.1: Espectro FTIR de UiO-66-NH ₂	25
Figura 3.2: Patrón de difracción de rayos X de UiO-66-NH ₂ y UiO-66.	25
Figura 3.3: Espectro FTIR de la evolución del intercambio de solvente MeOH-DMF.	27

Figura 3.4: Análisis termogravimétrico de soporte UiO-66-NH ₂ en atmósfera de aire.....	28
Figura 3.5: Espectro FTIR de la molécula de UiO-66-NH ₂ tras vaciado de poros.	29
Figura 3.6: Imágenes SEM de UiO-66-NH ₂ sintetizado: (a) sin adición de ácido acético, (b) con 50 eq. de ácido acético, (c) con 90 eq. de ácido acético.	31
Figura 3.7: Espectro FTIR de muestra pre-calcinación versus post-calcinación de muestra 10NiO@UiO-66-NH ₂ (H ₂ O).	33
Figura 3.8: Espectro FTIR de muestra pre-calcinación versus post-calcinación de muestra 10NiO@UiO-66-NH ₂ (MeOH).....	34
Figura 3.9: Espectro FTIR de muestra pre-calcinación versus post-calcinación de muestra 10NiO@UiO-66-NH ₂ (EtOH).	35
Figura 3.10: Análisis termogravimétrico comparativo de catalizadores de NiO soportados en UiO-66-NH ₂ en atmósfera de aire.	36
Figura 3.11: Curvas CO ₂ -TPD de catalizadores.	37
Figura 3.12: Efecto de la temperatura en la conversión de CO ₂ y selectividad a CH ₄ , empleando 10Ni@UiO-66-NH ₂ (EtOH), 10Ni@UiO-66-NH ₂ (H ₂ O)y 10Ni@UiO-66-NH ₂ (MeOH) como catalizadores.	39

Índice de abreviaturas

Å	Angstrom
Al ₂ O ₃	Alúmina
Ar	Argón
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller Area</i>
BTU	<i>British Thermal Unit</i>
CCS	<i>Carbon Capture and Storage</i>
CeO ₂	Óxido de cerio
CFC	Clorofluorocarbono
CH ₄	Metano
CMCC	Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
DME	Dimetil éter
DMF	N,N-Dimetilformamida
DSM	<i>Double Solvent Method</i>
EIA	<i>Energy Information Administration</i>
EtOH	Etanol
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
GEI	Gases de Efecto Invernadero
H ₂	Hidrógeno molecular
H ₂ O	Agua
He	Helio
HFC	Hidrofluorocarbono
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
MeOH	Metanol
mg	Miligramo
mL	Mililitros
mmol	Milimol
MOF	<i>Metal Organic Framework</i>
N ₂	Nitrógeno molecular
N ₂ O	Óxido nitroso
NH ₂	Amina
NH ₂ – BDC	2-aminotereftálico
Ni	Níquel
Ni ²⁺	Níquel iónico
NiO	Óxido de Níquel

Ni(acac)₂	Acetilacetato de níquel (II)
Ni(NO₃)₂ · 6H₂O	Nitrato de Níquel (II) hexahidratado
NO₂	Dióxido de nitrógeno
NP	Nanopartícula
O₂	Oxígeno molecular
PCG	Potencial de Calentamiento Global
Pd	Paladio
PFC	Perfluorocarbono
ppm	Partes por Millón
Pt	Platino
Rh	Rodio
RPM	Revoluciones Por Minuto
Ru	Rutenio
SEM	<i>Scanning Electronic Microscopy</i>
SF₆	Hexafluoruro de azufre
SiO₂	Sílice
SO₃H	Ácido sulfónico
SYNGAS	<i>Synthetic Natural Gas</i>
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i>
TiO₂	Dióxido de titanio
TPD	<i>Temperature Programmed Desorption</i>
UHV	<i>Ultra High Vacuum</i>
RWGS	<i>Reverse Water Gas Shift Reaction</i>
XRD	<i>X-ray Diffraction</i>
Zr	Zirconio
ZrCl₄	Cloruro de zirconio
ZrO₂	Dióxido de zirconio

Capítulo 1

Marco teórico

1.1. Motivación

La demanda energética mundial ha ido en aumento debido a la industrialización acelerada, procesos de urbanización y la continua actualización de la estructura de consumo de la sociedad. A partir de 1850, esta demanda se ha suplido mayoritariamente a través de la combustión de combustibles fósiles, tales como carbón, petróleo, gas natural, caracterizados por ser las principales fuentes de emisiones de dióxido de carbono (CO_2) [1]. Pronósticos realizados por la Agencia Internacional de Energía (*Energy Information Administration, EIA*), señalan que la demanda energética aumentará en un 31% con respecto al 2018, desde 564 cuatrillones de BTU hasta 739 para el año 2040. En este contexto, los combustibles fósiles continuarán como predominantes en la matriz energética mundial [2] [3], traducándose en un aumento de las emisiones de dióxido de carbono en el futuro, como se presenta en la Figura 1.1.

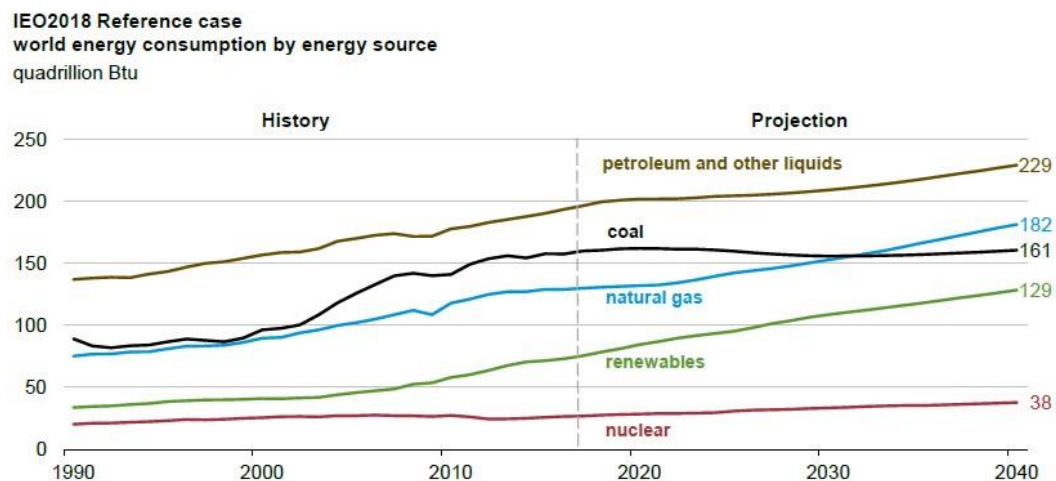


Figura 1.1: Proyecciones de demanda energética mundial para el año 2040 [3].

El dióxido de carbono es el principal gas de efecto invernadero, que, en conjunto con el metano y el óxido nítrico, han alterado el equilibrio radiativo de la Tierra, provocando cambios en el sistema climático, tales como aumento en la temperatura media de la Tierra, aumento en el nivel

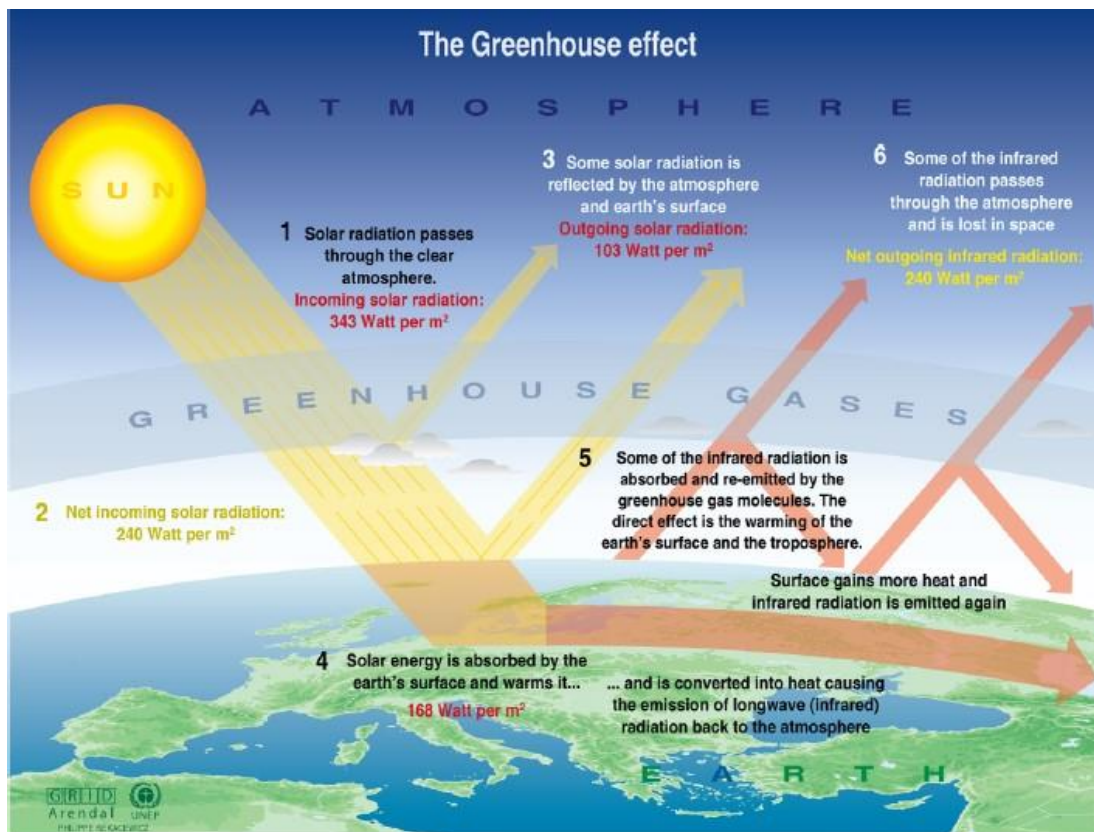
del mar e incremento en las precipitaciones en latitudes medias del hemisferio norte. De acuerdo al Quinto Reporte del Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (*Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC*), la concentración atmosférica de CO₂ ha aumentado en un 30% desde inicios de la era industrial, desde 288 ppm hasta 399 ppm en la actualidad [2]. Además, diversos escenarios de simulación señalan que si se continúa con el ritmo de emisión actual de CO₂, la concentración de este gas alcanzará los 570 ppm hacia el año 2100, traducándose en un aumento en la temperatura media global de hasta 5°C. Esto resultaría catastrófico para el medio ambiente y el desarrollo humano, dada la alta probabilidad de impactos graves, generalizados e irreversibles para las personas y el ecosistema, tales como eventos climáticos extremos, lluvia ácida, migración de animales, y perturbaciones en la nutrición de plantas y animales [4] [5].

Debido a lo anterior, se hace imperativo buscar formas de minimizar las externalidades negativas producidas por el CO₂ atmosférico, evitando su liberación al medio ambiente, transformándolo en productos orgánicos con valor agregado, otorgando nueva vida a este compuesto, con miras a reducir las emisiones de CO₂. En este contexto resulta interesante estudiar la reacción de hidrogenación de CO₂, empleada para la producción de múltiples químicos y combustibles tales como metanol, ácido fórmico y metano [2], siendo este último compuesto el que concita mayor atención, debido a que otorga la posibilidad de reciclaje de un gas de efecto invernadero en un combustible sintético y renovable, diferenciándose de los compuestos fósiles.

1.2. Cambio climático

De acuerdo con lo establecido por el Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (*Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC*), se puede definir cambio climático como una importante variación estadística en el estado medio del clima o en su variabilidad, que persiste durante un período prolongado (normalmente decenios o incluso más). Este puede deberse a procesos naturales internos, cambios del forzamiento externo, o bien a cambios persistentes de origen antropogénicos en la composición de la atmósfera o en el uso de las tierras. En este ámbito, la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMCC), en su artículo 1, define rigurosamente al cambio climático como: “Un cambio atribuido directa o indirectamente a la actividad humana que altera la composición de la atmósfera mundial y que se suma a la variabilidad natural del clima observada durante períodos de tiempos comparables”. Así, la CMCC distingue entre ‘cambio climático’ atribuido a actividades humanas que alteran la composición atmosférica y ‘variabilidad climática’ atribuida a causas naturales [5].

El cambio climático posee una estrecha relación con el denominado efecto invernadero, un proceso natural que permite el calentamiento del planeta y su habitabilidad. Dicho fenómeno ilustrado en la Figura 1.2, consiste en la absorción de la energía solar en la superficie terrestre, que luego es transformada y reemitida en forma de calor, causando la emisión de radiación infrarroja hacia la atmósfera. Posteriormente, dicha radiación es parcialmente absorbida y reflejada por la capa de Gases de Efecto Invernadero (GEI) compuesta por vapor de agua (H₂O), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), y gases fluorados, tales como clorofluorocarbono (CFC), hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF₆), cuyo efecto directo es el calentamiento de la superficie terrestre y la tropósfera, contribuyendo así a mantener estable la temperatura en la Tierra [4][6].



Sources: Okanagan university college in Canada, Department of geography, University of Oxford, school of geography; United States Environmental Protection Agency (EPA), Washington; Climate change 1996, The science of climate change, contribution of working group 1 to the second assessment report of the intergovernmental panel on climate change, UNEP and WMO, Cambridge university press, 1996.

Figura 1.2: Representación esquemática del Efecto Invernadero [6].

Sin embargo, la realización de actividades humanas como la deforestación, cambio en el uso de las tierras y la quema de combustibles fósiles para producción energética, han contribuido a un aumento sostenido de emisiones antropógenas de GEI desde la era preindustrial como resultado del crecimiento económico y demográfico, alcanzando máximos históricos en la actualidad [4]. Como consecuencia, se han alcanzado unas concentraciones atmosféricas de CO₂, CH₄ y N₂O sin parangón en los últimos 800.000 años, provocando la intensificación del efecto invernadero en el planeta, conllevando a un alza sostenida de la temperatura media de la Tierra. De los gases presentados, el de mayor relevancia corresponde al dióxido de carbono debido a su alto Potencial de Calentamiento Global (PCG). El aumento en la cantidad de gases emitidos se presenta en la Figura 1.3 [4][5].

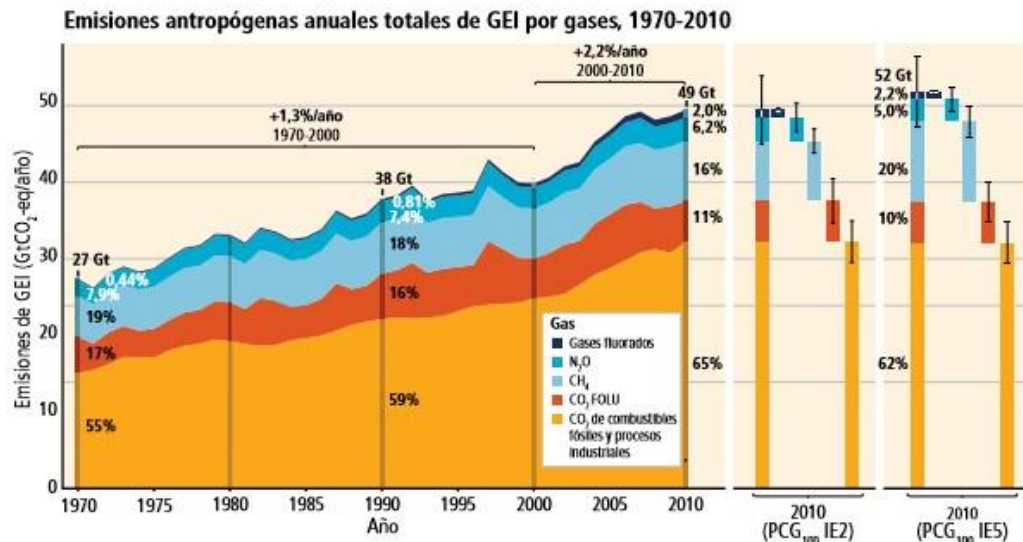


Figura 1.3: Emisiones antropogénicas anuales totales de Gases de Efecto Invernadero (GEI) y Potencial de Calentamiento de Global (PCG) de gases [4].

1.3. Mitigación de emisiones de CO₂

Como se mencionó anteriormente, la mitigación del CO₂ se hace imperativa, considerando que las emisiones de este gas han aumentado sostenidamente en el tiempo, siendo el principal causante del calentamiento global y sus repercusiones sobre el sistema climático.

En la actualidad, el dióxido de carbono puede ser reducido empleando distintas estrategias como se muestra en la Figura 1.4, las cuales consisten en la captura y secuestro del CO₂ (*Carbon Capture and Storage, CCS*), fabricación de químicos para la industria y la conversión en combustibles, las cuales serán analizadas a continuación [7].

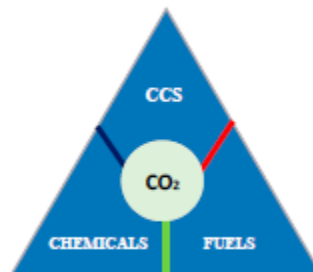


Figura 1.4: Estrategias consideradas para la reducción de emisiones de CO₂ [7].

La captura y secuestro del CO₂ (*Carbon Capture and Storage, CCS*) es una forma rápida de reducir las emisiones de CO₂. En esta estrategia, múltiples alternativas se han testeado para la remoción de CO₂ producido por plantas de energía y otros emisores. Estas alternativas incluyen depuración empleando aminas, destilación criogénica, separación mediante membranas y el uso de un adsorbente/adsorbente. La depuración con aminas posee como inconveniente principal su inherente corrosividad y existe la dificultad en la regeneración de solvente empleado. En comparación, la destilación criogénica requiere una alta demanda energética para llevar a cabo este

proceso. La separación mediante membranas se encuentra limitada por su permeabilidad y selectividad. En contraste a lo anterior, la adsorción de CO_2 en materiales nanoporosos es un proceso energéticamente eficiente y con capacidad de separación de gases. Múltiples adsorbentes nanoporosos han sido testeados para la captura de CO_2 . Entre los materiales nanoporosos que mayormente han sido estudiados se encuentran, las zeolitas y estructuras metal-orgánicas, debido a que presentan altas selectividades para la separación de gases. Estos materiales nanoporosos han sido sugeridos como materiales adecuados para la separación de CO_2/CH_4 [8]. En lo que respecta al proceso de captura propiamente tal, tras el proceso de combustión que ocurre en plantas energéticas y otros emisores contaminantes, el CO_2 es separado del gas de escape, compuesto habitualmente por N_2 y CO_2 . Luego, el CO_2 capturado se almacena en el océano profundo o bajo tierra en formaciones geológicas, como de depósitos de petróleo y gas agotados. El problema radica en que el CO_2 debe ser químicamente inerte con respecto a las rocas geológicas, en presencia de agua y durante un largo período de tiempo. Además, habitualmente el CO_2 debe ser transportado a un sitio diferente, lo que requiere una mayor infraestructura adecuada, la cual no queda exenta de una potencial fuga hacia la atmósfera tras su almacenamiento [7].

