



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

**EFFECTO DE TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS SOBRE LA ACTIVIDAD DE  
CATALIZADORES METÁLICOS BASADOS EN COMPUESTOS METAL -  
ORGÁNICOS DURANTE LA HIDROGENACIÓN DE CO<sub>2</sub>**

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

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

MARTÍN ALEJANDRO ASENJO MUÑOZ

PROFESOR GUÍA:  
FRANCISCO GRACIA CAROCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
MONICA SOLER JAUMA  
RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ  
JUDIT LISONI REYES

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por:  
ANID PROYECTO ANILLO ACT 210059

SANTIAGO DE CHILE  
2024

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR  
AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA, MENCIÓN QUÍMICA Y MEMORIA PARA  
OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICA  
POR: MARTÍN ALEJANDRO ASENJO MUÑOZ  
FECHA: 2024  
PROF. GUÍA: FRANCISCO GRACIA CAROCA

## **EFFECTO DE TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS SOBRE LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES METÁLICOS BASADOS EN COMPUESTOS METAL - ORGÁNICOS DURANTE LA HIDROGENACIÓN DE CO<sub>2</sub>**

En los últimos años se ha generado una conciencia sobre la contaminación al medio ambiente y la generación de mecanismos de mitigación para reducir la cantidad de agentes contaminantes, como lo es por ejemplo, el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y transformarlo en productos energéticamente interesantes, como lo es el metano (CH<sub>4</sub>). De acuerdo a esto, el objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de tratamientos térmicos sobre catalizadores bimetálicos de níquel (Ni) y rodio (Rh) soportados sobre redes metal orgánicas para analizar su actividad y selectividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>.

El trabajo consistió en la síntesis de los soportes basados en circonio (Zr), UiO66 y UiO67 vía reacción solvotermal. Luego, se realizó la impregnación de los metales Ni y Rh al soporte mediante impregnación doble solvente y conformación de los compósitos xNiO/UiO66 con variaciones de carga metálica 5 %, 10 % y 15 % de Ni y solo una carga de 0.5 % Rh. Posteriormente, se realizaron los tratamientos térmicos a las temperaturas: 300 °C, 350 °C, 400 °C y 450 °C. Finalmente, se estudió la actividad catalítica de los catalizadores para la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>.

La aplicación de tratamientos térmicos sobre los catalizadores promueve un cambio en la estructura del soporte. La disposición cristalina varía desde una fase UiO66 cúbica a una fase ZrO<sub>2</sub> tetragonal. Adicionalmente, varían las propiedades texturales de área superficial y porosidad. La temperatura de cambio en la estructura se relaciona con la carga metálica de Ni en el catalizador, el cual actúa como agente promotor en la formación de la fase tetragonal de ZrO<sub>2</sub>.

En el rango de temperatura de reacción comprendido entre 275 °C y 350 °C, el catalizador 10Ni/UiO66(350) alcanza una conversión máxima de 25 % y una selectividad del 100 %. Para el rango de temperatura entre 350 °C y 400 °C, el catalizador 15Ni/UiO66(450) alcanza una conversión máxima de 66 % y selectividad 90 %, siendo el catalizador con mejor rendimiento catalítico.

El catalizador con 15Ni/UiO66(450), alcanzó una mayor actividad y selectividad al ser comparado bajo las mismas condiciones con los soportes UiO67 y ZrO<sub>2</sub> comercial.

*Solo imagina lo precioso  
que puede ser arriesgarse  
y que todo salga bien*

***Mario Benedetti***

# Agradecimientos

A mi profesor guía, Dr. Francisco Gracia, por su apoyo y motivación entregada durante todo este largo proceso. Gracias por la confianza, paciencia y oportunidades de crecimiento personal y académico, oportunidades que definitivamente se dan una vez en la vida.

A los miembros de la comisión evaluadora, Dr. Rodrigo Espinoza, Dra. Mónica Soler y Dra. Judit Lisoni, por sus palabras llenas de conocimiento y sabiduría, tanto en el hacer como en el saber.

A mi querido LABCATEN, Gabriel y Nacaroha, por ser quiénes vieron de cerca las penas y glorias en la realización de este trabajo, hubiese sido mucho más difícil sin ustedes. Mención especial a Dra. Adriana Blanco, quién siempre ha sido luz en el camino, por motivarme y alentarme cuando no se veía final, por creer en mi trabajo y por eternas conversaciones académicas, que sin duda me hicieron crecer como estudiante e investigador.

Al Laboratorio de Materiales Innovadores para la Energía y el Medio Ambiente de la Universidad de Sassari y la Unidad de Microscopía electrónica de la Universidad Austral de Chile, por la entrega de conocimientos desinteresada y por el tremendo valor humano que existe en ellos.

A Juan Carlos, Alan, Marcos, Andrés, Gloria, Celinda, Juanito, Sra. Ema y las personas que habitan esta universidad, por siempre una palabra de aliento o una simple sonrisa al caminar por los pasillos.

A mi familia, a quienes les debo lo que soy y lo que seré. A mis padres, quienes no se conformaron con el enorme regalo de la vida, sino que han alentado cada una de mis decisiones, una de ellas entrar a esta facultad. A mis hermanos, por ser compañeros de vida y consejeros, por escuchar y vivir conmigo las maravillas que ha significado cerrar esta etapa, por su compañía silenciosamente preocupada. A mis abuelos, por su oración y pensamiento constante, sobre todo, por comprender. Sepan, que veo el amor del Padre en su mirada. A mis tíos y tías, primos y primas, por siempre estar y nunca olvidar.

A la Toñita, por las alegrías que trajo consigo y por su compañía poderosamente motivante.

A Constanza Espinoza, Javier Ramirez, Rodrigo Mendez y Mauricio Garrido, a mi grupo que sigue desde el colegio y los que me regaló la universidad. Tal vez sin quererlo, han sido parte importante de la motivación para llegar hasta aquí. He tenido la gracia de tenerlos conmigo y pude disfrutar con ustedes, lo que sin duda han sido los mejores años de mi vida.