Por otro lado, la fabricación de químicos para la industria, a través de la conversión química de CO_2 , permite dar valor agregado a un potencial contaminante atmosférico, pudiendo ser empleado como reactivo en procesos tales como: síntesis de urea (para fertilizadores nitrogenados y plásticos), ácido salicílico (ingrediente farmacéutico), y policarbonatos (para producción de plásticos). Sin embargo, su uso para producción de químicos desaprovecharía el gran potencial de uso del CO_2 , considerando que, la demanda por combustibles a nivel mundial duplica a la de productos químicos, lo que hace de esta última alternativa, la mejor opción para el aprovechamiento y mitigación de emisiones de CO_2 [9].

Entre los combustibles que se pueden generar a partir de la conversión de CO_2 se encuentran: Metanol (MeOH), Dimetil éter (DME) y Metano (CH_4). Este último es el componente principal del gas natural sintético (*Synthetic Natural Gas*, *SYNGAS*), el cual puede ser generado mediante la hidrogenación catalítica de CO_2 a CH_4 o metanación de CO_2 . Esta reacción ofrece una de las alternativas más promisorias e investigadas en la actualidad en torno a la transformación de CO_2 en otros hidrocarburos, dado que este proceso involucra una eficiente alternativa al gas natural convencional, produciendo así un valioso combustible gaseoso de alta eficiencia de combustión que puede ser utilizado en automóviles basados en hidrocarburos y en sistemas de transporte, reduciendo la dependencia del petróleo. Además, este combustible es considerado amigable con el medio ambiente, debido a que permite la utilización de un potencial contaminante como reactivo en la síntesis de metano [7] [9].

1.4. Reacción de metanación a CO_2

1.4.1. Descripción

En la actualidad, la investigación en torno a la metanación del CO_2 se enfocan en la optimización de los procesos desarrollados en el pasado, los cuales en su mayoría utilizan la ruta termoquímica de Sabatier para la metanación catalítica del CO_2 en reactores de lecho fijo. La metanación termoquímica es la conversión de CO_2 y H_2 a CH_4 , en condiciones de temperaturas

entre 150°C y 500°C, en un rango de presión variable desde 1 atm hasta 100 atm aproximadamente, habitualmente, empleando catalizadores. Así, una mezcla de gases de CO₂, CO, H₂ y N₂ son empleados, donde los primeros tres gases son utilizados como gases reactantes, mientras el N₂ es empleado como gas *carrier*.

Desde el punto de vista de la termodinámica, la reacción de Sabatier corresponde a la siguiente reacción exotérmica:



Por otro lado, la transformación de CO₂ en otros productos presenta una serie de problemas debido a la estabilidad de la molécula. Esto debido a que los términos que componen la energía libre de Gibbs presentan desventajas cuando se convierte el CO₂, como se menciona a continuación [9]:

1. Los enlaces C = O son altamente estables y, por lo tanto, debe suministrarse una gran cantidad de energía (en forma de calor) para su disociación. Por ejemplo, para la reacción $\text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_g + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$, se tiene que la variación de entalpía corresponde a $\Delta H_{298\text{K}} = 293 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.
2. Al ser el CO₂ una molécula pequeña, el término de entropía de la energía de Gibbs tampoco es favorable.

Adicionalmente, esta reacción idealmente debe trabajarse a bajas temperaturas, debido a que a temperaturas superiores a 300°C comienza a generar la reacción conocida como *Reverse Water Gas Shift (RWGS)*, una reacción secundaria del proceso de metanación, que resulta en la producción de CO [10]:



En resumen, considerando que la reducción del carbono oxidado a metano es un proceso de ocho electrones con significativas limitaciones cinéticas, es que se hace necesario el empleo de catalizadores para lograr selectividades y velocidades de reacción aceptables [11].

1.4.2. Mecanismos de reacción

La reacción de metanación de CO₂ pareciese ser una reacción simple. Sin embargo, la naturaleza de los compuestos intermediarios y pasos que la componen hacen de esta una sofisticada reacción química. Por este motivo, se han propuesto dos rutas para la reacción de hidrogenación de CO₂ como se muestra en la Figura 1.5, la primera consiste en la formación de CO como producto intermediario y la segunda, en la conversión directa de CO₂ a metano sin CO como intermediario [7].

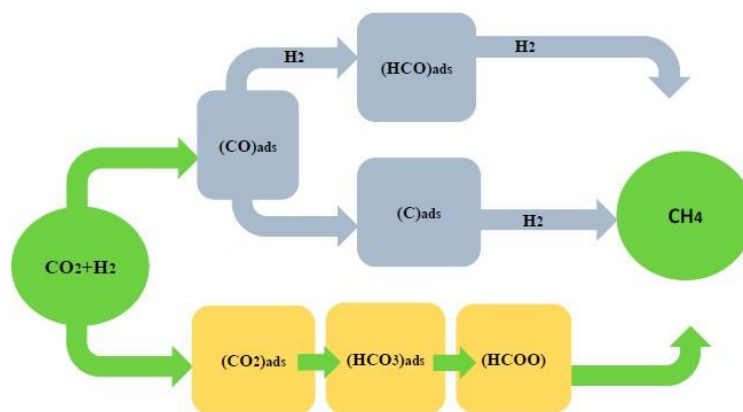


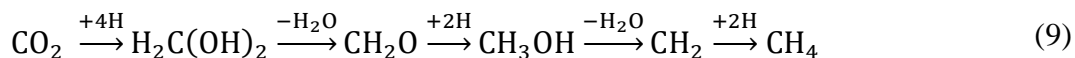
Figura 1.5: Mecanismos de reacción para la reacción de metanación de CO_2 [7].

La primera ruta propuesta se llevó a cabo realizando un estudio de la formación e hidrogenación de carbono en la metanación de CO_2 sobre el plano cristalino Ni (111), basado en la teoría de superposición atómica y deslocalización electrónica de orbitales moleculares. El mecanismo propuesto consiste en la formación de carbono adsorbido (C_{ads}) sobre la superficie empleando un intermediario CO, para posteriormente hidrogenar carbono y obtener como producto CH_4 . Las reacciones elementales que componen el mecanismo y sus energías de activación se presentan a continuación [12]:

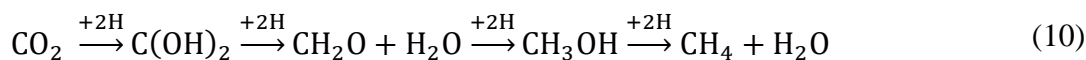


Este mecanismo puede ser subdividido en dos mecanismos: la formación de CO_2 , y la metanación de CO_2 . Para el primer mecanismo, las energías de activación calculadas fueron 1.27 eV para la disociación de CO_2 (ec. 3), 2.97 eV para la disociación de CO (ec. 4), y 1.93 eV para la disociación de 2CO (ec. 5). Para el mecanismo de la metanación de CO_2 , se reportaron las siguientes energías de activación: 0.72 eV para CH (ec. 6), 0.52 eV para la formación de metileno (ec. 7), y 0.50 eV para metano (ec. 8). Basado en las energías de activación, la disociación de CO es el paso determinante del mecanismo [13].

La segunda ruta propuesta consiste en la conversión del CO₂ sin generar CO como intermediario en el mecanismo de reacción. Uno de los mecanismos propuestos consiste en la formación de compuestos intermediarios hidrogenados para la formación de CH₄ presentado a continuación [13]:



Estudios posteriores realizados por Pichler et al. [13], propusieron una actualización del mecanismo anterior:



En otra investigación, se estudió la adsorción y metanación de CO₂ sobre un catalizador de Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ empleando un espectro infrarrojo de Transformada de Fourier *in situ*, determinándose que, las especies HCOO eran los principales intermediarios de la reacción [13].

En conclusión, se han determinado múltiples mecanismos para la metanación de CO₂, sin establecerse un consenso al respecto. No obstante, se puede señalar que los productos intermediarios de cada mecanismo dependen del catalizador empleado.

1.5. Metales y soportes para la síntesis de catalizadores

1.5.1. Metales empleados

Una serie de metales de transición perteneciente a los grupos VIII-X han sido reportados para su utilización en la reacción de metanación tales como Níquel (Ni), Rutenio (Ru), Platino (Pt), Rodio (Rh) y Paladio (Pd). Entre estos metales, el que presenta mayor actividad es el Rutenio, pero su aplicación en catálisis se ve limitada debido a su alto valor como metal noble. Por otro lado, los catalizadores basados en Ni han recibido una considerable atención en el campo industrial debido a su alta actividad y selectividad a CH₄ en la reacción de metanación además de su bajo costo comercial debido a su abundancia natural [11][14]. Sin embargo, los catalizadores basados en Ni se encuentran afectados a desactivación debido a la deposición de carbono, sinterización y envenenamiento químico[14], motivo por el cual se hace necesario el uso de soportes para aumentar la estabilidad del catalizador, en este caso Níquel.

1.5.2. Soportes empleados

En el ámbito de catálisis heterogénea, se espera que los soportes cumplan con los siguientes roles [15]:

- 1) Dispersar la fase activa otorgando una alta área superficial a la fase catalíticamente activa
- 2) Estabilizar la fase activa contra la pérdida de área superficial durante la reacción
- 3) Mantener la resistencia mecánica del catalizador y facilitar la transferencia de masa o calor en una reacción exotérmica o de difusión limitada

Por este motivo, se busca que los soportes donde se fijan las partículas metálicas posean una alta área superficial para mejorar dispersión de la fase activa, y un tamaño de poros tal, que permitan la inclusión de dichas partículas, así como la difusión de los reactivos y productos a través del catalizador [7][15], lo cual determinará la actividad y estabilidad de los catalizadores. Esto implica que, un catalizador con distintos soportes puede tener propiedades catalíticas diferentes [14].

Entre los soportes que han sido investigados para la reacción de metanación del CO_2 se encuentran, alúmina (Al_2O_3), dióxido de titanio (TiO_2), dióxido de silicio (SiO_2), zeolita, dióxido de zirconio (ZrO_2), nanotubos de carbono (*Carbon Nanotubes*, CNT) y estructuras metal-orgánicas (*Metal Organic Frameworks*, MOFs) [16].

Materiales como Al_2O_3 y TiO_2 , han sido utilizados en conjunto con catalizadores de Ru, Rh, Ni. Estos soportes poseen áreas superficiales variables entre $100 - 300 \text{ m}^2/\text{g}$, logrando que especies metálicas activas tengan una alta dispersión y se encuentren distribuidas uniformemente en su superficie, contribuyendo a su actividad en la metanación [17] [18] [19]. En el caso del SiO_2 , este posee un tamaño de poros de 15 [nm] aproximadamente, pero posee un área superficial de $435 \text{ [m}^2/\text{g}]$ [9]. Respecto a las zeolitas, estas poseen un área superficial BET variable entre $500 - 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ [8], sin embargo, poseen un tamaño de poros inferior a $1,8 \text{ nm}$, limitando su aplicación catalítica.

Por otro lado, un estudio catalítico realizado por un miembro del grupo de investigación sobre Ni – ZrO_2 soportados en CNT para su aplicación en la metanación de CO_2 , señaló que, la formación de enlaces de Zr – O – Ni, podría facilitar la interacción entre Ni y Zr [16], lo cual permitiría fijar nanopartículas de Ni en la estructura, contribuyendo así a la generación de sitios activos para la disociación de H_2 .

Recientemente, se han sintetizado nuevos materiales, que han mostrado áreas superficiales superiores a los señalados anteriormente y una alta porosidad con una distribución uniforme de tamaño de poros denominados *Metal Organic Frameworks* (MOFs). Esta clase de materiales posee una alta estabilidad química y térmica, siendo interesante su aplicación en catálisis, específicamente en la reacción de metanación de CO_2 [10].

1.6. Estructuras Metal Orgánicas (MOFs)

Las estructuras metal-orgánicas (*Metal-Organic Frameworks*, MOFs) son una clase de materiales sintéticos porosos compuestos de iones o *clusters* metálicos y ligandos orgánicos puente como se muestra en la Figura 1.6. Entre sus principales características se encuentran su alta porosidad, gran área superficial, cavidades tridimensionales interconectadas y una estructura adaptable. Estas cualidades han concentrado el interés de la comunidad científica, dado el amplio rango de aplicaciones en campos como adsorción, almacenamiento de gases, transporte de drogas

en el ser humano (*drug delivery*), degradación de gases tóxicos y catálisis [20], siendo este último de especial interés para este trabajo.

Este tipo de materiales se caracterizan por la unión de iones o *clusters* metálicos con unidades orgánicas (síntesis reticular) en una red tridimensional con poros abiertos que permiten la adsorción de gases en su espacio interior. Idealmente, una estructura de canal 3D de un MOF consiste en una red de canales abiertos unidimensionales mutuamente ortogonales y perfectamente ordenados (llamado canal de poro) como se observa en la Figura 1.6, produciendo así, un material con una alta área superficial y volumen de poros. Ejemplo de lo anterior, es el MOF-5 (Figura 1.6), una estructura metal orgánica basada conformada por iones de Zinc y ácido tereftálico, que presenta un área superficial de $2900 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poros entre $0.92 - 1.04 \text{ cm}^3/\text{g}$, un diámetro de poros de 8 \AA y que exhibe una red de largos canales de poros que podrían influir en la difusión de los sustratos y productos catalíticos a través de la estructura [21] [22].

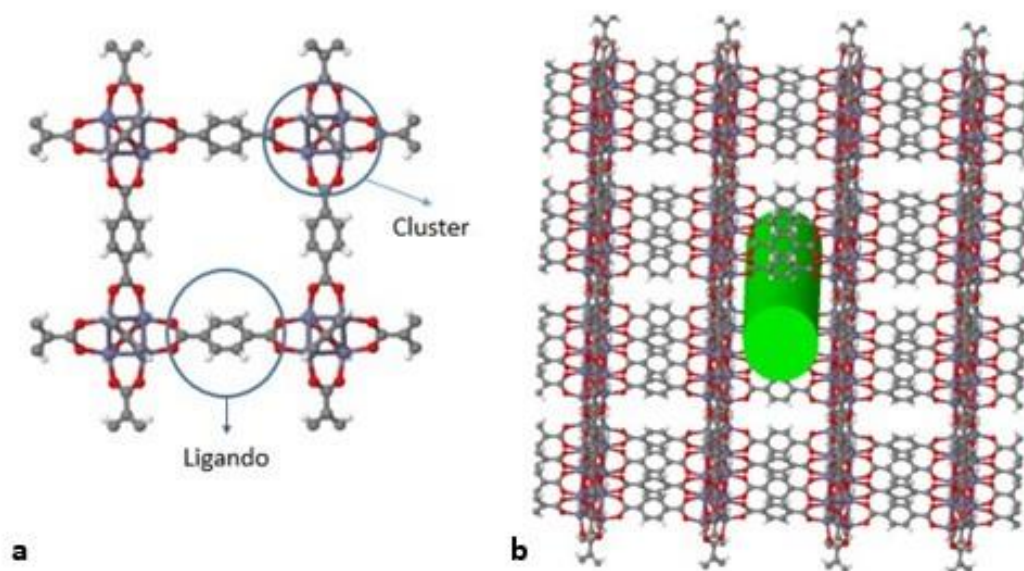


Figura 1.6: (a) Representación esquemática del enlace *cluster*-ligando en el MOF-5. (b) Estructura cristalina del MOF-5 exhibiendo largos canales de poros (Cilindro verde representa un canal de poro)[23].

Los MOFs pueden ser atractivos candidatos para aplicaciones catalíticas debido a su capacidad de adsorción y almacenamiento de gases, más aún si la reacción en cuestión involucra reactantes gaseosos y/o productos, como es el caso de la reacción de metanación a CO_2 . Se dice que los catalizadores soportados en MOF pueden jugar dos roles al mismo tiempo: el rol catalítico y el rol adsorción de gases, esto considerando que, gracias a su alta área superficial, se puede lograr una alta dispersión de sitios activos, mientras que su especial estructura porosa puede servir como trampa para la activación del CO_2 [10].

Las estructuras metal-orgánicas y su aplicación en catálisis de CO_2 han sido estudiados previamente, siendo utilizados principalmente para la conversión de CO_2 mediante fijación química del dióxido de carbono a epóxidos, fotocatálisis y electrocatálisis [24]. Sin embargo, como se verá en la siguiente sección, su aplicación en la reacción de hidrogenación de CO_2 no ha sido ampliamente investigada en comparación a las alternativas mencionadas, por lo cual, esta tesis se enfocará en profundizar en este campo de aplicación.

1.6.1. MOFs empleados como soportes en metanación de CO₂

Un primer catalizador basado en MOF utilizado en la metanación de CO₂, consistió en adicionar nanopartículas de Ni sobre un soporte de MOF-5 denominándose 10Ni@MOF-5. Este MOF fue sintetizado mediante método solvotermal¹ para la obtención del soporte e impregnación húmeda² para la adición de iones metálicos en la estructura, siendo reducido posteriormente para la obtención de nanopartículas de Ni dentro del MOF. Esta estructura reportó un tamaño de poros de 1,02 nm, un área superficial de BET 2961 m²/g, y una alta dispersión de Níquel (41,8%). Esta dispersión uniforme del Níquel en los poros de la estructura contribuyó a incrementar la actividad del catalizador a bajas temperaturas debido a una alta exposición de los sitios activos. Además, este catalizador exhibió una selectividad de un 100% hacia CH₄ entre 200 a 320°C, y una conversión de un 47,8 % y 75,1%, a temperaturas de 280°C y 300°C respectivamente [17].

En otro estudio se reportó el uso de MIL-101 (MIL: *Materials Institute Lavoisier*) como soporte de nanopartículas de Níquel. Dicho MOF se caracteriza por presentar una estructura mesoporosa con una alta área superficial BET superior a 3000 m²/g, exhibiendo dos cavidades hidrofílicas mesoporosas y que se caracteriza por poseer una excelente estabilidad en medio acuoso y una alta estabilidad térmica hasta 390°C. La adición de Ni en la estructura se llevó a cabo mediante impregnación húmeda y por el método de doble solvente (*Double solvent method*, DSM). Esta estructura exhibió un área BET de 3297 m²/g y un tamaño de poros de 3,04 nm. Respecto de su *performance* catalítica en la reacción de metanación de CO₂, se observó que el catalizador 20Ni@MIL-101 sintetizado mediante impregnación húmeda, mostró actividad, obteniéndose una conversión de CO₂ equivalente a 56,4% y una selectividad a CH₄ de un 91,6% a una temperatura de 320°C [10]. Sin embargo, este catalizador basado en cromo posee la desventaja de ser tóxico, por lo cual su uso no es tan recomendado para aplicaciones prácticas [25].

Entre los tipos de MOFs reportados, una de las estructuras que posee mayor estabilidad térmica (sobre los 500°C) y resistencia química ante la acción de solventes tales como agua, alcoholes, y solventes orgánicos como acetona, benceno, DMF y cloroformo, es el UiO-66 (UiO: *University of Oslo*). Su alta estabilidad se debe al alto grado de conexión que poseen sus redes cristalinas, la cual está constituida por clústeres de Zr₆O₄(OH)₄ unidas entre sí a través de un fuerte enlace químico entre dicho clúster y el ligando orgánico de ácido tereftálico (H₂BDC). En este enlace, los iones de Zr interactúan fuertemente con los oxígenos presentes en los grupos carboxilatos de los ácidos tereftálicos, actuando como quelato [26]. En los clústeres, los iones de Zr están octacoordinados a átomos de oxígenos (8 en total), provenientes de: ligandos orgánicos carboxilatos (4 átomos), ligandos oxo (2 átomos) y ligandos hidroxilo (2 átomos) como se muestra en la Figura 1.7 [27].

¹ Método de síntesis para el crecimiento de cristales en el cual un solvente y un precursor se calientan en un sistema cerrado por encima del punto de ebullición del solvente, provocando un aumento en la presión, facilitando la interacción entre el solvente y precursor [58].

² Procedimiento en el cual, un volumen de una solución conteniendo un precursor metálico, es contactada con un sólido (soporte u otra fase sólida activa), que posteriormente, es secado para remover el solvente en exceso [59].

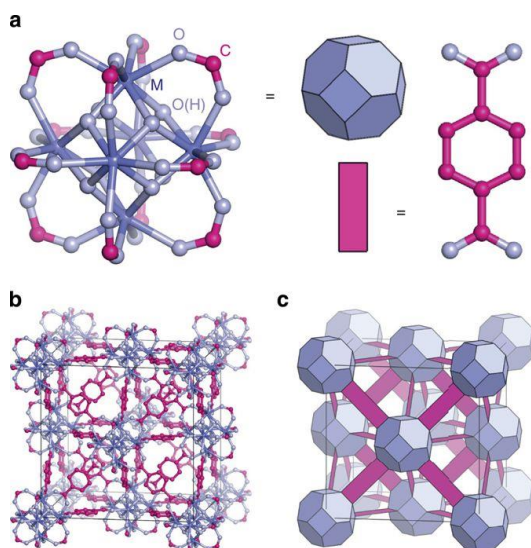


Figura 1.7: (a) Esquema del *cluster* metálico. (b) Representación esquemática de la conexión entre *clusters* mediante ligandos de tereftalatos, otorgando al UiO-66, una geometría cúbica centrada en las caras, en la cual, cada *cluster* está conectado a 12 *clusters* vecinos. (c) Representación simplificada de la estructura de UiO-66. El octaedro azul y los rectángulos rosados representan los *clusters* y los ligandos respectivamente [28].

Adicionalmente, el UiO-66 tiene un tamaño de poro bastante pequeño, compuesto por ventanas triangulares estrechas con un diámetro libre de 6 Å, cavidades octaédricas con un diámetro de 11 Å y cavidades tetraédricas con un diámetro de 8 Å como se muestran en la Figura 1.8. Este tamaño de poro, hace de este MOF ideal para su aplicación en adsorción de gases y catálisis que emplean algunos compuestos gaseosos como el CO₂ y CH₄, cuyos tamaños moleculares corresponden a 3,4 y 3,8 Å, respectivamente [29].

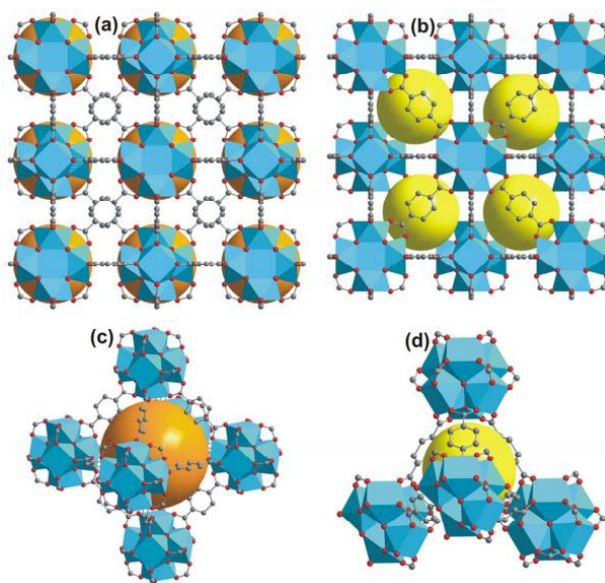


Figura 1.8: (a-b) Disposición espacial de los *cages* octaédricos y tetraédricos de UiO-66, representadas por esferas naranjas y amarillas, respectivamente. (c-d) Vistas magnificadas los

cages octaédricos y tetraédricos. Los átomos de Zr se muestran como octaedros (Códigos de color: Zr, azul; C, gris; O, rojo) [30].

En consecuencia, considerando las propiedades exhibidas por el UiO-66 tales como una alta estabilidad térmica y química, sumado a una alta área superficial y porosidad, hacen que esta estructura sea un potencial candidato para ser utilizado como soporte de catalizadores basados en Níquel. Además, considerando que el UiO-66 es una red cristalina extendida de óxidos de zirconio, este podría exhibir un comportamiento similar al catalizador Ni-ZrO₂ soportado en CNT reportado por un integrante del grupo de investigación, dado que la generación de enlaces Zr-O-Ni, podría contribuir positivamente a la interacción entre el metal y el soporte [16], permitiendo la fijación de nanopartículas de Ni en el MOF, estableciéndose así, una sinergia que permitiría mejorar el rendimiento catalítico de la reacción de hidrogenación de CO₂ a CH₄.

Un trabajo realizado por Zhao et. Al [31], estudió el efecto de catalizadores de Ni soportados en UiO-66 en la reacción de hidrogenación de CO₂. Estos mostraron una alta actividad y selectividad a CH₄, siendo elaborados mediante síntesis solvotermal e impregnación húmeda. Respecto al área superficial obtenida para el MOF de UiO-66, esta se cuantificó en 986 m²/g. Con respecto al catalizador, cuando se añadían las nanopartículas de Ni, el área superficial disminuyó a 547 m²/g, atribuible a la encapsulación de las NPs de Ni en el MOF, observándose que, estas mostraban una distribución uniforme, contribuyendo a la actividad en la reacción de metanación. Respecto de su rendimiento catalítico, se observó que, empleando el catalizador de 20Ni@UiO-66, a una temperatura de 300°C, la conversión de CO₂ ascendía a un 57,6%, con una selectividad hacia metano cercana al 100%. Además, pruebas de actividad mostraron que el catalizador posee una excelente estabilidad y no presenta desactivación tras 100 horas de reacción.

Como se ha mencionado anteriormente, los MOFs poseen múltiples propiedades, entre ellas, la capacidad de funcionalización de los ligandos orgánicos para la introducción de grupos funcionales catalíticamente activos, siendo esta característica, un objeto de estudio para esta tesis. En este ámbito, la funcionalización con grupos polares como dióxido de nitrógeno (NO₂), hidroxilo (OH), ácido sulfónico (SO₃H) y amina (NH₂) puede contribuir a incrementar la capacidad de captura y selectividad de CO₂ versus otros gases. Walton et al. compararon las propiedades de adsorción del UiO-66 funcionalizado con cuatro variantes funcionalizadas de UiO-66 conteniendo -NH₂, -NO₂, -OCH₃ y -1,4 - Naftil. Los resultados indicaron que la funcionalización con grupos polares contribuyó a la selectividad de CO₂/N₂, donde la adición de -NH₂ a la matriz de UiO-66 mostró los mejores resultados. Además, investigaciones recientes sugieren que el UiO-66, funcionalizado con amina, posee una capacidad de adsorción 4 veces mayor que la molécula de UiO-66 en su forma prístina [26]. Lo anterior se debe a la fuerte interacción ácido-base que se genera entre el CO₂ y la amina funcional, lo cual explica su alta afinidad [32]. Asimismo, la naturaleza polar del CO₂ y la presencia de un grupo fuertemente polar como la amina facilita la adsorción de CO₂ en la estructura porosa de UiO - 66 - NH₂ [26].

En resumen, lo anterior podría representar una oportunidad para incrementar el rendimiento de la reacción de metanación, dado que la adición de una amina en la estructura contribuiría al aumento en el número de sitios activos disponibles para catálisis. Esto permitiría capturar una mayor cantidad de CO₂ comparado al UiO-66 sin funcionalización y aumentar su disponibilidad para su conversión en CH₄.

Respecto a la composición, el UiO - 66 - NH₂ es una estructura metal-orgánica basada en zirconio derivada del UiO-66, cuya fórmula química corresponde a Zr₆O₄(OH)₄(C₆H₃NH₂(COO)₂)₆, siendo similar al UiO-66, variando únicamente en la adición de

un grupo amino en el ligando orgánico de H₂BDC. Su estructura topológica se muestra en la Figura 1.9. En ella se observa como cada uno de los *clusters* octaédricos de Zr₆O₄(OH)₄ enlazan con cada uno de los 12 ligandos orgánicos de 2-ácidoaminotereftálico, conformando una estructura cúbica centrada en sus caras al igual que el símil prístino de UiO-66 [33][34].

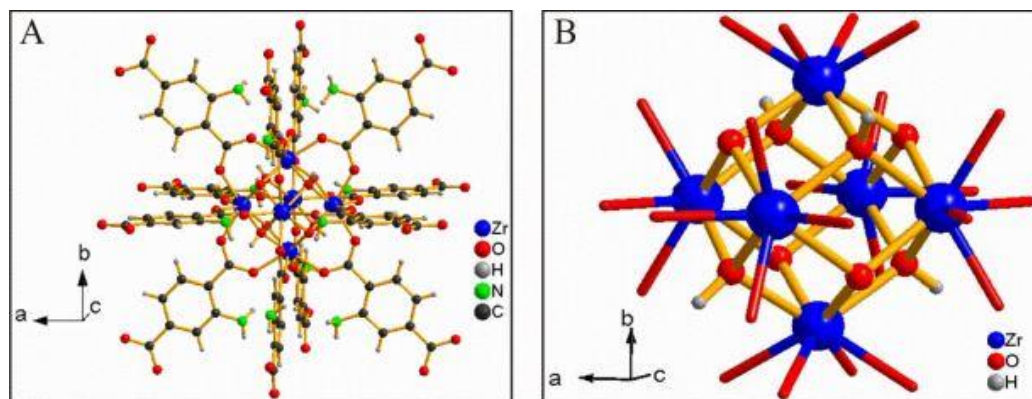


Figura 1.9: Estructura molecular de UiO-66-NH₂ (a) Vista lejana de un *cluster* de Zr₆O₄(OH)₄ y 12 ligandos de 2-ácido aminotereftálico (b) Diagrama del *cluster* octaédrico de Zr₆O₄(OH)₄.

Considerando lo expuesto anteriormente, en este trabajo se estudiará la actividad catalítica de nanopartículas de Níquel soportados en UiO-66-NH₂ (Ni@UiO-66-NH₂), determinándose su rendimiento en la reacción de metanación en base la conversión de CO₂ y selectividad a CH₄.

1.7. Objetivos

1.7.1. Objetivo general

Estudiar catalizadores basados en Níquel soportados en una estructura metal orgánica de UiO-66-NH₂, empleando distintos métodos de impregnación y evaluar su actividad en la reacción de metanación de dióxido de carbono.

1.7.2. Objetivos específicos

Con el propósito de cumplir el objetivo anterior, se proponen los siguientes objetivos específicos:

- Sintetizar estructuras metal orgánicas de UiO-66-NH₂ como soporte de catalizadores.
- Caracterizar los soportes mediante técnicas de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Termogravimétrico (TGA), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de rayos X (XRD), análisis de área superficial (BET).
- Sintetizar catalizadores de Níquel soportados en estructuras de UiO-66-NH₂ mediante impregnación húmeda empleando distintos métodos.

- Caracterizar el sistema catalítico mediante técnicas de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Termogravimétrico (TGA), análisis de área superficial (BET) y Desorción a Temperatura Programada (TPD).
- Estudiar la actividad catalítica, selectividad y conversión a CH_4 de la reacción de metanación tras el empleo de catalizadores de $\text{Ni@UiO} - 66 - \text{NH}_2$.

Capítulo 2

Metodología

2.1. Síntesis de catalizadores

2.1.1. Materiales

Cloruro de zirconio ($ZrCl_4$, 98%, Merck), Ácido 2-aminotereftálico ($NH_2 - BDC$, 99%, Merck), N,N-Dimetilformamida (DMF, 99,5%, Merck), Metanol (MeOH, Merck), Etanol (EtOH, 99,5%, Merck), Nitrato de Níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Merck), Níquel(II) acetilacetonato ($Ni(acac)_2$, Merck) y agua destilada, fueron los reactivos empleados para realizar las síntesis presentadas a continuación.

2.1.2. Síntesis de UiO-66-NH₂

La síntesis de UiO – 66 – NH₂ se realizó de manera análoga al UiO-66, mediante síntesis solvotermal basado en [20], cambiando el ligando orgánico de H₂BDC por NH₂BDC, y empleando distintas cantidades de ácido acético como agente modulante de la reacción como se presenta a continuación.

1. Síntesis sin modulante

La preparación del soporte se realizó empleando 0,179g de $ZrCl_4$ (0,77 mmol) y 0,139g de ácido 2-aminotereftálico (0,77 mmol), los cuales fueron añadidos a una solución de 15 mL de DMF. Tras esto, la reacción fue calentada en un horno a 120 °C durante 24 horas. Posteriormente, el producto de la reacción fue lavado 5 veces con DMF (12 mL) y 5 veces con MeOH (12 mL) de manera consecutiva a 3000 RPM, para luego dejar con 12 mL de MeOH durante una noche. A continuación, se realizó el intercambio de solvente entre DMF y MeOH, cambiando cada 2 horas el MeOH empleado hasta totalizar 8 horas. Así, la muestra fue centrifugada y depositada en una

placa Petri, secándose a 120°C durante 4 horas en un horno conectado a vacío, resultando un polvo de color amarillo. Finalmente, los poros del soporte sintetizado fueron vaciados a una temperatura de 120°C y una presión de 10^{-2} mmHg durante 4 horas en un equipo BET.

2. Síntesis con 50 equivalentes de ácido acético

La preparación del soporte se realizó empleando 0,179g de $ZrCl_4$ (0,77 mmol) y 0,139g de ácido 2-aminotereftálico (0,77 mmol), los cuales fueron añadidos a una solución de 12,8 mL de DMF, y 2,2 mL de ácido acético (38,5 mmol, 50 eq.) como agente modulante a la reacción. Tras esto, la reacción fue calentada en un horno a 120 °C durante 24 horas. Posteriormente, el producto de la reacción fue lavado 5 veces con DMF (12 mL) y 5 veces con MeOH (12 mL) de manera consecutiva a 3000 RPM, para luego dejar con 12 mL de MeOH durante una noche. A continuación, se realizó el intercambio de solvente entre DMF y MeOH, cambiando cada 2 horas el MeOH empleado hasta totalizar 8 horas. Así, la muestra fue centrifugada y depositada en una placa Petri, secándose a 120°C durante 4 horas en un horno conectado a vacío, resultando un polvo de color amarillo. Finalmente, los poros del soporte sintetizado fueron vaciados a una temperatura de 120°C y una presión de 10^{-2} mmHg durante 4 horas en un equipo BET

3. Síntesis con 90 equivalentes de ácido acético

La preparación del soporte se realizó empleando 0,179g de $ZrCl_4$ (0,77 mmol) y 0,139g de ácido 2-aminotereftálico (0,77 mmol), los cuales fueron añadidos a una solución de 12,8 mL de DMF, y 4,0 mL de ácido acético (69,3 mmol, 90 eq.) como agente modulante a la reacción. Tras esto, la reacción fue calentada en un horno a 120 °C durante 24 horas. Posteriormente, el producto de la reacción fue lavado 5 veces con DMF (12 mL) y 5 veces con MeOH (12 mL) de manera consecutiva a 3000 RPM, para luego dejar con 12 mL de MeOH durante una noche. A continuación, se realizó el intercambio de solvente entre DMF y MeOH, cambiando cada 2 horas el MeOH empleado hasta totalizar 8 horas. Así, la muestra fue centrifugada y depositada en una placa Petri, secándose a 120°C durante 4 horas en un horno conectado a vacío, resultando un polvo de color amarillo. Finalmente, los poros del soporte sintetizado fueron vaciados a una temperatura de 120°C y una presión de 10^{-2} mmHg durante 4 horas en un equipo BET

2.1.3. Impregnación de Níquel

Posterior a la síntesis del soporte de $UiO - 66 - NH_2$, se realizó la impregnación de Níquel. Para ello, se utilizaron tres métodos de impregnación húmeda empleando cargas de Níquel 10% en peso del catalizador. La representación esquemática de la impregnación de Níquel se presenta en la Figura 2.1.

1. Método 1: Impregnación húmeda empleando $Ni(acac)_2$ y etanol como solvente.

El primer método de impregnación húmeda fue empleado basado en lo reportado en [17]. Para ello, 243 mg de $Ni(acac)_2$ fueron disueltos en 37,5 mL de EtOH hasta formar una solución verde oscura a 60°C. Posteriormente, 500 mg de $UiO - 66 - NH_2$ fueron añadidos a la solución bajo agitación constante. La muestra fue mezclada durante 16 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, se procedió a secar la muestra en un evaporador rotatorio a 35°C a una presión de 59 torr durante 3 horas. Finalmente, el sólido obtenido fue calcinado en una mufla a 200°C por 5 horas con una rampa de 1°C/min. Esta serie de muestras se denominó $10Ni^{+2}@UiO - 66 - NH_2 (EtOH)$.