# Tabla de Contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Motivación . . . . .	1
1.2. Antecedentes . . . . .	2
1.3. Hipótesis y objetivos . . . . .	8
1.3.1. Hipótesis . . . . .	8
1.3.2. Objetivos generales . . . . .	8
1.3.3. Objetivos Específicos . . . . .	8
<b>2. Materiales y Métodos</b>	<b>9</b>
2.1. Reactivos y materiales . . . . .	9
2.2. Métodos . . . . .	10
2.2.1. Síntesis de los soportes UiO66 y UiO67 . . . . .	10
2.2.1.1. Síntesis del soporte UiO66 . . . . .	10
2.2.1.2. Síntesis del soporte UiO67 . . . . .	10
2.2.2. Post - síntesis de los soportes UiO66 y UiO67 . . . . .	11
2.2.2.1. Intercambio de solvente . . . . .	12
2.2.2.2. Activación . . . . .	12
2.2.2.3. Tratamiento térmico . . . . .	12
2.2.3. Síntesis de los catalizadores xNi/UiO66(T), 15Ni/UiO67(450) y 15Ni0,5Rh/ZrO <sub>2</sub> (450) . . . . .	12
2.2.3.1. Síntesis de los materiales xNiCl <sub>2</sub> /UiO66 . . . . .	13
2.2.3.2. Síntesis de los materiales xNiCl <sub>2</sub> 0,5Rh/UiO66 . . . . .	13
2.2.3.3. Síntesis de los materiales xNiO0,5Rh/UiO66 . . . . .	14
2.2.3.4. Síntesis xNiO0,5Rh/UiO66 tratados térmicamente . . . . .	14
2.2.3.5. Síntesis de catalizadores xNi/UiO66(T) . . . . .	14
2.2.4. Caracterización . . . . .	15
2.2.4.1. Difracción de rayos X (DRX) . . . . .	15
2.2.4.2. Fisisorción de gases (BET) . . . . .	16
2.2.4.3. Análisis termogravimétrico (TGA) . . . . .	16
2.2.4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	17
2.2.4.5. Reducción a temperatura programada (TPR) . . . . .	17
2.2.5. Reacción de hidrogenación de CO <sub>2</sub> . . . . .	18
<b>3. Caracterización</b>	<b>19</b>
3.1. Soporte UiO66 . . . . .	19
3.2. Soporte UiO67 . . . . .	23
3.3. Discusión . . . . .	26

3.4. Conclusión . . . . .	27
<b>4. Efecto de tratamiento térmico</b>	<b>28</b>
4.1. Tratamientos térmicos . . . . .	28
4.2. Resultados . . . . .	28
4.2.1. Soporte . . . . .	28
4.3. Catalizadores xNiO/UiO66 . . . . .	32
4.3.1. 5NiO/UiO66 . . . . .	32
4.3.2. 10NiO/UiO66 . . . . .	35
4.3.3. 15NiO/UiO66 . . . . .	38
4.4. Discusión . . . . .	40
4.5. Conclusión . . . . .	43
<b>5. Estudio catalítico</b>	<b>45</b>
5.1. Configuración de la unidad de reacción . . . . .	45
5.2. Resultados . . . . .	47
5.2.1. Reducción térmica . . . . .	47
5.2.2. Resultados catalíticos . . . . .	48
5.2.2.1. Evaluación catalítica respecto a la temperatura de tratamiento	49
5.2.2.2. Evaluación catalítica respecto a la carga de metal . . . . .	52
5.2.2.3. Evaluación catalítica comparada con otros soportes . . . . .	55
5.3. Discusión . . . . .	55
5.3.1. Sobre el efecto de la temperatura . . . . .	56
5.3.2. Sobre el efecto de la carga metálica . . . . .	58
5.3.3. Sobre el efecto del soporte . . . . .	59
5.4. Conclusión . . . . .	59
<b>6. Conclusiones</b>	<b>61</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>63</b>
<b>Anexos</b>	<b>69</b>
A. Cálculos realizados . . . . .	69
A.1. Balance de masa termogravimetría . . . . .	69
A.1.1. UiO66 . . . . .	69
A.1.2. UiO67 . . . . .	70
A.2. Aplicación del tratamiento térmico . . . . .	70
A.3. Cálculo para la preparación de catalizadores . . . . .	71
A.3.1. Cálculo de Ni para los catalizadores . . . . .	71
A.3.2. Cálculo de Rh para los catalizadores . . . . .	71

# Índice de Tablas

2.1.	Resumen con información de nombre y temperatura de calentamiento para el MOF UiO66 y MOF UiO67. . . . .	11
2.2.	Resumen con información de nombre y temperatura de tratamiento para el MOF UiO66 . . . . .	12
2.3.	Resumen con información de nombre, carga metálica y soportes utilizados de los catalizadores sintetizados. . . . .	15
3.1.	Datos fisorción de gases del MOF UiO66. . . . .	21
3.2.	Datos fisorción de gases del MOF UiO67. . . . .	25
4.1.	Datos de FWHM e intensidad para los dos picos principales de los soportes tratados térmicamente . . . . .	29
4.2.	Datos fisorción de gases del MOF UiO66 tratados térmicamente a distintas temperaturas . . . . .	32
4.3.	Datos fisorción de N <sub>2</sub> para los materiales con 5 % de Ni. . . . .	34
4.4.	Datos fisorción de N <sub>2</sub> para los materiales con 10 % de Ni. . . . .	37
4.5.	Datos fisorción de gases para los catalizadores 15NiO/UiO66(300), 15NiO/UiO66(350), 15NiO/UiO66(400) y 15NiO/UiO66(450). . . . .	39
A.1.	Datos de pérdida de masa para soporte UiO66 . . . . .	70