2. Método 2: Impregnación húmeda empleando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y H_2O como solvente

Un segundo método de impregnación húmeda basado en [25], se consideró para la síntesis de $\text{Ni}@\text{UiO} - 66 - \text{NH}_2$. En primer lugar, se disolvieron 276 mg de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 33 mL de agua destilada. Luego, 500 mg de $\text{UiO} - 66 - \text{NH}_2$ fueron dispersados en la solución mediante agitación constante. La muestra fue mezclada a temperatura ambiente durante 18 horas. Posteriormente, la solución fue secada empleando un evaporador rotatorio a 40°C y una presión de 69 torr durante 3 horas. Finalmente, el sólido obtenido fue calcinado en una mufla a 200°C por 5 horas con una rampa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Esta serie de muestras se denominó $10\text{Ni}^{+2}@\text{UiO} - 66 - \text{NH}_2$ (H_2O).

3. Método 3: Impregnación húmeda empleando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y MeOH como solvente

De manera análoga al método 2, se realizó la impregnación húmeda de nanopartículas de Níquel la estructura metal orgánica de $\text{UiO} - 66 - \text{NH}_2$, reemplazando agua destilada por metanol. Así, se disolvieron 276 mg de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 33 mL de MeOH . Luego, 500 mg de $\text{UiO} - 66 - \text{NH}_2$ fueron disueltos en la solución mediante agitación constante. La muestra fue mezclada a temperatura ambiente durante 18 horas. Posteriormente, la solución fue secada empleando un evaporador rotatorio a 35°C y una presión de 55 torr durante 3 horas. Por último, el producto obtenido fue calcinado en una mufla a 200°C con una rampa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Esta serie de muestras se denominó $10\text{Ni}^{+2}@\text{UiO} - 66 - \text{NH}_2$ (MeOH).

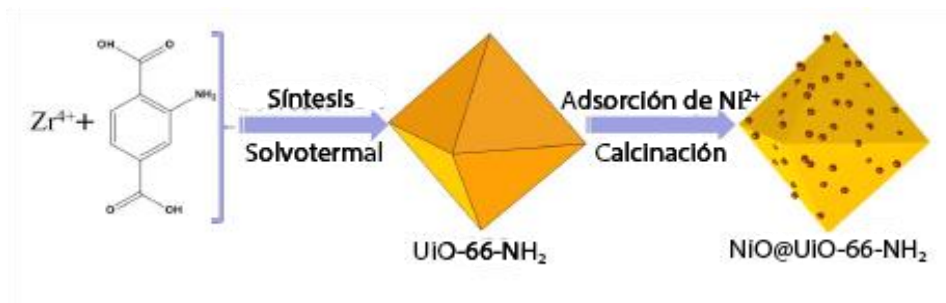


Figura 2.1: Esquema de síntesis del soporte de $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ e impregnación de Níquel [20].

2.2. Caracterización de catalizadores

2.2.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Con el objetivo de determinar cada uno de los grupos funcionales de los que se compone el soporte y la efectiva impregnación de las nanopartículas de níquel en la estructura metal orgánica, se recurre a la técnica de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared spectroscopy, FTIR*).

En catálisis, la espectroscopía infrarroja es comúnmente utilizada para caracterizar específicos adsorbatos. Debido a la naturaleza localizada y especificidad química particular de vibraciones moleculares, los espectros de IR son bastante ricos en información, y pueden usarse para extraer o inferir información tanto estructural como de composición sobre el adsorbato en sí mismo, así como sobre su coordinación en la superficie del catalizador [35].

En esta técnica, la fuente de IR que emite energía se divide en dos caminos por el divisor de haz. La mitad de ellos pasa al espejo estacionario y la otra mitad se refleja en el espejo móvil que se mueve hacia adelante y hacia atrás a una velocidad constante indicada por una flecha en la Figura 2.2 [36]. Luego, los haces reflejados se recombinan en el divisor del haz, donde el haz proveniente del espejo móvil viaja una distancia diferente que el haz proveniente del espejo fijo. Este haz de luz recombinado pasa a través de la muestra que se requiere analizar. En este proceso una parte de la energía luminosa es absorbida y otra porción es transmitida al detector.

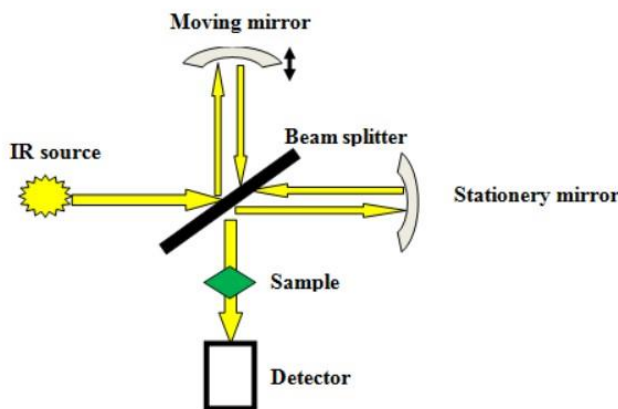


Figura 2.2: Representación esquemática del funcionamiento de un FTIR [36].

La energía transmitida es convertida en un espectro mediante un algoritmo computacional que emplea la transformada de Fourier. Esta función matemática transfiere información entre una función en el dominio del tiempo (t) y su correspondiente función en el dominio de la frecuencia (ω). La ecuación para calcular los parámetros se muestra a continuación [36]:

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt \quad (11)$$

El equipo usado para la presente tesis corresponde a un Espectrofotómetro Thermo ScientificTM NicoletTM iSTM 10 acoplado a un accesorio ATR SmartTM iTX con diamante de cristal monolítico, analizando cada muestra en un rango espectral entre 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

2.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

Para evaluar la estabilidad térmica de los soportes y catalizadores, tras la aplicación de procesos térmicos como calcinación y secado a vacío, se recurrió a un análisis termogravimétrico (*Thermogravimetric analysis, TGA*) para determinar la pérdida de masa con respecto a cambios en la temperatura.

En este análisis, la muestra se carga en un pequeño crisol de platino suspendido del brazo de una microbalanza como se muestra en la Figura 2.3. El arreglo completo se coloca dentro de un horno pequeño, cuya temperatura se controla y monitorea. El análisis se lleva a cabo elevando la temperatura de la muestra gradualmente en un flujo de aire o gas inerte como N_2 , Ar o He y el peso de la muestra (o porcentaje) se grafica contra la temperatura. Los parámetros que afectan al TGA

son: velocidad de calentamiento, cantidad de muestra, flujo de gas portador, naturaleza del gas portador, etc.

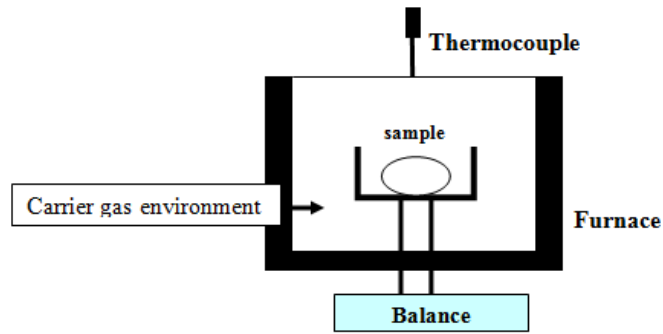


Figura 2.3: Representación esquemática de análisis termogravimétrico [36].

Para efectos de esta tesis, se utilizó un equipo de termogravimetría marca Netzsch, donde las muestras fueron analizadas en el rango entre 25°C hasta 800°C, en atmósfera inerte (N₂) y en aire, con el objetivo de determinar la influencia de un ambiente oxidativo en las muestras, considerando que la reacción de hidrogenación de CO₂ se lleva bajo esta atmósfera.

2.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electronic Microscopy, SEM*) se lleva a cabo mediante la traza de un haz de electrones estrecho sobre la superficie y la detección del rendimiento de electrones secundarios o retrodispersados en función de la posición del haz primario. El contraste es causado por la orientación, las partes de la superficie que miran hacia el detector parecen más brillantes que las partes de la superficie con su superficie normal apuntando lejos del detector. Los electrones secundarios poseen principalmente menores energías (en el rango aproximado de 5-50 eV) y se originan en la región superficial de la muestra. Los electrones retroiluminados provienen desde las regiones más profundas y poseen información de la composición de la muestra, porque los elementos pesados son dispersadores más eficientes y aparecen más brillantes en la imagen [35].

Una representación esquemática del modo de operación de un microscopio electrónico de barrido se muestra en la Figura 2.4.

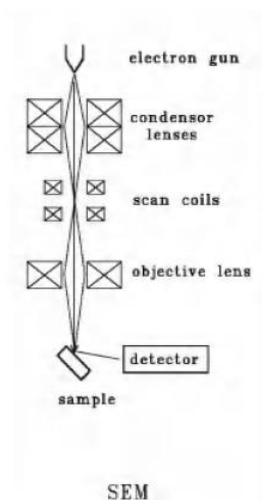


Figura 2.4: Configuración esquemática de un microscopio electrónico de barrido (SEM) [35].

2.2.4. Difracción por Rayos X (XRD)

Los rayos X poseen longitudes de onda en el rango de Angstroms, que son suficientemente energéticos para penetrar sólidos y se ajustan bien para probar su estructura interna. La difracción de rayos X (*X-ray diffraction, XRD*) se emplea para identificar fases *bulk*, para monitorear las cinéticas de transformación que ocurren en el *bulk*, y para estimar tamaños de partículas. Una característica atractiva de esta técnica consiste en que puede ser aplicada *in situ* [35].

Un patrón de difracción de rayos X de una muestra es medida empleando una fuente de rayos X estacionaria (habitualmente $\text{Cu K}\alpha$) y detector móvil, que escanea la intensidad de la radiación difractada como función del ángulo 2θ entre los haces entrantes y difractados. Este patrón de difracción permite principalmente identificar las fases cristalográficas que están presentes en el catalizador y dimensionar el tamaño promedio de los cristales empleando la ecuación de Scherrer (ec. 12) [35]:

$$\langle L \rangle = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (12)$$

Donde:

$\langle L \rangle$: es una medida del tamaño de los cristales en la dirección perpendicular al plano de reflectancia.

λ : es la longitud de onda de los rayos X

β : es el ancho del *peak* de difracción

θ : es el ángulo entre el haz y la normal en el plano de reflectancia

K : es un factor de forma constante (a menudo considerada como 1).

Para el caso de la presente tesis, los patrones de difracción de rayos X de las muestras fueron llevados a cabo en difractómetro de rayos con radiación níquel filtrado $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) sobre

un rango 2θ desde $4-30^\circ$ con un paso de 0.02° , las cuales fueron analizadas en un difractor Siemens D-5000.

2.2.5. Análisis de área superficial mediante método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Para determinar el área superficial de los soportes y catalizadores sintetizados, se recurre al método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Este se basa en el fenómeno de fisisorción, un tipo de adsorción donde se contacta un sólido poroso (soporte o catalizador) con un gas que se adsorbe en él, generalmente a causa de interacciones moleculares no específicas. Este proceso no forma enlaces químicos a diferencia de la quimisorción. La cantidad de gas adsorbido depende de la presión en equilibrio, la temperatura y las características del sistema en estudio. Si el gas está bajo su temperatura crítica y esta última se mantiene constante es posible construir una isoterma de adsorción que relaciona directamente la presión de equilibrio con la cantidad de gas adsorbido [37].

La ecuación BET, describe la relación entre el volumen de N_2 adsorbido por la muestra a una presión parcial y el volumen adsorbido en la cobertura de la monocapa[37]:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0} \quad (13)$$

Donde:

P: es la presión parcial de N_2

P_0 : es la presión de saturación a la temperatura experimental

V: es el volumen adsorbido a una presión P

V_m : es el volumen adsorbido en la cobertura de la monocapa

C: es una constante ligada a los calores de adsorción y licuefacción del gas

Para la presente tesis, el equipo utilizado correspondió a un sorptómetro Micromeritics ASAP 2010 (Medición de áreas BET y distribución de poros en muestras sólidas), empleando un pretratamiento a 120°C durante 4 horas para desgasificar la muestra.

2.3. Pruebas catalíticas

2.3.1. Desorción a temperatura programada de CO_2 (CO_2 -TPD)

La desorción a temperatura programada (*Temperature programmed desorption*, TPD) o espectroscopía de desorción térmica es una técnica empleada para estudiar el comportamiento de catalizadores, siendo particularmente útil en la ciencia de superficies que estudia la desorción de gases desde un cristal o láminas policristalinas en vacío. Esta técnica estudia el fenómeno de desorción en términos de la teoría cinética de reacciones [35].

El proceso de desorción a temperatura programada de CO₂ fue llevado a cabo en un reactor de cuarzo, conectado a un espectrómetro de masas OmniStar GSD 320 O1 (Pfeiffer Vacuum) para monitorear la desorción de CO₂. El procedimiento experimental de desorción de CO₂ para los catalizadores fue el siguiente:

1. Mezclar el catalizador impregnado (80 mg) con 320 mg de sílica y cargar al reactor.
2. Reducir el catalizador con un flujo de H₂ (60 mL/min) a 250°C durante 5 horas.
3. Saturar el catalizador con un flujo de CO₂ (40 mL/min) durante una hora a temperatura ambiente.
4. Dejar de alimentar CO₂ al sistema e ingresar flujo de Argón (40 mL/min) para remover el CO₂ fisisorbido en la superficie.
5. Seguir la desorción de CO₂ elevando la temperatura del sistema empleando una tasa de calentamiento de 10°C/min desde 25° hasta 325°C, siguiendo su evolución en el espectrómetro de masas.

2.3.2. Reacción de metanación

Las pruebas catalíticas para estudiar el comportamiento del catalizador durante la reacción de hidrogenación de CO₂, fueron realizadas a presión atmosférica en un reactor de lecho fluidizado de flujo continuo, en un rango de temperaturas desde 200 a 325°C, analizándose cada 25°C. Previo a la reacción, 80 mg de catalizador de 10Ni@UiO – 66 – NH₂ fueron mezclados con 320 mg de sílica (SiO₂). Posteriormente, el catalizador es sometido a un tratamiento *in situ* empleando un flujo de Argón puro (40 mL/min) durante 1 hora a 300°C, y luego reducido con un flujo de H₂ (60 mL/min) durante 5 horas a 250°C consecutivamente. El reactor fue calentado en una estufa equipada con un controlador de temperatura.

Tras la reducción del catalizador, se procedió a alimentar los flujos de reactantes al sistema correspondientes a 10% H₂/He (60 mL/min), 10% CO₂/He (15 mL/min) y Ar (5 mL/min). El flujo total alimentado al reactor correspondió a 80 mL/min. Todos los gases del sistema fueron monitoreados mediante un espectrómetro de masas OmniStar GSD 320 O1 (Pfeiffer Vacuum).

Para el cálculo de la conversión de CO₂ (ec. 14), rendimiento de CH₄ (ec. 15) y selectividad de CO (ec. 16), se emplearon las siguientes relaciones:

$$X_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{(C_{\text{CO}_2,\text{in}} - C_{\text{CO}_2,\text{out}})}{C_{\text{CO}_2,\text{in}}} \times 100 \quad (14)$$

$$S_{\text{CH}_4}(\%) = \frac{C_{\text{CH}_4}}{C_{\text{CO}_2,\text{in}} - C_{\text{CO}_2,\text{out}}} \times 100 \quad (15)$$

$$S_{\text{CO}}(\%) = \frac{C_{\text{CO}}}{C_{\text{CO}_2,\text{in}} - C_{\text{CO}_2,\text{out}}} \times 100 \quad (16)$$

donde C_{CO₂,in} y C_{CO₂,out} corresponden a las concentraciones de dióxido de carbono en la entrada y la salida de reactor, respectivamente. En tanto, C_{CH₄} y C_{co}, corresponden a las concentraciones de metano y monóxido de carbono producidas durante la reacción catalítica de metanación a partir de dióxido de carbono.

Capítulo 3

Resultados y discusiones

3.1. Síntesis de UiO-66-NH₂

3.1.1. Obtención de UiO-66-NH₂

La síntesis de UiO – 66 – NH₂ fue llevada a cabo empleando ZrCl₄ y NH₂ – BDC como reactivos principales en una razón equimolar. Tras esto, se procedió a añadir DMF como solvente en la reacción y se calentó a 120°C durante 24 horas en un volumen cerrado (reacción solvotermal). Posteriormente, se realizaron sucesivos lavados empleando DMF, con el propósito de extraer remanentes del ligando orgánico, y MeOH, para eliminar restos de solventes como DMF dentro de la estructura. De este último proceso, se determinó la necesidad de realizar un proceso de intercambio de solvente más exhaustivo, considerando la presencia de DMF en el material, que podría afectar negativamente el proceso de impregnación de Níquel.

El espectro FTIR del UiO – 66 – NH₂ obtenido tras la reacción se observa en la Figura 3.1. En ella, se observan los *peaks* característicos de la estructura metal-orgánica estudiada, estableciéndose que, en la sección de alta frecuencia, se observa un *peak* de absorción a 3393 cm⁻¹, indicando la vibración de tensión del enlace N-H asociado a los grupos aminos que conforman la estructura metal-orgánica proveniente del ligando orgánico empleado. En tanto, en la región de baja frecuencia, se observan *peaks* en 1668 cm⁻¹, asociado la vibración de flexión del enlace N-H proveniente del grupo amino (NH₂), 1660 cm⁻¹, correspondiente a la presencia de DMF en la estructura, 1576 cm⁻¹ y 1429 cm⁻¹ relacionados con el estiramiento asimétrico y simétrico del enlace C-O de los carboxilatos, 1504 cm⁻¹ correspondiente al enlace C=C proveniente del anillo aromático del ligando, 1383 y 1254 cm⁻¹, los cuales indican el estiramiento característico del enlace C-N proveniente de las aminas aromáticas, y 1080 cm⁻¹, ligado a la existencia de DMF remanente en los poros, mientras los *peaks* en 770, 660 y 480 cm⁻¹ surgen debido a una mezcla de los modos de vibración entre Zr – (μ₃)O y el C-H aromático, coincidiendo con lo reportado en otras publicaciones [33][38][39][40][41].

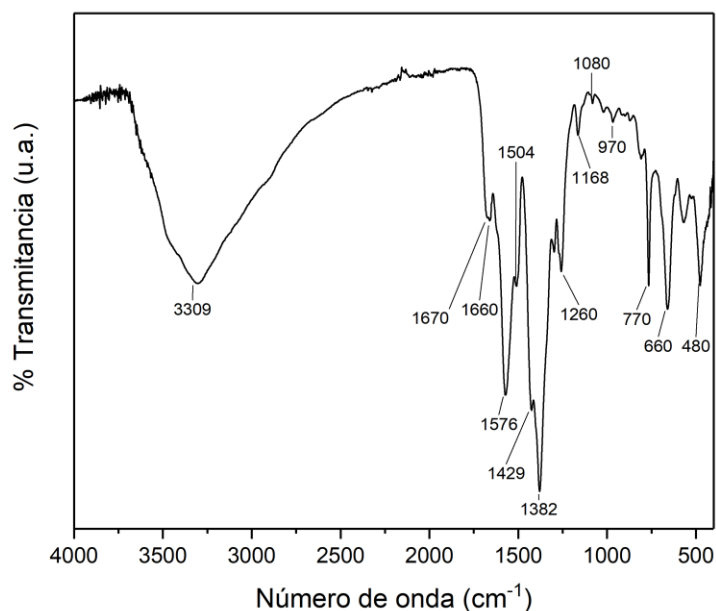


Figura 3.1: Espectro FTIR de UiO-66-NH₂

La síntesis de UiO – 66 – NH₂ pudo ser verificada también mediante un análisis del patrón de difracción de rayos X como se muestra en la Figura 3.2.

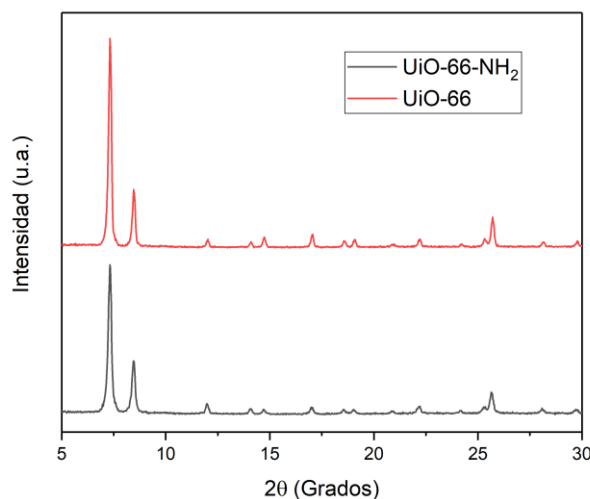


Figura 3.2: Patrón de difracción de rayos X de UiO-66-NH₂ y UiO-66

En la figura, el patrón de difracción permite confirmar que la estructura metal-orgánica de UiO – 66 – NH₂ ha sido correctamente sintetizada según lo reportado, observándose los *peaks* característicos en $2\theta = 7,35^\circ$, $8,47^\circ$ y $25,67^\circ$ asociados a los planos cristalinos (1 1 1), (2 0 0) y (6 0 0), respectivamente [38][41]. Es necesario señalar, además, que a diferencia del UiO-66, el UiO – 66 – NH₂ presenta una menor intensidad en los picos mencionados anteriormente, lo cual podría asociarse a la obtención de un material levemente menos cristalino que el UiO-66, causado

principalmente por la adición del grupo $-\text{NH}_2$ en la estructura. Pese a ello, es posible observar que, el esqueleto del UiO-66 se conserva, lo cual prueba que, la funcionalización del ligando orgánico de ácido tereftálico con $-\text{NH}_2$, no afecta la estructura base del UiO-66, siendo consistente con lo reportado en otras publicaciones [42].

En resumen, considerando el espectro FTIR y el patrón XRD obtenido, se puede señalar que la estructura de metal-orgánica de UiO – 66 – NH_2 ha sido correctamente sintetizada según lo reportado. Además, a partir del análisis FTIR, dada la presencia comprobada de grupos amino ($-\text{NH}_2$) en el compuesto, se puede inferir que la estructura sintetizada podría poseer sitios activos que faciliten la captura de CO_2 , que contribuirían positivamente a aumentar la disponibilidad de este gas para su uso en la reacción de metanación, lo cual deberá verificarse mediante un análisis de desorción a temperatura programada. No obstante, la presencia de DMF en los poros podría suponer un problema, considerando que la presencia de solvente en la estructura afectaría negativamente la difusión de iones de Níquel hacia el interior del material, causando como consecuencia una menor cantidad de nanopartículas de Níquel disponible para la disociación de H_2 durante la reacción de hidrogenación de CO_2 . Un estudio respecto al vaciado de poros se realizará en la siguiente sección.

3.1.2. Vaciado de poros de UiO-66- NH_2

Debido a la presencia de DMF en los poros observado tras el estudio FTIR, se procedió a realizar el lavado de los cristales de UiO – 66 – NH_2 con metanol. Por esta razón, se estudiaron estrategias que permitiesen remover el DMF restante en el UiO – 66 – NH_2 . Para ello, se tomó como referencia el proceso de intercambio de solvente realizado para el UiO-66 llevado por un integrante del grupo de investigación, consistente en dejar la muestra recién sintetizada con metanol durante 5 días, y chequear mediante espectroscopía infrarroja la desaparición del DMF de la matriz. Así, con el objetivo de disminuir el tiempo de lavado, se optó por estudiar un método de intercambio de solvente cada 2 horas y observar su evolución en el tiempo.

Basado en el método de eliminación del DMF en el UiO-66, se optó por seguir la evolución de la banda en 1660 cm^{-1} , ligada a la presencia dicho solvente orgánico. Sin embargo, esta se encontraba próxima al *peak* asociado a la vibración de flexión del enlace N-H en 1670 cm^{-1} cómo se observa en la Figura 3.1, por lo cual, resultaba complejo observar si el DMF estaba siendo efectivamente eliminado. Por este motivo, se determinó estudiar también la evolución de la banda 1080 cm^{-1} , asociada igualmente a la presencia de DMF en la estructura [43].

En la Figura 3.3, se presenta el espectro FTIR mostrando la evolución de las bandas tras los sucesivos intercambios de solvente con MeOH.

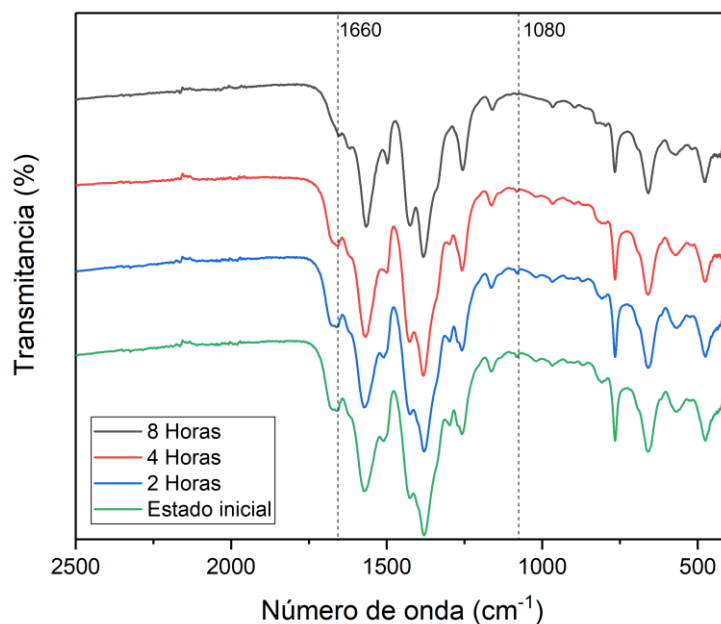


Figura 3.3: Espectro FTIR de la evolución del intercambio de solvente MeOH-DMF.

En esta figura, se pudo observar que, tras dejar el compuesto inmerso en metanol durante 2 horas, las bandas 1660 y 1080 cm^{-1} aún se encontraban presentes, motivo por el cual, se optó por dejar en metanol fresco durante 2 horas más. Tras esto, se observó que las bandas mencionadas presentaron una disminución en sus intensidades, pero que aún mostraban la presencia de DMF en la muestra, por este motivo, se decidió dejar por 4 horas más. Transcurrido este período, en el FTIR, se determinó la total desaparición de las bandas asociadas al solvente DMF, dando cuenta que el metanol tras 8 horas de intercambio logró penetrar en los poros del material y extraer exitosamente el DMF presente en los poros.

De acuerdo a lo anterior, se puede señalar que la presencia de un grupo amino en la estructura, a diferencia de su símil UiO-66, podría enlazar fuertemente con el DMF debido a la presencia de puentes de hidrógeno, traduciéndose en la presencia de DMF residual en el MOF [43], requiriéndose así, sucesivos intercambios de solvente que permitan eliminar el solvente orgánico en los poros. Esto resulta relevante considerando que si el poro de la estructura metal-orgánica posee restos de algún solvente, el proceso de impregnación húmeda posterior podría potencialmente ser afectado, dado que los iones de Ni no podrían penetrar al interior de la estructura.

Tras la determinación del tiempo de intercambio de solvente, para descartar la presencia de solvente orgánicos volátiles en los poros de la estructura metal-orgánica, se procedió a determinar el tiempo y temperatura requerida para desorber los poros. Para estimar el tiempo de activación, se realizó un análisis TGA sobre el soporte tras la aplicación de 2 tratamientos consecutivos como se aprecia en la Figura 3.4, esperando ver una disminución en la presencia de solvente en los poros del MOF.

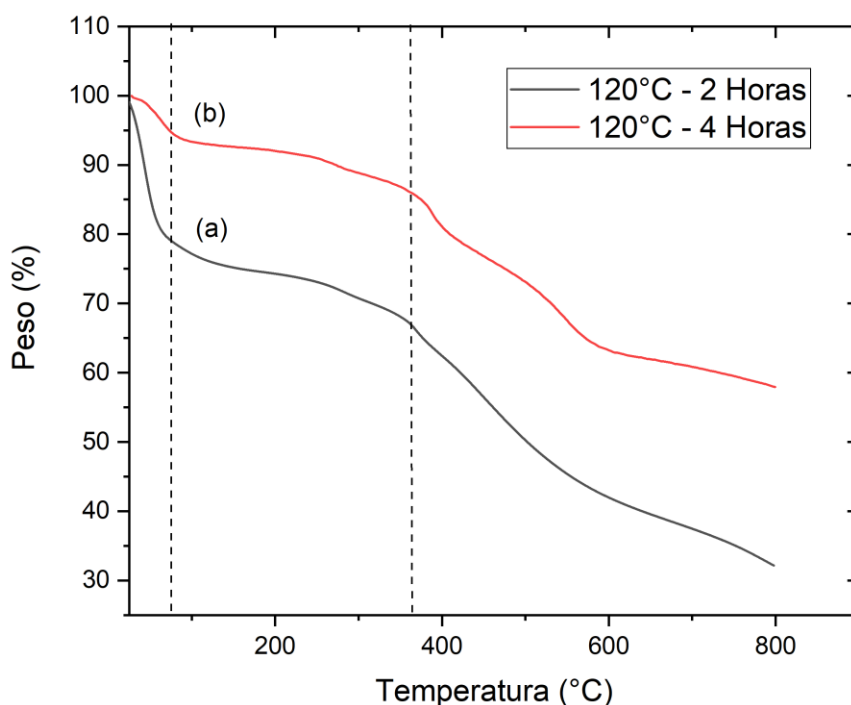


Figura 3.4: Análisis termogravimétrico de soporte UiO-66-NH₂ en atmósfera de aire.

En un primer intento, se realizó un pretratamiento a una temperatura de 120°C durante 2 horas, similar al proceso realizado para el UiO-66 sintetizado en el grupo de investigación, observándose una sustancial pérdida de masa de aproximadamente 20% en un rango de temperaturas entre 25-60°C (Figura 3.4a), el cual podría deberse a la presencia de MeOH, descartándose la presencia de DMF, la cual se extrajo previamente tras los sucesivos lavados como se mencionó anteriormente. Tras esto, se realizó un análisis de área superficial BET, el cual alcanzó los 738 m²/g (Tabla 1), lo cual se encuentra bajo lo esperado para este MOF [38], señalando que los poros podría poseer MeOH remanente en su interior.

Tabla 1: Áreas superficiales obtenidas mediante método BET tras pretratamientos.

Muestra	Área BET ($\frac{m^2}{g}$)
UiO – 66 – NH ₂ (Pretratamiento 1)	738
UiO – 66 – NH ₂ (Pretratamiento 2)	988

Posteriormente, se procedió a duplicar el tiempo de tratamiento del MOF hasta 4 horas, conservando la temperatura de secado en 120°C, observándose 3 rangos de pérdida de masa (Figura 3.4b). En el primero, se registró una disminución de un 4% de peso entre 25° y 102°C debido a evaporación de MeOH. En el segundo rango, se registra una pérdida de un 6% entre 102°C - 365° debido a la deshidratación de los nodos de Zr₆O₄(OH)₄ a Zr₆O₆ [38][41]. Finalmente, sobre 365°C, se registra la mayor pérdida de masa producida por la descomposición del material para formar ZrO₂. En base a lo anterior, se puede señalar que el UiO – 66 – NH₂ es estable hasta 365°C, lo cual debe ser tomado en cuenta para su posterior aplicación en catálisis. En relación al área superficial BET obtenida, este corresponde a 988 m²/g (Tabla 1), observándose un notable

aumento en comparación a la primera activación, obteniéndose así un valor dentro de lo reportado en otras publicaciones, lo cual podría deberse a que la cantidad de MeOH en los poros disminuye notoriamente con respecto al primer tratamiento [38][44].

Finalmente, el espectro infrarrojo obtenido tras los procesos de intercambio de solvente y activación se presenta en la Figura 3.5.

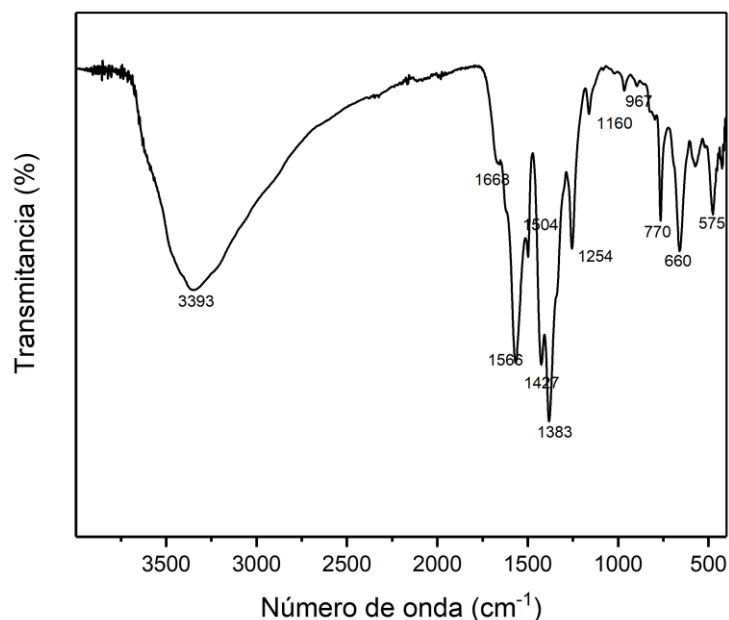


Figura 3.5: Espectro FTIR de la molécula de UiO-66-NH₂ tras vaciado de poros.

En esta figura, se pueden establecer los siguientes *peaks* en el espectro FTIR de la molécula UiO – 66 – NH₂. En la sección de alta frecuencia, se observa un *peak* de absorción a 3393 cm⁻¹, indicando la vibración de tensión del enlace N-H asociado a los grupos aminos que conforman la estructura metal-orgánica proveniente del ligando orgánico empleado. En tanto, en la región de baja frecuencia, se observan *peaks* a 1668 cm⁻¹, asociado la vibración de flexión del enlace N-H proveniente del grupo amino (NH₂), 1566 cm⁻¹ y 1427 cm⁻¹ relacionados con el estiramiento asimétrico y simétrico del enlace C-O de los carboxilatos; 1504 correspondiente al enlace C=C proveniente del anillo aromático del ligando, 1383 y 1254 cm⁻¹, los cuales indican el estiramiento característico del enlace C-N proveniente de las aminos aromáticas, coincidiendo con lo reportado en otras publicaciones, mientras los *peaks* en 770, 660 y 575 cm⁻¹ surgen debido a una mezcla de los modos de vibración entre Zr – (μ₃)O y el C-H aromático [33][38][39][45].

En resumen, conforme a lo observado en los estudios FTIR y TGA, se ha logrado el vaciado de los poros del MOF, disminuyendo la cantidad de solvente en su interior, eliminando por el completo el DMF mediante intercambio de solvente con MeOH, estableciéndose que, este proceso debe ser realizado una vez cada 2 horas, repitiendo este procedimiento 4 veces. En tanto, para eliminar el MeOH, la muestra debe ser tratada a una temperatura de 120°C durante 4 horas en condiciones de vacío. De esta manera, se obtendrá un producto libre de solventes apto para su posterior impregnación con iones de Níquel.

3.1.3. Síntesis con agente modulante

Tras obtenido el MOF de UiO – 66 – NH₂, y realizado el vaciado de poros respectivo, se procedió a caracterizar topológicamente la estructura metal-orgánica mediante microscopía SEM, observándose que, los cristales presentaban un estado de agregación tal, que la estructura octaédrica característica de este MOF no era distinguible. Este estado, podría afectar negativamente el proceso de impregnación de Níquel, dado que estos iones no podrían penetrar en los poros de la estructura, causando una disminución en la cantidad de nanopartículas de Níquel y, por tanto, afectando *performance* de los catalizadores con miras a su aplicación en la reacción de metanación. Un trabajo anterior realizado en el grupo de investigación basado en literatura [46], determinó que, el uso de modulante durante la síntesis de UiO-66 como por ejemplo, ácido acético (HAc), lograba ralentizar la reacción producto de la competencia establecida entre el carboxilato del ácido acético y el ligando orgánico, formando así, mejores cristales, disminuyendo el estado de agregación de estos, dado que contribuía a prevenir la precipitación rápida de productos amorfos, lográndose así, una distribución uniforme del tamaño de cristales con la geometría octaédrica distintiva de este tipo de MOFs.

En base a lo anterior, se realizó un estudio consistente en determinar la influencia del uso de ácido acético como agente modulante en la síntesis de UiO – 66 – NH₂. Así, se sintetizaron tres series de muestras de soportes con diferentes cantidades de HAc listados a continuación:

- 1) **Sin modulante**
- 2) **50 equivalentes molares de HAc por ZrCl₄ añadido**
- 3) **90 equivalentes molares de HAc por ZrCl₄ añadido**

En la Figura 3.6, se presentan las imágenes tomadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido correspondientes al MOF de UiO – 66 – NH₂ sintetizado con distintas concentraciones de agente modulante. En el caso del UiO – 66 – NH₂ formado en ausencia de modulante (Figura 3.6a), se observa que los cristales obtenidos se encuentran aglomerados, no distinguiéndose claramente la estructura morfológica del UiO – 66 – NH₂. Esto podría deberse en gran medida a que la precipitación del producto obtenido, se genera en pocas horas tras iniciada la síntesis solvotermal, causada por una rápida nucleación, lo cual provocaría que los cristales producidos no posean un tamaño definido y crezcan unidos entre sí [46].