# Índice de Ilustraciones

1.1.	Emisiones de CO <sub>2</sub> debido al alza de población [3]. . . . .	1
1.2.	Conversión catalítica de CO <sub>2</sub> en productos químicos mediante hidrogenación [8].	2
1.3.	Esquema de compuestos MOF más comunes. A) Basados en Zr B) Basados en Fe C) Basados en Zn [34]. . . . .	5
1.4.	Representación gráfica de la serie UiO. a) UiO66, b) UiO67, c) UiO68 [44]. . .	7
2.1.	Diagrama de síntesis del soporte UiO66. . . . .	10
2.2.	Diagrama de síntesis del soporte UiO67. . . . .	11
2.3.	Representación gráfica del método de doble solvente en la impregnación de Ni.	13
2.4.	Representación gráfica del método de doble solvente en la impregnación de Rh.	14
3.1.	Análisis Rietveld del MOF UiO66. . . . .	20
3.2.	Isoterma-N <sub>2</sub> del MOF UiO66. En rosado la curva de adsorción y en blanco la curva de desorción. . . . .	21
3.3.	Análisis termogravimétrico del MOF UiO66. . . . .	22
3.4.	Esquema de clúster metálico y ligando en la formación del MOF UiO66 [58]. .	22
3.5.	Imágen SEM del MOF UiO66. . . . .	23
3.6.	Análisis Rietveld del MOF UiO67. . . . .	23
3.7.	Isoterma-N <sub>2</sub> del MOF UiO67. En rosado la zona de adsorción y en blanco la zona de desorción. . . . .	24
3.8.	Análisis termogravimétrico del MOF UiO67. . . . .	25
3.9.	Ligandos orgánicos utilizados en la síntesis de los MOFs: A) UiO66; B) UiO67 [56]. . . . .	26
4.1.	Patrón de difracción de los materiales 66(140) (rosado), 66(300) (negro), 66(350) (rojo), 66(400) (verde), 66(450) (azul) y 66(500) (morado), para los valores : A) 2θ = 2° hasta 80°; B) 2θ = 25° hasta 35°. . . . .	29
4.2.	Patrón de difracción del MOF UiO66 tratado a: 300 °C (rojo) y 500 °C (azul)	30
4.3.	Isotermas de N <sub>2</sub> de los materiales: 66(140) (rosado); 66(300) (negro); 66(350) (rojo); 66(400) (verde); 66(450) (azul) y 66(500) (morado). . . . .	31
4.4.	Difractogramas de los catalizadores 5NiO/UiO66(350) (rojo) y 5NiO/UiO66(450) (azul). . . . .	33
4.5.	Isotermas de N <sub>2</sub> de los materiales y B) Distribución del tamaño de poro de los materiales 5NiO/UiO66(350) (rojo) y 5NiO/UiO66(450) (azul). . . . .	33
4.6.	Imágenes SEM de los materiales: A) 5NiO/UiO66(350); B) 5NiO/UiO66(450).	34
4.7.	Difractogramas de los catalizadores 10NiO/UiO66(300) (negro), 10NiO/UiO66(350) (Rojo), 10NiO/UiO66(400) (verde) y 10NiO/UiO66(450) (azul). . . . .	35
4.8.	A) Isotermas de N <sub>2</sub> de los catalizadores y B) Distribución del tamaño de poro para los catalizadores 10NiO/UiO66(300) (negro), 10NiO/UiO66(350) (Rojo), 10NiO/UiO66(400) (verde) y 10NiO/UiO66(450) (azul). . . . .	36

4.9.	Imágenes SEM de los materiales A) 10NiO/UiO66(300), B) 10NiO/UiO66(350), C) 10NiO/UiO66(400) y D) 10NiO/UiO66(450). . . . .	37
4.10.	Difractogramas de los materiales 15NiO/UiO66(300) (negro), 15NiO/UiO66(350) (Rojo), 15NiO/UiO66(400) (verde) y 15NiO/UiO66(450) (azul). . . . .	38
4.11.	A) Isotermas de N <sub>2</sub> de los catalizadores y B) Distribución del tamaño de poro para los catalizadores 15NiO/UiO66(300) (negro), 15NiO/UiO66(350) (Rojo), 15NiO/UiO66(400) (verde) y 15NiO/UiO66(450) (azul). . . . .	39
4.12.	Imágenes SEM de los catalizadores: A) 15NiO/UiO66(350); B) 15NiO/UiO66(450). . . . .	40
4.13.	Difractogramas de los materiales: A) 5NiO/UiO66(350) (negro), 10NiO/UiO66(350) (rojo) y 15NiO/UiO66(350) (azul); B) 5NiO/UiO66(450) (negro), 10NiO/UiO66(450) (rojo) y 15NiO/UiO66(450) (azul) . . . . .	42
5.1.	Esquema de la configuración del reactor de lecho empacado . . . . .	45
5.2.	Unidad de reacción, Laboratorio de Catálisis y Energía, Universidad de Chile. . . . .	46
5.3.	Perfil de consumo de hidrogeno en reducción a temperatura programada para los catalizadores: 10Ni/UiO66(300) (negro); 15Ni/67(450) (azul); y 15NiZrO <sub>2</sub> (450) (rojo). . . . .	48
5.4.	Actividad catalítica para los catalizadores 0,5 % de Rh, a las temperaturas de reacción: A) 275 °C - 350 °C; B) 350 °C - 450 °C . . . . .	49
5.5.	Actividad catalítica para los catalizadores 5 % de Ni, a las temperaturas de reacción: A) 275 °C - 350 °C; B) 350 °C - 400 °C . . . . .	50
5.6.	Actividad catalítica de los catalizadores 10 % de Ni, a la temperatura de reacción: A) 275 °C - 350 °C; B) 350 °C - 450 °C . . . . .	51
5.7.	Actividad catalítica para los catalizadores 15 % de Ni, a la temperatura de reacción: A) 275 °C - 350 °C; B) 350 °C - 450 °C . . . . .	52
5.8.	Actividad catalítica para los catalizadores tratados térmicamente respecto a la carga Ni: A) 300 °C; B) 350 °C; C) 400 °C; D) 450 °C . . . . .	53
5.9.	Actividad catalítica para los catalizadores 15 % de Ni de ZrO <sub>2</sub> tratados térmicamente hasta 450 °C . . . . .	55

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Motivación

La creciente demanda energética asociada a la urbanización y el crecimiento de la población mundial, ha decantado en un aumento en el consumo de combustibles fósiles como lo son: carbón, petróleo y gas natural [1]. El elevado consumo de este tipo de combustibles ha generado un considerable aumento de la concentración de gases de efecto invernadero, siendo un caso crítico el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), como se muestra en la figura 1.1. Parte de estas emisiones son consumidas por agentes naturales, pero una gran parte son retenidas en la atmósfera, los cuales al ser transferidos a masas de agua, generan acidificación de océanos, daño a los ecosistemas, entre otros efectos [2].

El aumento de la concentración de  $\text{CO}_2$  ambiental corresponde al principal responsable del aumento en la temperatura del planeta, las cuales han variado desde  $0,08$   $^{\circ}\text{C}/\text{década}$  a un  $0,18$   $^{\circ}\text{C}/\text{década}$  en los últimos 40 años [3]. De acuerdo a la predicción del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, el calentamiento global aumentará a un  $1,5$   $^{\circ}\text{C}/\text{década}$  entre el 2030 y el 2052, siendo un aumento de aproximadamente un 700 % [3].