Por otro lado, cuando se sintetiza el MOF de UiO – 66 – NH₂ empleando 50 equivalentes de ácido acético (Figura 3.6b), es posible notar que la aglomeración de los cristales disminuye notablemente, mostrando la estructura octaédrica esperada. Respecto de los tamaños de los cristales obtenidos, estos se encuentran entre 106 nm y 213 nm, valores que coinciden con lo reportado en otras publicaciones [48], mostrando el efecto esperado del agente modulante considerando que el tamaño de los cristales se incrementó comparado al caso anterior.

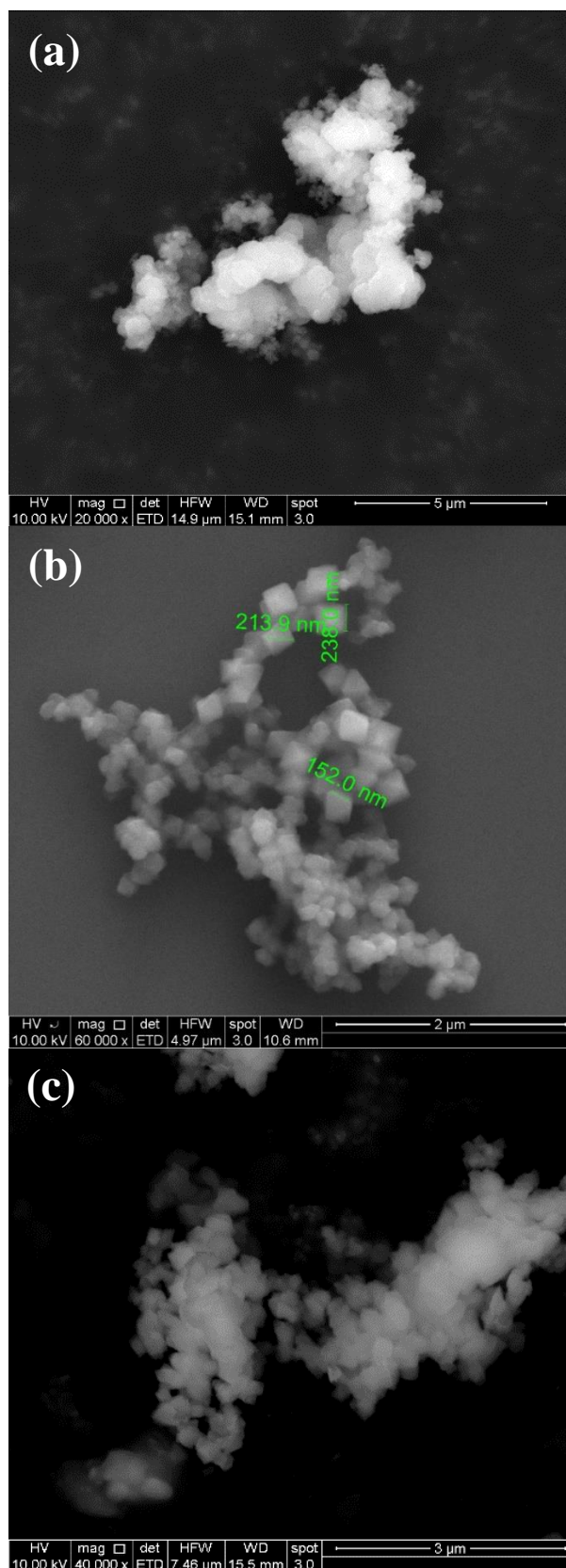


Figura 3.6: Imágenes SEM de UiO-66-NH₂ sintetizado: **(a)** sin adición de ácido acético, **(b)** con 50 eq. de ácido acético, **(c)** con 90 eq. de ácido acético.

Finalmente, al emplear 90 equivalentes de ácido acético (Figura 3.6c), es posible apreciar que los cristales se encuentran aglomerados, aunque en menor proporción que en el caso donde no se emplea agente modulante en la reacción, sugiriendo que un exceso de podría afectar a la morfología de los cristales. Esto podría deberse a que los grupos acetatos podrían estar contribuyendo a la generación de defectos durante el crecimiento de los cristales de UiO – 66 – NH₂, sustituyendo algunos ligandos puente y dejando abiertos los centros metálicos (*clusters*) del MOF, resultando en una pérdida de enlaces en el MOF. Considerando esto, se podría señalar que, al agregar más modulante, se genera una alta concentración de este agente desprotonado en la solución, provocando que exista una mayor cantidad de ligandos de monocarboxilatos compitiendo con el ligando orgánico de NH₂ – BDC, aumentando la probabilidad de que remanentes del ligando del modulante se enlacen con los *clusters* en el producto, generando así, vacancias en la coordinación debido a la pérdida de *clusters* en el MOF [49].

En definitiva, se puede señalar que la adición de agente modulante en la síntesis de UiO – 66 – NH₂ tiene importantes efectos en la cristalinidad del MOF. Así, al sintetizar el MOF sin modulante, se obtienen cristales aglomerados, dificultando la impregnación con iones de Níquel, dado que el tamaño de poros en el cristal disminuye, ocasionando problemas difusionales, y afectando a la interfase donde ocurre la absorción de los iones, lo cual es considerado crítico dado que podría afectar la cinética de la reacción de metanación de CO₂ debido a la ausencia de NP de Ni [47]. En tanto, a concentraciones de 50 eq. de HAc, su presencia permitiría inhibir la formación de precipitados amorfos, reduciendo la tasa de crecimiento de los cristales, produciendo así productos más cristalinos. Esto podría deberse a la formación de complejos intermediarios entre el ácido acético y los cationes de Zr presentes en la estructura, puesto que, a medida que se incrementa la concentración de ácido acético, la competencia entre las moléculas del ligando desprotonado e iones de acetato para la coordinación de los cationes de Zr aumenta, lo cual disminuiría el número de núcleos de la estructura cristalina de Zr. Esto resultaría positivo dado que, la generación de menos núcleos provoca que los cristales producidos sean más grandes. Así, a medida que aumenta la cantidad de modulante, la agregación de las partículas en la estructura de UiO – 66 – NH₂ se reduce y se obtienen cristales más aislados. No obstante, tras alcanzar los 90 eq. de modulante, se comienza a ver el efecto inverso, donde los cristales comienzan a aglomerarse producto que la precipitación de productos se ralentiza produciéndose cristales sin la forma octaédrica del UiO – 66 – NH₂ [46][50].

En base a las alternativas antes presentadas, se puede señalar que, al emplear 50 equivalentes de ácido acético, los cristales crecen de manera tal, que es apreciable observar su estructura octaédrica característica, junto con una menor aglomeración de estos, en comparación a los casos en ausencia de modulante y con 90 equivalentes de HAc. Por esta razón, es posible señalar que el UiO – 66 – NH₂ sintetizado con 50 eq. de ácido acético, es la mejor alternativa para la impregnación de iones de Níquel.

3.2. Impregnación de Níquel

Para realizar la impregnación húmeda con iones de Níquel (Ni²⁺) y la posterior formación de nanopartículas de Ni mediante reducción con H₂, se utilizaron 3 condiciones diferentes de síntesis, con el objetivo de determinar si el tipo de precursor metálico, o el tipo de solvente empleado, poseía algún efecto en la incorporación de Ni en la estructura porosa de UiO – 66 – NH₂. La impregnación húmeda consistió en realizar una solución mezclando una sal precursora de

Níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Ni}(\text{acac})_2$) con un solvente en exceso (H_2O , MeOH o EtOH). Dicha mezcla fue agitada durante 16 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, la solución fue evaporada en vacío por 2 horas, obteniéndose un producto en polvo compuesto por iones de Ni soportados en $\text{UiO} - 66 - \text{NH}_2$ con solvente residual ($\text{Ni}^{2+} @ \text{UiO} - 66 - \text{NH}_2$). Luego, este fue calcinado en una mufla, con el objetivo de eliminar completamente restos del solvente empleado durante la impregnación, obteniéndose así, nanopartículas de NiO soportadas en $\text{UiO} - 66 - \text{NH}_2$ ($\text{NiO} @ \text{UiO} - 66 - \text{NH}_2$). Las series de muestras sintetizadas para realizar el estudio de impregnación húmeda se muestran a continuación:

- 1) **Impregnación húmeda de Níquel iónico empleando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y H_2O**
- 2) **Impregnación húmeda de Níquel iónico empleando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y MeOH**
- 3) **Impregnación húmeda de Níquel iónico empleando $\text{Ni}(\text{acac})_2$ y EtOH**

En primer lugar, se estudió la impregnación húmeda empleando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y H_2O como solvente, comparando mediante FTIR, el comportamiento de la estructura previo a la etapa de calcinación denominada **pre-calcinación** (Muestra con iones de Ni soportados en $\text{UiO} - 66 - \text{NH}_2$ con solvente residual, inmediatamente posterior a la evaporación) y después del proceso de calcinación llamado **post-calcinación** (Muestra con óxido de Ni soportado en $\text{UiO} - 66 - \text{NH}_2$ calcinada). Esto con el objetivo de ver la incorporación del Níquel en la estructura y la influencia de la temperatura tras el proceso de calcinación.

En la Figura 3.7, se muestra Espectro FTIR de muestra pre-calcinación versus post-calcinación para formar $10\text{NiO} @ \text{UiO} - 66 - \text{NH}_2 (\text{H}_2\text{O})$.

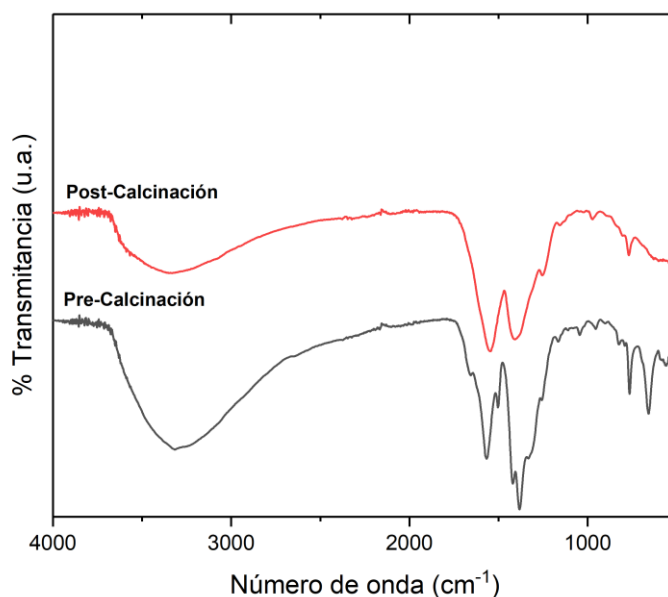


Figura 3.7: Espectro FTIR de muestra pre-calcinación versus post-calcinación de muestra $10\text{NiO} @ \text{UiO} - 66 - \text{NH}_2 (\text{H}_2\text{O})$.

En esta figura, se observa que, previo a la calcinación, la estructura base del MOF se conserva, dado que aún se observan los *peaks* característicos del $\text{UiO} - 66 - \text{NH}_2$ situados en 1668, 1566 y 1383 cm^{-1} correspondientes a la presencia de enlaces N-H, -COOH y C-N

respectivamente, además de los *peaks* en 770, 660 y 575 cm^{-1} , los cuales surgen debido a una mezcla de los modos de vibración entre $\text{Zr} - (\mu_3)\text{O}$ y el C-H aromático [33][38][39][45]. Tras calcinar la muestra a una temperatura de 250°C durante 5 horas, es posible observar la incorporación de nanopartículas NiO observable en 630 cm^{-1} atribuible a la presencia del enlace Ni-O-H en la estructura [45]. Sin embargo, en la región de baja frecuencia entre 400-600 cm^{-1} , es posible observar la pérdida de *peaks* del soporte de UiO – 66 – NH_2 ligados al $\text{Zr} - (\mu_3)\text{O}$, misma zona en la cual se encuentran los modos de estrechamiento del enlace NiO (430-490 cm^{-1}) [51], señalando que, las bandas de NiO son más intensas, tapando las bandas correspondientes a la estructura metal-orgánica.

Posteriormente, se estudió la impregnación húmeda empleando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y MeOH como solvente. Al igual que la primera serie de soportes impregnados, se realizó la calcinación a una temperatura de 250°C durante 5 horas. Análogamente al caso anterior, se observó la desaparición de las bandas Zr-O del UiO – 66 – NH_2 en el catalizador, tal como se aprecia en la Figura 3.8, dónde los *peaks* característicos de la estructura metal-orgánica de UiO – 66 – NH_2 situados en 1668, 1566 y 1383 cm^{-1} asociados a la presencia de enlaces N-H, -COOH y C-N en la estructura aún se observan. En tanto, en la región de baja frecuencia (400-600 cm^{-1}), observa la desaparición de las bandas ligadas al $\text{Zr} - (\mu_3)\text{O}$, lo cual, como fue mencionado anteriormente, a que la intensidad de las bandas de NiO, ocultan a las bandas que componen el MOF de UiO – 66 – NH_2 .

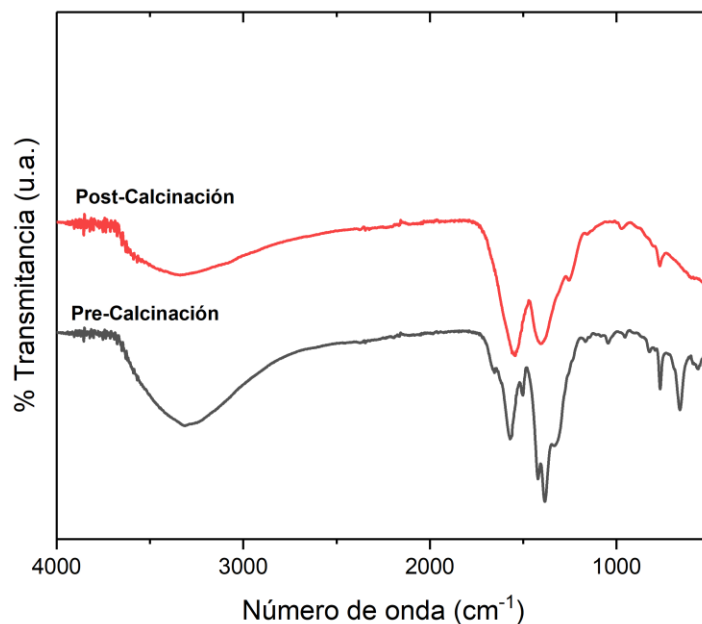


Figura 3.8: Espectro FTIR de muestra pre-calcinación versus post-calcinación de muestra 10NiO@UiO-66-NH₂ (MeOH).

En tercer lugar, se estudió la impregnación húmeda empleando $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y EtOH como solvente. En este caso, de manera similar a los catalizadores anteriores, el catalizador fue calcinado a una temperatura de 250°C durante 5 horas. Sin embargo, a diferencia de los casos anteriores, se observa en la Figura 3.9 que, tras el proceso de calcinación, los *peaks* característicos

del UiO – 66 – NH₂ se conservaban a lo largo del espectro FTIR. Por tanto, a diferencia de las impregnaciones anteriores, la presencia de nanopartículas de NiO tras el proceso de calcinación es casi imperceptible, dado que no se aprecian mayores diferencias entre los FTIR de la muestra pre-calcinación versus post-calcinación, principalmente en la región entre 400-600 cm⁻¹, zona en que se esperaría la presencia de NPs de NiO, lo que cual podría señalar que la cantidad de Níquel presente en la estructura es casi nula.

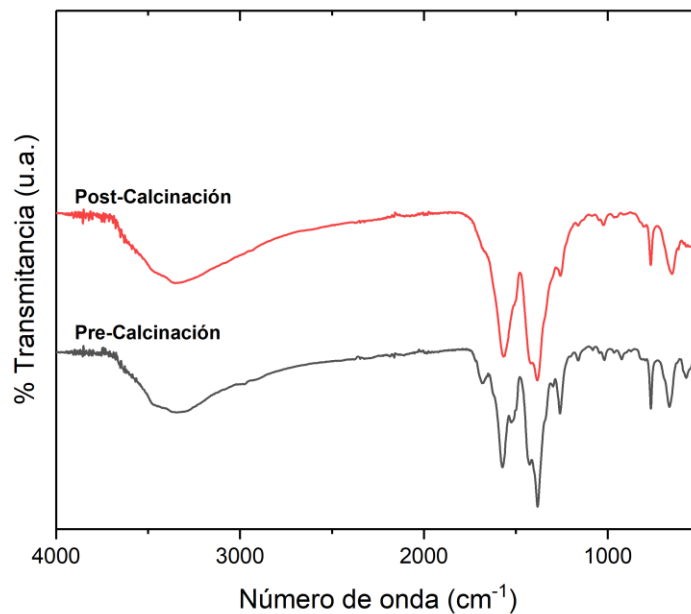


Figura 3.9: Espectro FTIR de muestra pre-calcinación versus post-calcinación de muestra 10NiO@UiO-66-NH₂ (EtOH).

Finalmente, tras ser sintetizados los catalizadores, se realizó un análisis termogravimétrico de 3 muestras en atmósfera de aire a cada uno de los catalizadores de óxido de níquel soportados en UiO – 66 – NH₂ post-calcinación como se muestra en la Figura 3.10.

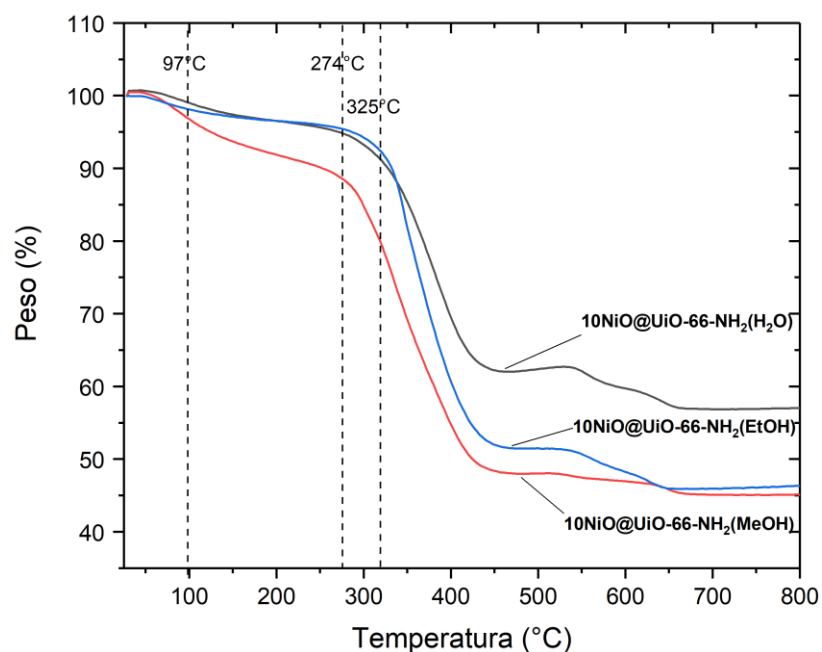


Figura 3.10: Análisis termogravimétrico comparativo de catalizadores de NiO soportados en UiO-66-NH₂ en atmósfera de aire.