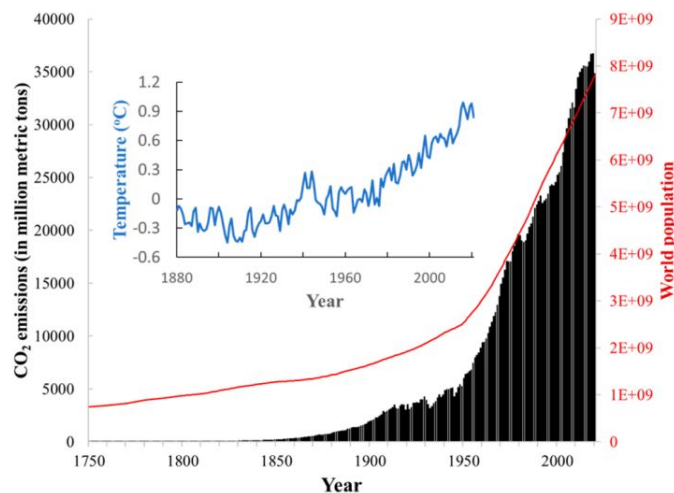


Figura 1.1: Emisiones de  $\text{CO}_2$  debido al alza de población [3].

Dadas las circunstancias actuales a nivel de contaminación, se ha incrementado la cantidad de investigación orientada a la reducción de las emisiones y la disminución de la concentración de  $\text{CO}_2$  atmosférico. Las investigaciones se centran en la búsqueda de métodos preventivos y remediales por parte de la comunidad científica e industrial [2]. Para reducir las emisiones, se propone un cambio en la matriz energética de las naciones, orientándose hacia las energías renovables, las cuales son más amigables con el medio ambiente [4]. En el caso particular del  $\text{CO}_2$  atmosférico, la búsqueda se ha centrado en encontrar metodologías que sean capaces de capturar el material desde la atmósfera [5][6], proceso conocido como captura directa del aire (o DAC de sus siglas en inglés) [11].

Se pueden seguir dos líneas de procesamiento con el  $\text{CO}_2$  capturado: por un lado, el almacenamiento subterráneo, con el fin de alejar el gas de la atmósfera y así reducir su concentración (tecnología conocida como captura de  $\text{CO}_2$  y almacenamiento o CCS); y por otro lado, el  $\text{CO}_2$  se utiliza como fuente de carbono, para la producción de sustancias geológicas, biológicas o químicamente energéticas (tecnología conocida como captura de  $\text{CO}_2$  y utilización o CCU) [3], para su posterior uso en distintas áreas del que hacer humano.

El presente trabajo se enfoca en el estudio de una tecnología CCU, considerando materiales que permitan la valorización de  $\text{CO}_2$  hacia metano ( $\text{CH}_4$ ). A continuación, se presentan los antecedentes bibliográficos sobre las reacciones en la valorización de  $\text{CO}_2$  y las características de los materiales existentes que permiten esta conversión.

## 1.2. Antecedentes

Para lograr diseñar una tecnología del tipo CCU, es necesario conocer el enfoque para los distintos productos que es posible obtener a partir del  $\text{CO}_2$ . En la figura 1.2 se muestran los distintos compuestos que pueden ser obtenidos a partir de  $\text{CO}_2$  e hidrogeno ( $\text{H}_2$ ), mediante el desarrollo de diversos sistemas catalíticos. Un aspecto importante en la producción de estos sistemas es comprender cómo la naturaleza del producto varía, conforme varían los catalizadores.

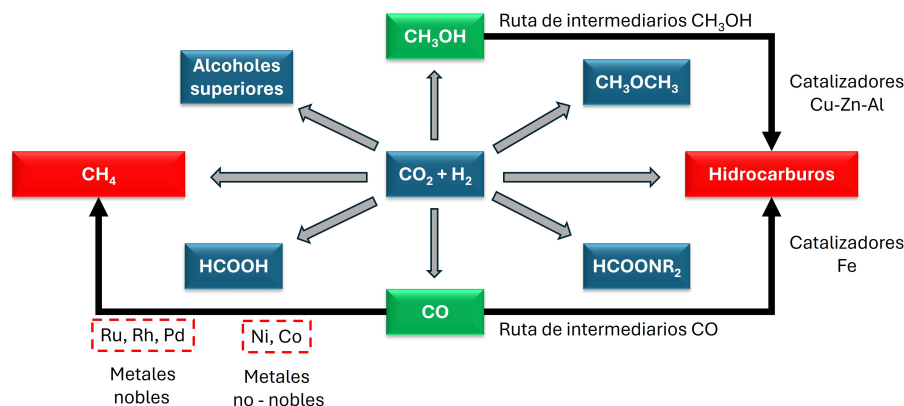
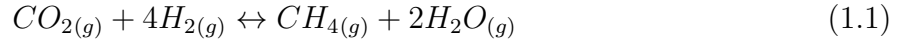


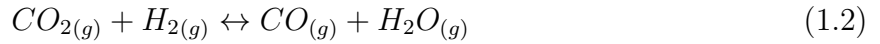
Figura 1.2: Conversión catalítica de  $\text{CO}_2$  en productos químicos mediante hidrogenación [8].

En el contexto de la reducción de emisiones de carbono y la obtención de sustancias ener-

géticas derivadas, es que se ha estudiado la reacción catalítica de Sabatier, nombre entregado por el primer investigador en reportar esta reacción [10]. En esta se tiene como reactivo principal el gas de  $\text{CO}_2$  para entregar como producto el  $\text{CH}_4$ . La estequiometría de la reacción viene dada por:



Por otra parte, la reacción anterior compite con la generación de CO, reacción conocida como *Reverse Water Gas Shift* (RWGS) la cual tiende a favorecerse a temperaturas por sobre los 350 °C [11]:



La reacción 1.1 es favorable a bajas temperaturas en presencia de un catalizador, teniendo características exotérmicas ( $\Delta H_{298K} = -165 \text{ kJ/mol}$ ) [8]. A diferencia de la reacción 1.1, la reacción RWGS es favorable a altas temperaturas, pero también con características exotérmicas ( $\Delta H_{298K} = -41 \text{ kJ/mol}$ ) [11].