En la Figura 3.10 se aprecia que el catalizador sintetizado con Ni(acac)₂ y etanol, presenta la mayor estabilidad térmica, mostrando una pérdida de masa cercana al 10% cuando alcanza una temperatura de 325°C. Un comportamiento similar, presenta el catalizador sintetizado en base a Ni(NO₃)₂ · 6H₂O y H₂O, el cual igual que el catalizador anterior, conserva el 90% de su estructura al alcanzar la temperatura de 325°C. Por otro lado, el catalizador sintetizado en base a Ni(NO₃)₂ · 6H₂O y MeOH, es el menos estable térmicamente de los sintetizados anteriormente. Por último, todos los catalizadores muestran descomposición sobre 325°C dando lugar a la formación de ZrO₂.

En un trabajo futuro, se propone realizar estudios que permitan determinar la cantidad de Níquel presente en cada una de las muestras sintetizadas, para así, determinar con certeza la carga de Níquel presente en la estructura metal-orgánica.

3.3. Pruebas catalíticas

Tras la impregnación de Níquel mediante 3 distintos métodos, se procedió a la reducción de los catalizadores de NiO (NiO@ UiO – 66 – NH₂) empleando un flujo de H₂, para así obtener nanopartículas de Níquel metálico soportadas en UiO – 66 – NH₂ (Ni@ UiO – 66 – NH₂), y emplearlas en pruebas catalíticas. En primer lugar, se llevó a cabo un estudio de desorción de CO₂ en base a un análisis de los perfiles de CO₂ – TPD, que permitió dar cuenta de los sitios activos presentes en cada uno de los catalizadores, así como la disponibilidad de CO₂ para la reacción de hidrogenación de CO₂. Tras esto, se efectuaron las pruebas catalíticas, con el objetivo de determinar la actividad que se presentaban cada uno de los catalizadores, en base a la conversión de CO₂ y la selectividad hacia CH₄ exhibida por cada uno.

3.3.1. CO₂-TPD de catalizadores

Para realizar el estudio de desorción a temperatura programada de CO₂, los catalizadores calcinados fueron cargados en un reactor de cuarzo de lecho fijo, siendo reducidos a 250°C en un flujo de H₂ a 250°C durante 5 horas con el fin de reducir las nanopartículas de NiO. Posteriormente, se saturó el catalizador con CO₂ durante 1 hora a 25°C, para luego alimentar Ar, con el fin de remover el CO₂ fisisorbido en el catalizador. Finalmente, se siguió la desorción de CO₂ (m/z=44) en un rango de temperaturas entre 25°C y 325°C, empleando un espectrómetro de masas.

En la Figura 3.11, se muestran los perfiles de desorción de CO₂ correspondientes a cada uno de los catalizadores para determinar la influencia de las partículas de Ni en los sitios básicos que posee el UiO – 66 – NH₂.

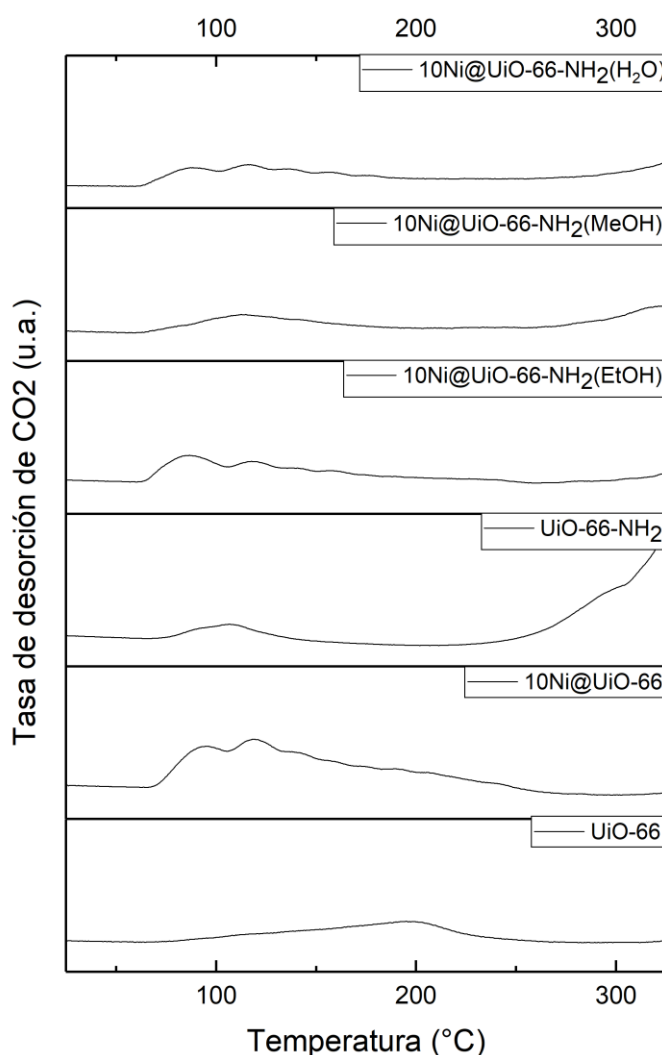


Figura 3.11: Curvas CO₂-TPD de catalizadores³.

³Curvas TPD de UiO-66 y 10Ni@UiO-66 corresponden a un trabajo en proceso del grupo de investigación.

En la figura, se puede observar que, el soporte de UiO-66 posee un *peak* ancho de desorción de CO₂ a una temperatura de 200°C, el cual podría estar asociado a la desorción del CO₂ adsorbido en el oxígeno coordinado al Zr del UiO-66 [52]. Al añadir nanopartículas de Níquel a la estructura de UiO-66 (10Ni@UiO-66), es posible observar múltiples *peaks* a baja temperatura presentes entre 100°C a 150°C, lo cual podría señalar que, la incorporación de NPs de Níquel podría contribuir a incrementar la adsorción de CO₂ a bajas temperaturas producto de la generación de sitios activos [10][53]. En tanto, al añadir un grupo amino al MOF de UiO-66 (UiO-66-NH₂), se observa un *peak* de desorción de CO₂ a 120°C, lo cual podría estar asociado a que, la adición de este grupo funcional contribuiría a la generación de sitios básicos débiles en la estructura, y que su inclusión contribuye a la captura de CO₂ y a una desorción a una menor temperatura que la llevada a cabo en el UiO-66, siendo concordante con los resultados obtenidos por Kim et al. [54].

Por otro lado, tras incorporar nanopartículas de Ni a la estructura de UiO-66-NH₂ mediante las distintas impregnaciones realizadas, es posible observar 3 perfiles de desorción distintos. En el caso de los catalizadores de 10Ni@UiO – 66 – NH₂ (EtOH) y 10Ni@UiO – 66 – NH₂ (H₂O), las curvas de desorción de CO₂ de estos son bastante similares, mostrando múltiples *peaks* entre 62°C y 258°C, alcanzando un *peak* máximo a 86°C, para el caso del 10Ni@UiO – 66 – NH₂ (EtOH), y 116°C, para el 10Ni@UiO – 66 – NH₂ (H₂O), siendo relativamente similar a los *peaks* exhibidos por el 10Ni@UiO-66. De acuerdo con un estudio estructural del catalizador Ni/ZrO₂ (un compuesto basado en Zr similar al Ni@UiO-66-NH₂) sobre la reacción de metanación de CO₂ [55], los *peaks* bajo 70°C, podrían estar asociados a CO₂ fisisorbido, en tanto, los *peaks* entre 80-150°C pueden estar asociados a sitios básicos débiles provenientes de grupos OH en la superficie, y los *peaks* entre 150°C y 300°C corresponden sitios básicos moderados ligados a la presencia de pares ácido-base de Zr⁴⁺ – O²⁻. Es menester señalar que, el número de picos de desorción es mayor comparado al soporte de UiO-66-NH₂, lo cual podría estar relacionado estrechamente con la adición de NPs de Ni, las cuales contribuirían al aumento de sitios activos para la adsorción de CO₂, mostrando así, un comportamiento similar al catalizador de 10Ni@UiO-66. Sin embargo, este último presenta *peaks* de desorción CO₂ de mayor intensidad, lo cual sugiere que 10Ni@UiO-66 posee una mayor capacidad de adsorción de CO₂, traduciéndose en una mayor disponibilidad de este compuesto para su hidrogenación posterior.

En tanto, el catalizador de 10Ni@UiO – 66 – NH₂ (MeOH) muestra un pico máximo de desorción de CO₂ a una temperatura de 112°C, siendo similar al perfil obtenido para el UiO-66-NH₂. Esto podría deberse a que la cantidad de nanopartículas de Ni presentes en los poros 10Ni@UiO – 66 – NH₂ (MeOH) sea menor que en los catalizadores de 10Ni@UiO – 66 – NH₂ (EtOH) y 10Ni@UiO – 66 – NH₂ (H₂O), motivo por el cual, mostraría un comportamiento similar al UiO-66-NH₂, diferenciándose de los otros catalizadores basados en Ni.

3.3.2. Conversión y selectividad de catalizadores

Para realizar el estudio de la conversión de CO₂ a CH₄, se cargaron en un reactor 80 mg de catalizador mezclado con 320 mg de sílica, con el objetivo de distribuir espacialmente el catalizador, permitiendo mejorar la difusión de gases en el interior del catalizador. Posteriormente, el catalizador mezclado, fue sometido a un tratamiento bajo un flujo de Ar (40 mL/min) a 300°C durante una hora, siendo posteriormente reducido con un flujo de H₂ (60 mL/min) a una temperatura de 250°C durante 5 horas. Finalmente, para llevar a cabo la reacción de metanación, se alimentó al sistema un flujo gaseoso de reactantes compuesto por: 10%H₂/He (60 mL/min),

10% CO₂/He (15 mL/min) y Ar (5 mL/min), los cuales fueron monitoreados mediante un espectrómetro de masas. El comportamiento de cada catalizador en la reacción se estudió en un rango de temperaturas entre 25°C y 325°C.

A continuación, en la Figura 3.12, se muestra el efecto de la temperatura sobre la conversión de CO₂ y la selectividad hacia CH₄ al emplear los catalizadores de 10Ni@UiO-66-NH₂ (EtOH), 10Ni@UiO-66-NH₂ (H₂O) y 10Ni@UiO-66-NH₂ (MeOH) en la reacción de metanación de CO₂.

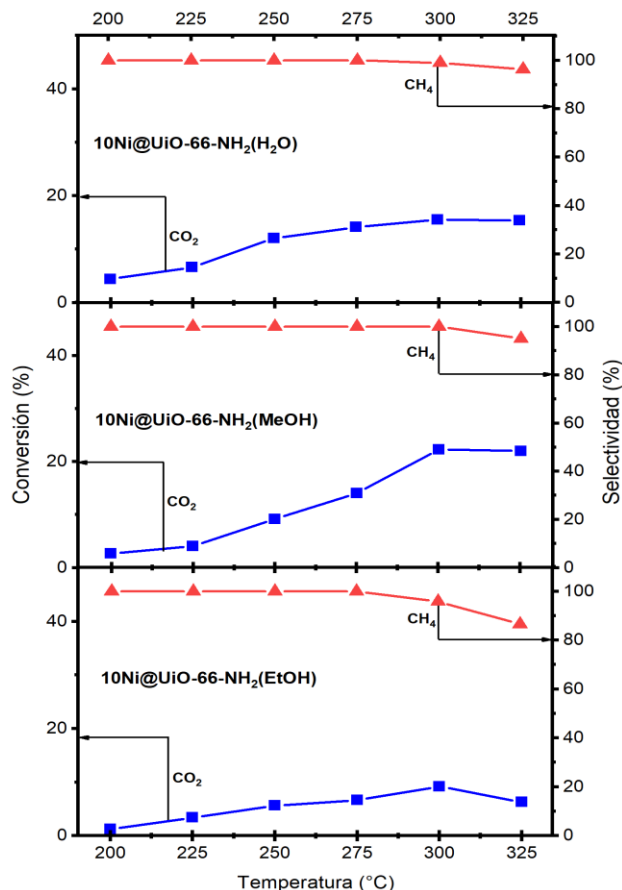


Figura 3.12: Efecto de la temperatura en la conversión de CO₂ y selectividad a CH₄, empleando 10Ni@UiO-66-NH₂ (EtOH), 10Ni@UiO-66-NH₂ (H₂O) y 10Ni@UiO-66-NH₂ (MeOH) como catalizadores.

En el caso del catalizador de 10Ni@UiO-66-NH₂ (EtOH), se observa que, a una temperatura de 200°C, la conversión de CO₂ corresponde a 1,2%, aumentando progresivamente hasta alcanzar un máximo de 9,2% a una temperatura de 300°C, con una selectividad hacia CH₄ del 96%. Alcanzado este punto, la selectividad a CH₄ comienza a declinar hasta un 86% debido a que, en este punto, se comienza a producir CO debido a la ocurrencia de la reacción competitiva *Reverse Water-Gas Shift (RWGS)*, traduciéndose en una disminución progresiva en la generación de CH₄ y un aumento en la producción de CO.

Respecto al catalizador de 10Ni@UiO-66-NH₂ (H₂O), es posible observar que, la conversión de CO₂ a 200°C, corresponde a un 4%, incrementándose conforme aumenta la temperatura hasta alcanzar un máximo de conversión de un 22% a 300°C, con una selectividad a CH₄ de un 100%, manteniéndose estable hasta 325°C.

Finalmente, al emplear el catalizador 10Ni@UiO-66-NH₂ (MeOH), se aprecia que, a una temperatura de 200°C, la conversión de CO₂ es igual a un 4%, incrementándose hasta alcanzar una conversión máxima de un 15,6% a 300°C, con una selectividad hacia CH₄ de un 99%. Alcanzada esta temperatura, la selectividad disminuye hasta por la generación de CO producto de la reacción secundaria *Reverse Water Gas Shift*.

En base a los resultados obtenidos, se puede señalar que, los catalizadores de Ni soportados en UiO-66-NH₂ muestran conversiones de CO₂ bajas en relación a otros catalizadores basados en Níquel soportados en MOFs [17][10], alcanzándose una conversión máxima de un 22% asociado al catalizador de 10Ni@UiO-66-NH₂ (H₂O) con un área superficial BET de 505 m²/g, tal como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2: Área superficial, conversión de CO₂ a distintas temperaturas y selectividad a CH₄ de los catalizadores de Ni@ UiO-66-NH₂.

Muestra	Área BET ($\frac{m^2}{g}$)	X _{CO₂}			S _{CH₄}
		200°C	250°C	300°C	
10Ni@UiO – 66 – NH ₂ (EtOH)	121	1,2%	5,6%	9,2%	96%
10Ni@UiO – 66 – NH ₂ (H ₂ O)	505	4%	9,2%	22%	100%
10Ni@UiO – 66 – NH ₂ (MeOH)	172	4%	12%	15,6%	99%

Las bajas conversiones mostradas por los catalizadores de 10Ni@UiO-66-NH₂ (EtOH) y 10Ni@UiO-66-NH₂ (H₂O), pueden tener relación con los perfiles de desorción de CO₂, los cuales muestran un comportamiento bastante similar, sin embargo, considerando que dicha desorción ocurre bajo la temperatura óptima para la reacción de metanación de CO₂ (>300°C) [56], es esperable que las conversiones sean bajas, considerando que la reacción se trabaja en un rango de bajas temperaturas (200-325°C), debido a las limitaciones térmicas de los catalizadores.

Por otro lado, se observa que los catalizadores de 10Ni@UiO-66-NH₂ (EtOH) y 10Ni@UiO-66-NH₂ (H₂O), presentan conversiones bastante distintas. Así, en el caso de 10Ni@UiO-66-NH₂ (EtOH), la conversión máxima corresponde a 9,2%, a 300°C, en tanto, la conversión más alta para el catalizador de 10Ni@UiO-66-NH₂ (H₂O) alcanza un 22% a la misma temperatura, duplicando la conversión mostrada por el 10Ni@UiO-66-NH₂ (EtOH). Esto podría explicarse a través de la diferencia de áreas superficiales de los catalizadores, en el cual el área superficial del 10Ni@UiO-66-NH₂ (H₂O) es 5 veces mayor al 10Ni@UiO-66-NH₂ (EtOH) (Tabla 2), lo cual podría guardar relación con las NPs de Níquel incorporadas en el 10Ni@UiO-66-NH₂ (EtOH) pudieron haber obstruido los poros del UiO-66-NH₂, provocando que el dióxido de carbono presente en el reactor, no pueda adsorberse completamente en el sistema catalítico, a diferencia del 10Ni@UiO-66-NH₂ (H₂O).

Finalmente, el catalizador de 10Ni@UiO-66-NH₂ (MeOH), exhibe un comportamiento interesante en comparación a los anteriores catalizadores, dado que, al observar el perfil de desorción de CO₂, se esperaba que la conversión fuese bastante inferior, considerando que la curva poseía un comportamiento similar al soporte de UiO-66-NH₂, lo cual podría indicar que las nanopartículas de Ni habría sido incorporadas parcialmente en la estructura. Sin embargo, dicho catalizador registró una conversión de un 15,6% a 300°C (Tabla 2), superior al 10Ni@UiO-66-NH₂ (EtOH) y levemente inferior al 10Ni@UiO-66-NH₂ (H₂O), lo cual podría dar cuenta que el Níquel presente en la estructura, podría presentar una mayor dispersión que en el caso del

10Ni@UiO-66-NH₂ (EtOH), lo cual contribuiría a la disociación de H₂ en la superficie y la posterior hidrogenación del CO₂ de acuerdo a lo señalado en literatura [57], sin embargo, los estudios realizados en este trabajo no son concluyentes al respecto, por este motivo, estudios complementarios deben ser realizados con el fin de determinar la cantidad de Ni presente en los catalizadores así como su dispersión en la estructura metal-orgánica.

Capítulo 4

Conclusiones

En este proyecto, se sintetizaron nanopartículas de Níquel soportados en una estructura metal-orgánica de UiO – 66 – NH₂ para su aplicación en la reacción de hidrogenación de CO₂ a CH₄, estudiando su conversión y selectividad hacia CH₄.