El interés en la reacción 1.1 se debe a los beneficios energéticos del  $\text{CH}_4$  como combustible [9], los cuales son aprovechables en los segmentos industrial y social. Por ello, se han buscado múltiples alternativas para mejorar el proceso de producción de este gas a partir de  $\text{CO}_2$ , evitando subproductos indeseados, como por ejemplo, los originados según la reacción 1.2. Debido a las características cinéticas de ambas reacciones, es necesario avanzar en la investigación de catalizadores para la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  que ofrezcan una mayor selectividad al  $\text{CH}_4$ .

Para la conversión de  $\text{CO}_2$  es necesario considerar dos aspectos importantes: La energía requerida y la eficiencia de conversión. En presencia de energía térmica y el catalizador correcto, el  $\text{CO}_2$  puede ser convertido en distintos productos [12] como variados alcoholes e hidrocarburos.

En la actualidad, se han descrito distintos mecanismos de reacción para la metanación de  $\text{CO}_2$ , basados en la cuantificación de los productos intermediarios [13][14]. Estos estudios han permitido identificar dos pasos claves con importancia cinética: primero, la adsorción de  $\text{CO}_2$  desde la fase gaseosa hacia la superficie del catalizador [15]; y segundo, la activación del  $\text{H}_2$  mediante su disociación en la superficie [15].

Considerando el uso de un catalizador, la reacción 1.1 ocurre en etapas, las cuales ocurren en distintas zonas del material. Por un lado, el sitio activo, el cual está determinado por un metal noble o no noble (como se observa en la figura 1.2), el cual es dispersado sobre la superficie. Por otro lado, el soporte, el cual entrega la superficie sobre la cual se deposita el sitio activo, así como también sobre la cual se adsorben los reactivos.

La naturaleza y tipo del metal escogido como sitio activo, define en muchos ámbitos la actividad del catalizador. Algunos de los elementos utilizados son: Ru, Rh, Ni, Fe, Co, Pt, Ir, Mo, entre otros, siendo los dos primeros los con mejores resultados de actividad catalítica [16], según el orden:  $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Pd} > \text{Pt}, \text{Ir}$  [22]. Dentro de este grupo de metales, el Ni ha mostrado un buen rendimiento catalítico en la reacción de metanación de  $\text{CO}_2$  [16],



lo cuál lo hace un material interesante para suplir metales nobles, debido a su abundancia en la tierra y su bajo costo [16].

Se ha propuesto la combinación de los distintos elementos metálicos y analizar la sinergia que pueda existir entre ellos para aprovechar las distintas propiedades que entrega cada elemento. Para conseguir actividad catalítica buscada, el metal (de transición o noble) deben presentarse en estado de oxidación "0", siendo este el estado activo que genera la activación de  $H_2$  [17]. Para conseguir este objetivo, los materiales son dispuestos en una etapa previa denominada "etapa de reducción" en la cual, mediante temperatura y atmósfera de  $H_2$  (para la reducción térmica) o frente a un agente reductor (para la reducción química), se logra el estado elemental.

En el caso del Ni, se ha observado que la reducción térmica se consigue a una temperatura de reducción (dependiendo del tamaño de las partículas), en torno a los 350 °C [18]. Con el fin de disminuir esta temperatura, se agrega metales con una temperatura de reducción bajo los 200 °C, los cuales asisten la etapa de reducción.

El término "Spillover" fue acuñado en 1969 por Boundart y colaboradores [19] y hace referencia a la migración de átomos de  $H_2$  desde las partículas metálicas hacia la superficie del catalizador, siendo un movimiento que ocurre desde zonas con alta concentración de  $H_2$  hacia zonas de baja concentración [20].

En el año 2015, D. Panayotov y sus colaboradores estudiaron el efecto de la disociación de  $H_2$  vía spillover y su aplicación tanto en catálisis heterogénea como en almacenamiento de  $H_2$ , mediante la impregnación del metal Rh sobre  $TiO_2$ . En este estudio, los autores proponen que la adsorción de  $H_2$  se realiza en los sitios del metal (Rh) mediante la disociación de esta molécula, seguido de una migración hacia la superficie del soporte mediante una interacción del  $H_2$  con los aniones de oxígeno en la superficie. En otro trabajo, el año 2021, P. C. Kang y colaboradores [21] estudiaron la captura de  $H_2$  sobre partículas del MOF ((Metallic Organic Frameworks)) UiO66- $NH_2$  impregnado con nanopartículas de Pt. Mediante spillover, promovieron la captura y dispersión de  $H_2$  sobre la superficie del material, consiguiendo una adsorción de  $H_2$  cercana al 1 % en peso en condiciones de 25 °C y 22500 mmHg.

Distintos materiales han sido estudiados con el fin de analizar su factibilidad como soportes en materiales catalíticos, tales como los materiales del tipo óxido metálicos ( $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ ) [22][23], redes de carbón [24] y zeolitas [25]. Todos estos materiales se caracterizan por una considerable área superficial, la cuál varía entre 100 y 200  $m^2/g$ , alta cristalinidad y alta estabilidad térmica [26][27][28].

Si bien existen importantes avances desde el ámbito de la catálisis para la producción de derivados del  $CO_2$  con valor comercial, aún existen dificultades asociadas a la reacción (principalmente referidas a las condiciones de operación), como también a la estabilidad -reciclabilidad de los catalizadores sintetizados. Con respecto a la estabilidad térmica y su efecto dispersivo, encontramos la formación de "hot spots" o puntos calientes en el interior del lecho catalítico, lo cual acelera, en dichos puntos, la formación de productos indeseados como lo es el CO [30]. Por otro lado, la matriz del catalizador debe ser capaz de trabajar en varios ciclos de reacción, así como también en un funcionamiento continuo. Para lograr lo

anterior, se deben proponer materiales que permitan síntesis de un lecho con estabilidad térmica y química, que mantengan sus propiedades catalíticas en el tiempo, evitando fenómenos de sinterizado en la estructura o envenenamiento en los sitios metálicos del catalizador [30]. Ambos fenómenos afectan el correcto funcionamiento del material catalítico durante largos períodos de trabajo.