La estructura metal-orgánica de UiO – 66 – NH₂ fue sintetizada satisfactoriamente, siendo verificado mediante un estudio FTIR, y DRX. A partir del FTIR, se puede comprobar la presencia de los principales enlaces que componen el MOF y, a través del DRX, es posible determinar la cristalinidad del UiO – 66 – NH₂, mostrando los *peaks* característicos de su símil prístino de UiO-66, con una leve disminución en la intensidad de estos, producto de la adición del grupo funcional –NH₂ en la estructura, obteniéndose así, un material menos cristalino que el UiO-66, pero conservando el esqueleto o estructura base del UiO-66 prístino. Tras detectar la presencia de DMF en los poros de la estructura, verificado por FTIR, se procedió a realizar el vaciado de poros del material, realizando un estudio de FTIR de las bandas asociadas al DMF (1660 cm⁻¹ y 1080 cm⁻¹), tras efectuar sucesivos intercambios con MeOH y, estableciendo el tiempo y temperatura óptima para la activación del MOF. De este estudio, se concluye que, el tiempo de intercambio para eliminar el DMF corresponde a 8 horas y que la activación del MOF debe realizarse a una temperatura de 120°C durante 4 horas, lo cual permite extraer el MeOH presente en los poros del UiO – 66 – NH₂, obteniéndose así, un área superficial BET de 988 m²/g. Tras ello, se realizó un estudio de agente modulante para mejorar la apariencia de los cristales basado en imágenes SEM, a través del cual se puede establecer que, emplear una cantidad 50 eq. de HAc con respecto al ZrCl₄, permite una mejora en el estado de agregación de los cristales, observándose claramente la geometría octaédrica del UiO – 66 – NH₂, permitiendo así, acondicionar la molécula para su posterior impregnación húmeda con iones de Níquel.

Respecto a la impregnación húmeda de Níquel, se sintetizaron 3 tipos de muestras mezclando distintas sales precursoras de Ni con diferentes solventes, evaluándose mediante estudio FTIR, la presencia de nanopartículas de NiO en la estructura, y mediante TGA, la estabilidad térmica del catalizador. A partir del FTIR, se establece que, los catalizadores correspondientes a 10NiO@UiO-66-NH₂ (MeOH) y 10NiO@UiO-66-NH₂ (H₂O), muestran la presencia de nanopartículas de NiO posterior a su calcinación en la región comprendida entre 400-600 cm⁻¹,

provocando la desaparición de las bandas asociadas al enlace Zr-O, producto de que las bandas de NiO son más intensas que las del Zr-O. Por otro lado, la estructura correspondiente al 10NiO@UiO-66-NH₂ (EtOH), mostró una casi nula incorporación de NPs de NiO en la estructura, lo cual se pudo comprobar debido a la ausencia de enlaces Ni-O en la región comprendida entre 400 y 600 cm⁻¹, traduciéndose en que la estructura base del MOF permanece casi intacta. En tanto, a partir de los TGA, se puede determinar que los catalizadores son estables en un rango de temperaturas entre 25°C y 325°, lo cual debe ser considerado para la realización de las pruebas catalíticas. Para estudios futuros, se propone que, para sistemas similares, se realicen estudios que permitan determinar de manera fiable la cantidad de Níquel presente en cada catalizador.

Tras reducir los catalizadores con H₂ para la formación de nanopartículas de Ni sobre UiO-66-NH₂, se realizaron pruebas para determinar la actividad de las estructuras sintetizadas, mediante un estudio de perfiles de CO₂ – TPD y empleándolos en la reacción de metanación de CO₂. A partir de los perfiles de desorción de CO₂, se puede concluir que los catalizadores de Ni@UiO-66-NH₂ poseen *peaks* bajas temperaturas, los cuales dan cuenta de la presencia de sitios activos débiles producto de la adición de grupos amino a la estructura de UiO-66. Sin embargo, poseen menores *peaks* de desorción que los mostrados por el 10Ni@UiO-66, concluyéndose que los catalizadores basados en UiO-66-NH₂, tienen una menor capacidad de adsorción de CO₂ que el catalizador de 10Ni@UiO-66 sintetizado con anterioridad en el grupo de investigación.

En relación a la *performance* de los catalizadores en la reacción de metanación, estos muestran conversiones de CO₂ en el rango de 9,2% a 22%, y selectividades hacia CH₄ de entre 96% y 100% a 300°C, siendo el sintetizado en base a Ni(NO₃)₂ · 6H₂O y H₂O (10Ni@ UiO-66-NH₂(H₂O)), el que registró la conversión más alta a una temperatura de 300°C, con un área superficial BET de 505 m²/g. Estas conversiones, resultan menores que las mostradas por otros catalizadores basados en Níquel soportados MOF, pudiendo tener relación con lo mostrado en los TPDs, los cuales muestran desorciones de CO₂ bajo 300°C, temperatura óptima para la reacción de metanación, traduciéndose en una disminución en la disponibilidad de CO₂ para su hidrogenación posterior, teniendo como consecuencia, conversiones bajas. En conclusión, el uso de estos catalizadores en la reacción de hidrogenación de CO₂ a CH₄, queda sujeta a mejoras en el sistema catalítico para obtener valores de conversión aceptables.

Bibliografía

- [1] Qin, Z., Zhou, Y., Jiang, Y., Liu, Z., & Ji, H. Recent Advances in Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Methane. En *New Advances in Hydrogenation Processes - Fundamentals and Applications*, 2017. InTech.
- [2] Younas, M., Loong Kong, L., Bashir, M. J. K., Nadeem, H., Shehzad, A., & Sethupathi, S. Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in Catalytic Methanation of CO₂. *Energy & Fuels*, 30(11), 8815–8831, 2016.
- [3] Capuano, D. L. Annual {Energy} {Outlook} 2018. *Eia*, 2018.
- [4] Intergovernmental Panel on Climate Change. *Climate Change 2014 Synthesis Report - IPCC. Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 2014.
- [5] Intergovernmental Panel on Climate Change. Anexo B. Glosario de términos. *Informe de Síntesis - Cambio Climático 2001*, 27, 2001. Recuperado a partir de <https://www.ipcc.ch/pdf/glossary/tar-ipcc-terms-sp.pdf>
- [6] Clark, W. C., & Jäger, J. Climate Change 1995: The Science of Climate Change. *Environment*, 1997.
- [7] Fechete, I., & Vedrine, J. Nanoporous Materials as New Engineered Catalysts for the Synthesis of Green Fuels. *Molecules*, 20(4), 5638–5666, 2015.
- [8] Krishna, R., & van Baten, J. M. Comment on Comparative Molecular Simulation Study of CO₂ /N₂ and CH₄ /N₂ Separation in Zeolites and Metal–Organic Frameworks. *Langmuir*, 26(4), 2975–2978, 2010.
- [9] Centi, G., & Perathoner, S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. *Catalysis Today*, 148(3–4), 191–205, 2009.
- [10] Mihet, M., Grad, O., Blanita, G., Radu, T., & Lazar, M. D. Effective encapsulation of Ni nanoparticles in metal-organic frameworks and their application for CO₂ methanation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(26), 13383–13396, 2019.
- [11] Wei, W., & Jinlong, G. Methanation of carbon dioxide: an overview. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 5(1), 2–10, 2011.
- [12] Sang, J. C., Hae, J. K., Kim, S. J., Park, S. B., Dong, H. P., & Do, S. H. Adsorbed carbon formation and carbon hydrogenation for CO₂ methanation on the Ni(111) surface: ASED-MO study. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 26(11), 1682–1688, 2005.
- [13] Ren, J., Guo, H., Yang, J., Qin, Z., Lin, J., & Li, Z. Insights into the mechanisms of CO₂ methanation on Ni(111) surfaces by density functional theory. *Applied Surface Science*, 2015.
- [14] Lippi, R., Howard, S. C., Barron, H., Easton, C. D., Madsen, I. C., Waddington, L. J., ...

- Kennedy, D. F. Highly active catalyst for CO₂ methanation derived from a metal organic framework template. *J. Mater. Chem. A*, 5(25), 12990–12997, 2017.
- [15] Zhang, Q., Kang, J., & Wang, Y. Development of Novel Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis: Tuning the Product Selectivity. *ChemCatChem*, 2010.
- [16] Romero-Sáez, M., Dongil, A. B., Benito, N., Espinoza-González, R., Escalona, N., & Gracia, F. CO₂ methanation over nickel-ZrO₂ catalyst supported on carbon nanotubes: A comparison between two impregnation strategies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018.
- [17] Zhen, W., Li, B., Lu, G., & Ma, J. Enhancing catalytic activity and stability for CO₂ methanation on Ni@MOF-5 via control of active species dispersion. *Chemical Communications*, 51(9), 1728–1731, 2015.
- [18] Wan Abu Bakar, W. A., Ali, R., & Mohammad, N. S. The effect of noble metals on catalytic methanation reaction over supported Mn/Ni oxide based catalysts. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015.
- [19] Guo, X., Traitangwong, A., Hu, M., Zuo, C., Meeyoo, V., Peng, Z., & Li, C. Carbon dioxide methanation over Nickel-based catalysts supported on various mesoporous material, 2018.
- [20] Shen, C.-C., Liu, Y.-N., Wang, X., Fang, X.-X., Zhao, Z.-W., Jiang, N., ... Xu, A.-W. Boosting visible-light photocatalytic H₂ evolution via UiO-66-NH₂ octahedrons decorated with ultrasmall NiO nanoparticles. *Dalton Transactions*, 47(33), 11705–11712, 2018.
- [21] Tsao, C.-S., Yu, M.-S., Chung, T.-Y., Wu, H.-C., Wang, C.-Y., Chang, K.-S., & Chen, H.-L. Characterization of Pore Structure in Metal–Organic Framework by Small-Angle X-ray Scattering. *Journal of the American Chemical Society*, 129(51), 15997–16004, 2007.
- [22] Opelt, S., Türk, S., Dietzsch, E., Henschel, A., Kaskel, S., & Klemm, E. Preparation of palladium supported on MOF-5 and its use as hydrogenation catalyst. *Catalysis Communications*, 2008.
- [23] MOF-5 (or IRMOF-1) Metal Organic Framework — ChemTube3D, 2019. Recuperado a partir de <https://www.chemtube3d.com/mof-mof5/>
- [24] Maina, J. W., Pozo-Gonzalo, C., Kong, L., Schütz, J., Hill, M., & Dumée, L. F. Metal organic framework based catalysts for CO₂ conversion. *Materials Horizons*, 4(3), 345–361, 2017.
- [25] Zhao, Z.-W., Zhou, X., Liu, Y.-N., Shen, C.-C., Yuan, C.-Z., Jiang, Y.-F., ... Xu, A.-W. Ultrasmall Ni nanoparticles embedded in Zr-based MOFs provide high selectivity for CO₂ hydrogenation to methane at low temperatures. *Catalysis Science & Technology*, 8(12), 3160–3165, 2018.
- [26] Molavi, H., Eskandari, A., Shojaei, A., & Mousavi, S. A. Enhancing CO₂/N₂ adsorption selectivity via post-synthetic modification of NH₂-UiO-66(Zr). *Microporous and Mesoporous Materials*, 257, 193–201, 2018.
- [27] Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., & Lillerud, K. P. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society*, 130(42), 13850–13851, 2008.
- [28] Cliffe, M. J., Wan, W., Zou, X., Chater, P. A., Kleppe, A. K., Tucker, M. G., ... Goodwin, A.

- L. Correlated defect nanoregions in a metal–organic framework. *Nature Communications*, 5(1), 4176, 2014.
- [29] Ploskonka, A. M., Marzen, S. E., & DeCoste, J. B. Facile Synthesis and Direct Activation of Zirconium Based Metal–Organic Frameworks from Acetone. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(6), 1478–1484, 2017.
- [30] Biswas, S., Zhang, J., Li, Z., Liu, Y. Y., Grzywa, M., Sun, L., ... Van Der Voort, P. Enhanced selectivity of CO₂ over CH₄ in sulphonate-, carboxylate- and iodo-functionalized UiO-66 frameworks. *Dalton Transactions*, 42(13), 4730–4737, 2013.
- [31] Zhao, Z. W., Zhou, X., Liu, Y. N., Shen, C. C., Yuan, C. Z., Jiang, Y. F., ... Xu, A. W. Ultrasmall Ni nanoparticles embedded in Zr-based MOFs provide high selectivity for CO₂ hydrogenation to methane at low temperatures. *Catalysis Science and Technology*, 8(12), 3160–3165, 2018.
- [32] Kazemi, S., & Safarifard, V. Carbon dioxide capture in MOFs: The effect of ligand functionalization. *Polyhedron*, 2018.
- [33] Wu, S., Ge, Y., Wang, Y., Chen, X., Li, F., Xuan, H., & Li, X. Adsorption of Cr(VI) on nano UiO-66-NH₂ MOFs in water. *Environmental Technology*, 39(15), 1937–1948, 2018.
- [34] Shen, J., Liu, G., Huang, K., Li, Q., Guan, K., Li, Y., & Jin, W. UiO-66-polyether block amide mixed matrix membranes for CO₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 513, 155–165, 2016.
- [35] Niemantsverdriet, J. W. *Spectroscopy in Catalysis*, 2007. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [36] De, M. Catalyst, science and technology, 2014. Recuperado 9 de marzo de 2019, a partir de <https://nptel.ac.in/courses/103103026/pdf/mod1.pdf>
- [37] Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319, 1938.
- [38] Luu, C. L., Van Nguyen, T. T., Nguyen, T., & Hoang, T. C. Synthesis, characterization and adsorption ability of UiO-66-NH₂. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2015.
- [39] Abid, H. R., Shang, J., Ang, H. M., & Wang, S. Amino-functionalized Zr-MOF nanoparticles for adsorption of CO₂ and CH₄. *International Journal of Smart and Nano Materials*, 4(1), 72–82, 2013.
- [40] Ma, D., Han, G., Peh, S. B., & Chen, S. B. Water-Stable Metal-Organic Framework UiO-66 for Performance Enhancement of Forward Osmosis Membranes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2017.
- [41] Golpour, M., & Pakizeh, M. Preparation and characterization of new PA-MOF/PPSU-GO membrane for the separation of KHI from water. *Chemical Engineering Journal*, 345, 221–232, 2018.
- [42] Shen, L., Liang, S., Wu, W., Liang, R., & Wu, L. Multifunctional NH₂-mediated zirconium metal-organic framework as an efficient visible-light-driven photocatalyst for selective oxidation of alcohols and reduction of aqueous Cr(vi). *Dalton Transactions*, 2013.

- [43] Chakarova, K., Strauss, I., Mihaylov, M., Drenchev, N., & Hadjiivanov, K. Evolution of acid and basic sites in UiO-66 and UiO-66-NH₂ metal-organic frameworks: FTIR study by probe molecules. *Microporous and Mesoporous Materials*, 281, 110–122, 2019.
- [44] Rada, Z. H., Abid, H. R., Sun, H., Shang, J., Li, J., He, Y., ... Wang, S. Effects of -NO₂ and -NH₂ functional groups in mixed-linker Zr-based MOFs on gas adsorption of CO₂ and CH₄. *Progress in Natural Science: Materials International*, 28(2), 160–167, 2018.
- [45] Rahdar, Abbas & , M. Aliahmad & , Y. A. NiO Nanoparticles: Synthesis and Characterization. *Journal of nanostructures*, 5(2), 145–151, 2015.
- [46] Schaate, A., Roy, P., Godt, A., Lippke, J., Waltz, F., Wiebcke, M., & Behrens, P. Modulated synthesis of Zr-based metal-organic frameworks: From nano to single crystals. *Chemistry - A European Journal*, 17(24), 6643–6651, 2011.
- [47] Diring, S., Furukawa, S., Takashima, Y., Tsuruoka, T., & Kitagawa, S. Controlled multiscale synthesis of porous coordination polymer in nano/micro regimes. *Chemistry of Materials*, 22(16), 4531–4538, 2010.
- [48] Huang, A., Wan, L., & Caro, J. Microwave-assisted synthesis of well-shaped UiO-66-NH₂ with high CO₂ adsorption capacity. *Materials Research Bulletin*, 98(October 2017), 308–313, 2018.
- [49] Shearer, G. C., Chavan, S., Bordiga, S., Svelle, S., Olsbye, U., & Lillerud, K. P. Defect Engineering: Tuning the Porosity and Composition of the Metal-Organic Framework UiO-66 via Modulated Synthesis. *Chemistry of Materials*, 2016.
- [50] Wißmann, G., Schaate, A., Lilienthal, S., Bremer, I., Schneider, A. M., & Behrens, P. Modulated synthesis of Zr-fumarate MOF. *Microporous and Mesoporous Materials*, 152, 64–70, 2012.
- [51] Sheena, P. A., Priyanka, K. P., Sabu, N. A., Sabu, B., & Varghese, T. Effect of Calcination Temperature on the Structural and Optical Properties. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2014.
- [52] Jiang, H., Gao, Q., Wang, S., Chen, Y., & Zhang, M. The synergistic effect of Pd NPs and UiO-66 for enhanced activity of carbon dioxide methanation. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019.
- [53] Gao, J., Guo, J., Liang, D., Hou, Z., Fei, J., & Zheng, X. Production of syngas via autothermal reforming of methane in a fluidized-bed reactor over the combined CeO₂-ZrO₂/SiO₂ supported Ni catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008.
- [54] Kim, J., Kim, S. N., Jang, H. G., Seo, G., & Ahn, W. S. CO₂ cycloaddition of styrene oxide over MOF catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2013.
- [55] Jia, X., Zhang, X., Rui, N., Hu, X., & Liu, C. Structural effect of Ni/ZrO₂ catalyst on CO₂ methanation with enhanced activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 244, 159–169, 2019.
- [56] Tan, J., Wang, J., Zhang, Z., Ma, Z., Wang, L., & Liu, Y. Highly dispersed and stable Ni nanoparticles confined by MgO on ZrO₂ for CO₂ methanation. *Applied Surface Science*, 481, 1538–1548, 2019.

- [57] Aziz, M. A. A., Jalil, A. A., Triwahyono, S., & Ahmad, A. CO₂ methanation over heterogeneous catalysts: Recent progress and future prospects. *Green Chemistry*, 17(5), 2647–2663, 2015.
- [58] B.Gersten. Solvothermal Synthesis of Nanoparticles. *Chem.Soc.*, 2006.
- [59] Deraz, N. M. The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. precipitation and impregnation methods. *Journal of Industrial and Environmental Chemistry*, 2018.