En el contexto del desarrollo de catalizadores que permitan abordar la problemática actual de los contaminantes atmosféricos, ha crecido el interés en materiales con características tales como: alta área superficial, alto volumen de poro y estabilidad térmica, entre otras. Algunos de estos materiales corresponden a los MOFs, los cuales se caracterizan por ser redes con alta área superficial, distribución de poro en el rango microporoso y la formación de estructuras cristalinas [31]. Este tipo de materiales poseen una estructura de redes, formadas por el enlace de un metal de transición con un ligando orgánico [32]. Dependiendo del metal de transición o el ligando, se pueden obtener distintos tipos de MOFs, algunos de cuales se muestran en la figura 1.3. Gracias a sus propiedades y estructura, es que se han estudiado distintas aplicaciones, tales como la adsorción o separación de gases, transporte de drogas, sensores, tratamiento de aguas y catálisis [33].

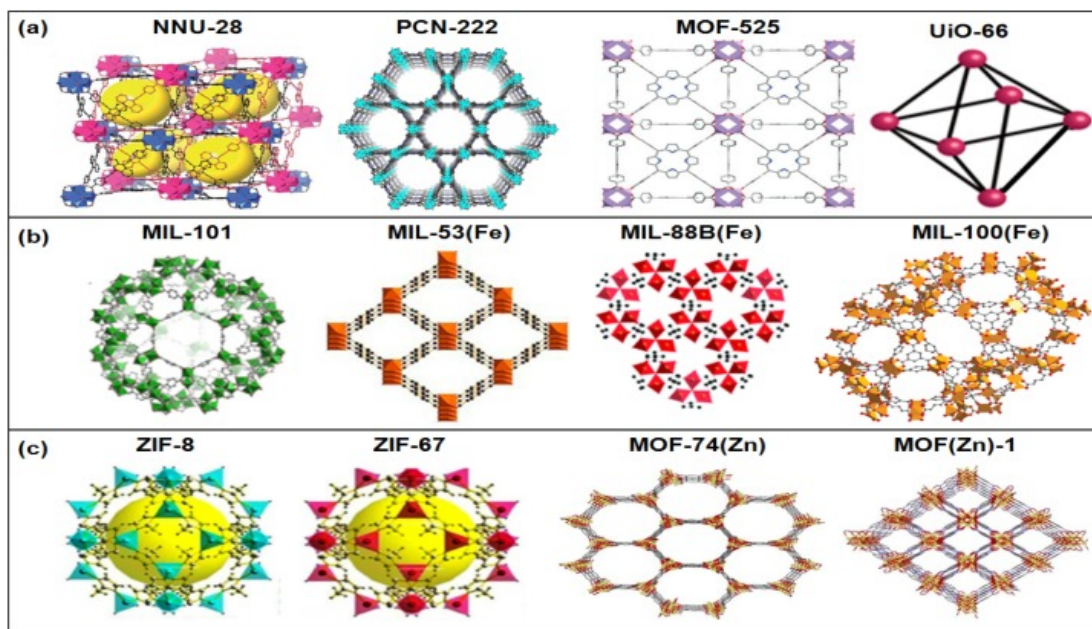


Figura 1.3: Esquema de compuestos MOF más comunes. A) Basados en Zr B) Basados en Fe C) Basados en Zn [34].

La versatilidad de los MOFs ha permitido su aplicación en distintas áreas, siendo un caso particular la catálisis. Por ejemplo, en el trabajo de Zou N. y colaboradores, estudiaron la estabilización de partículas de  $\text{Cu}^{+1}$ , para pruebas de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  en la obtención de alcoholes. El trabajo consistió en obtener partículas estables de  $\text{Cu}^{+1}$ , a partir de la síntesis de un MOF con centro metálico de  $\text{Cu}^{+2}$ , como lo es el HKUST-1. La importancia del MOF para este trabajo, está en la estabilidad térmica que entrega al catalizador. Mediante técnicas reductivas, se logró que el 79% de  $\text{Cu}^{+2}$  se redujera a  $\text{Cu}^{+1}$  [35]. Por otra parte, el año 2016 Hu S. y colaboradores estudiaron MOFs hidrotérmicamente estables, para la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ , con catalizadores de Fe. Para lo anterior, se utilizaron los MOFs: ZIF - 8 de área

superficial de aproximadamente  $1900 \text{ m}^2/\text{g}$ , morfología tipo romboide y con una variación en el tamaño de partícula entre  $150 \text{ nm}$  a  $200 \text{ nm}$ ; y el MOF MIL - 53 con área superficial de aproximadamente  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ , variando la morfología y tamaño. Mediante una etapa previa de calcinación, usaron las estructuras de los MOFs como precursores para formar redes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , las cuales obtuvieron valores cercanos a  $25 \%$  de conversión. Estos resultados fueron comparados con catalizadores clásicos de alúmina ( $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ), los cuales alcanzan valores cercanos al  $19 \%$  [36]. En otro trabajo, Murthy P. y colaboradores [37], diseñaron catalizadores de MAF-6 dopados con Ni (con cargas entre  $1 \%$  al  $4 \%$ ), los cuales posteriormente fueron calcinados para obtener una red porosa de C-N-Zr. En este caso, la red porosa le proporciona estabilidad y una alta dispersión al Ni en la superficie del catalizador. Esto se corroboró con una conversión del  $45 \%$  a temperaturas superiores a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  para la formación de CO. También, se han utilizados los MOFs con el fin de encapsular sitios activos catalíticos. Se diseñó un catalizador Ni-MOF-74 como estructura inicial de Ni-C, para posteriormente realizar una calcinación e impregnación de  $\text{Fe}^{+3}$ . Este protocolo permitió obtener una red Ni-C-Fe, lo que permite obtener estabilidad estructural a los sitios activos de Ni. Este catalizador fue utilizado en la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$ , consiguiendo conversiones cercanas al  $65 \%$  con una selectividad del  $90 \%$  para  $\text{CH}_4$  a  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  [38]. En otro estudio, Zurrer T. y colaboradores [39] diseñaron un catalizador NiMg-MOF-74 variando la proporción de carga másica de ambos materiales. Posteriormente fueron tratados a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  por  $12 \text{ h}$ , para conservar la estabilidad térmica del MOF. Este catalizador fue probado en la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  en el rango de temperaturas de  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , obteniéndose una conversión sobre el  $60 \%$  y una selectividad del  $85 \%$  a una temperatura de  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  [39].

Para la preparación del catalizador, es necesario evaluar la dispersión del metal sobre el soporte. Con el fin de lograr este efecto, Ping. D y colaboradores [40] utilizaron el MOF UiO66 como una plantilla para la síntesis de catalizadores de Ni soportados en  $\text{ZrO}_2$  en la reacción de metanación de CO. Mediante la impregnación húmeda del Ni y una posterior calcinación a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , se obtuvieron materiales catalíticamente activos. Mediante caracterización por fisisorción de gases y DRX, se observó que gracias a la calcinación se pierde la fase cristalina UiO66, para ser reemplazada por una red bifásica  $\text{ZrO}_2$  con estructura monoclinica y tetragonal, lo cual va acompañado de una disminución desde  $831 \text{ m}^2/\text{g}$  de área superficial inicial a  $98 \text{ m}^2/\text{g}$  de área superficial luego de la calcinación, lo que significa la pérdida del  $91 \%$  de la superficie del material. Un aspecto importante considerado en este trabajo, corresponde a los resultados de la impregnación. Mediante el procedimiento realizado, se logró formar nanocristales de Ni de cerca de  $10 \text{ nm}$  de tamaño, con una dispersión homogénea sobre la superficie del  $\text{ZrO}_2$ , lo cuál fue observado con microscopía electrónica de transmisión (TEM). Similar a lo anterior, Fukun Bi y colaboradores estudiaron el efecto de la carga de Pd sobre la estructura de  $\text{ZrO}_2$  derivada del MOF UiO66, en la reacción de oxidación de CO [41]. A diferencia del trabajo anterior, la formación del soporte se realizó anterior a la impregnación del metal. Mediante DRX se observó que debido a la pirólisis (a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) se logran fases monoclinicas y tetragonales de  $\text{ZrO}_2$  bien definidas. Por otro lado, en los difractogramas no se observan picos atribuibles al Pd, lo cual indicaría la gran dispersión de éste sobre la superficie del óxido en forma de nanopartículas [41]. Como complemento, mediante fisisorción de gases se determinó que a medida que se aumentaba la carga del metal (con cargas  $6,5 \%$ ,  $10 \%$  y  $14,5 \%$  en masa), disminuía el tamaño del poro, lo que permite concluir que una porción del metal se deposita en el interior de los poros del soporte. Catalíticamente, consiguieron valores de conversión del  $100 \%$  entre los  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  y los

220 °C para la oxidación de CO. Este resultado se debe en parte a la capacidad oxidativa del catalizador a bajas temperaturas, así como también las vacancias de oxígeno generadas, las cuales favorecen la adsorción de CO en la superficie del material. En otro trabajo, J. Wang y colaboradores [42] diseñaron una estructura MOF vía *one-pot* (Ni-MgO@mSiO<sub>2</sub><sup>MOF</sup>) como plantilla para la formación de catalizadores de Ni-MgO@SiO<sub>2</sub> para la reacción de reformado de CH<sub>4</sub> a partir de CO<sub>2</sub>. La formación del catalizador se realiza mediante la calcinación de la estructura MOF a 900 °C y su posterior reducción. Mediante análisis estructural y la confirmación de la formación del MOF, se obtiene un catalizador con una conversión del 75 % de CO<sub>2</sub> [42] y una resistencia a la formación de coque.

Dentro del gran conjunto de posibles MOFs, existe un grupo particular desarrollado por la Universidad de Oslo (conocido comúnmente como serie UiO), el cuál corresponde a un material tri-dimensional, poroso y con gran extensión superficial. La estructura consta de un cluster con un centro metálico de Zr<sup>+4</sup> y ligandos de ácido dicarboxílico. El primer MOF de esta serie corresponde a UiO66, el cuál presenta un clúster Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub> y un ligando orgánico 1,4 benceno ácido dicarboxílico. Debido a esta estructura, este MOF es considerado un candidato ideal para distintas áreas, ya que está dotado de una alta estabilidad y resistencia a altas temperaturas, acompañado de un alta área superficial (sobre los 1100 m<sup>2</sup>/g) [43]. Como se observa en la figura 1.4, las distintas redes constan de la misma topología de red: un clúster de Zr, con una diferenciación en la longitud del ligando orgánico [44].

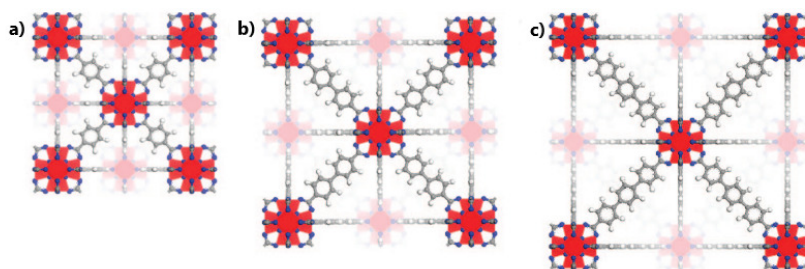


Figura 1.4: Representación gráfica de la serie UiO. a) UiO66, b) UiO67, c) UiO68 [44].

En 2018, Z. W. Zhao y colaboradores desarrollan un tipo de catalizador con nanopartículas de Ni soportado sobre el MOF UiO66, para realizar un estudio sobre la metanación de CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas. El soporte obtenido mediante síntesis solvotermal, se utiliza para distribuir nanopartículas de Ni mediante impregnación y posterior reducción en atmósfera de H<sub>2</sub>. Considerando el área superficial de 989 m<sup>2</sup>/g, se dispersa efectivamente y uniformemente el metal sobre la superficie. Los resultados muestran una conversión cercana a 70 %, junto a un notable sostenimiento de la actividad durante largos periodos de funcionamiento (100 h), con una conversión de 60 % a 300 °C. Este resultado es atribuible a la dispersión del Ni en la red junto con la estabilidad térmica del soporte a la temperatura óptima de actividad [45]. En otro estudio, se diseñaron catalizadores de Pt, Pd y Ru, para estudiar su actividad en la conversión de compuestos orgánicos volátiles (COVs). Con un desarrollo similar al anterior, se fabricó el soporte para la posterior impregnación y reducción. Con porcentajes de carga menor al 2 %, se consiguió la oxidación del 100 % de los COVs, incluyendo agentes como acetileno, n-hexano y tolueno [46]. Gracias a la gran superficie del MOF y la metodología utilizada, fue posible dispersar nanopartículas de los metales. Otro punto importante, es la

gran estabilidad en agua del MOF UiO66, lo que aumenta su posible uso no solo en catálisis sólido-gas, sino que también líquido-gas. No solo este material de la serie ha sido utilizado como soporte catalítico. En 2020, se desarrollaron materiales utilizando como soporte el MOF UiO67 en catalizadores de Pt, para estudiar aspectos mecanísticos en la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$ . En esto se observó la importante relación entre el sitio activo para la disociación de la molécula de  $\text{H}_2$  y los clúster de Zr para la adsorción de  $\text{CO}_2$ . Los centros de Zr y Pt se relacionan en la formación de especies intermedias en la reacción, desplazando la etapa limitante a la formación de metanol [47].

Por el interés y las propiedades que poseen los materiales discutidos, se presenta un estudio de catalizadores del tipo metal soportado sobre MOFs para la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ .

## **1.3. Hipótesis y objetivos**

### **1.3.1. Hipótesis**

La aplicación de tratamientos térmicos post-síntesis a catalizadores obtenidos mediante impregnación de Ni y Rh sobre redes metal - orgánicas influirá en su actividad y selectividad durante la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$ .

### **1.3.2. Objetivos generales**

Evaluar el efecto de tratamientos térmicos a distintas temperaturas sobre la actividad de catalizadores de Ni y Rh soportados en UiO66 para la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$ .

Se desea comparar los parámetros de conversión y selectividad con el catalizador sin tratamiento térmico, así como también con catalizadores tradicionales reportados en la literatura.

### **1.3.3. Objetivos Específicos**

1. Sintetizar y caracterizar las redes metal orgánicas UiO66 y UiO67.
2. Sintetizar catalizadores bimetalicos de Ni y Rh soportado sobre las redes UiO66.
3. Caracterizar los catalizadores antes y después del tratamiento térmico mediante: Análisis termogravimétrico (TGA), Microscopía electrónica de barrido (SEM), Difracción de rayos X en polvo (DRX), Fisorción de gases y reducción a temperatura programada (TPR).
4. Realizar tratamientos térmicos a distintas temperatura a los catalizadores.
5. Estudiar conversión y selectividad de los catalizadores antes y después de un tratamiento térmico, en la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$ .
6. Comparar los resultados de conversión y selectividad del mejor catalizador preparado, con soporte UiO67 y  $\text{ZrO}_2$  comercial.

# Capítulo 2

## Materiales y Métodos

En el presente capítulo, se definen los insumos para conseguir los objetivos propuestos de este trabajo. Inicialmente, se detalla los reactivos y la metodología para la síntesis de los materiales UiO66 y UiO67. Luego, se precisa los pasos para el post síntesis, lo cual incluye un intercambio al solvente DMF, la activación de los poros y las condiciones del tratamiento térmico al MOF UiO66.

Para la obtención de los catalizadores bimetalicos de Ni y Rh, tratados térmicamente y en estado oxidado y reducido. A continuación, se muestra la metodología de preparación paso a paso, con la obtención de materiales intermedios los cuales no son parte del estudio, los cuales se detallarán más adelante.

Por último, se nombran y explican cada una de las caracterizaciones que se realizan a los catalizadores oxidados y soportes para conseguir información sobre la estructura, morfología y propiedades texturales.

### 2.1. Reactivos y materiales

Para la síntesis del soporte UiO66 se utilizan los siguientes compuestos: ácido tereftálico 99 % ( $C_8H_6O_4$ , Merck®); tetracloruro de zirconio 99,8 % ( $ZrCl_4$ , Merck®); N,N-dimetilformamida para análisis (DMF,  $C_3H_7NO$ , Merck®); etanol absoluto ( $C_2H_6O$ , Merck®); y ácido clorhídrico 37 % (HCl, Merck®). Para realizar la síntesis se utiliza un reactor de teflón hidrotermal de 150 ml de volumen total.

Para la síntesis del soporte UiO67 se utilizan los siguientes compuestos: ácido 4,4 bifeníl dicarboxílico 97 % ( $C_{14}H_{10}O_4$  Merck®); tetracloruro de zirconio 99 % ( $ZrCl_4$ , Merck®); N,N-dimetilformamida para análisis (DMF,  $C_3H_7NO$ , Merck®); etanol absoluto ( $C_2H_6O$ , Merck®); y ácido acético 96 % ( $CH_3COOH$ , Merck®). Para realizar la síntesis se utiliza un reactor de teflón hidrotermal de 150 ml de volumen total.

Para la impregnación con partículas de Ni mediante doble solvente se utilizan los siguientes compuestos: cloruro de níquel 99 % ( $NiCl_2 \cdot xH_2O$ , Merck®); n-hexano 98,5 % ( $C_6H_{14}$ , Merck®); y etanol absoluto ( $C_2H_6O$ , Merck®). Para la impregnación se utiliza vasos precipitados y agitador magnético.

Para la impregnación con partículas de Rh mediante doble solvente se utilizan los siguientes compuestos: nitrato de rodio 99 % ( $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Merck®); n-hexano 98,5 % ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , Merck®); y etanol absoluto ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , Merck®). Para la impregnación se utiliza vasos precipitados y agitador magnético.

## 2.2. Métodos

### 2.2.1. Síntesis de los soportes UiO66 y UiO67

La síntesis de los soportes UiO66 y UiO67 se llevó a cabo mediante la metodología solvotermal, como se aprecia en las figuras 2.1 y 2.2. A continuación se detallan las cantidades utilizadas y los pasos utilizados para la síntesis.

#### 2.2.1.1. Síntesis del soporte UiO66

En un vaso precipitado de 150 ml, se disuelven  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$  (14,5 mmol) y  $\text{ZrCl}_2$  (14,5 mmol) en 95 ml de DMF mediante baño ultrasónico durante 10 min. Posteriormente, se agregan 1,5 ml de HCl como modulante y se agita mecánicamente durante 5 minutos. Luego, se agrega la solución a un reactor hidrotérmico de teflón de 150 ml. El reactor se coloca en un horno a  $120^\circ\text{C}$  durante 24 h, como se aprecia en la figura 2.1. Cumplido el tiempo, se colecta el sólido mediante centrifugación a 6000 rpm durante 7 min. Para eliminar los residuos restantes en el sólido obtenido, se repitió el paso anterior, intercambiando el líquido sobrenadante con DMF puro por 5 repeticiones. Por último, se secó el material en estufa a  $60^\circ\text{C}$  durante 12 h.

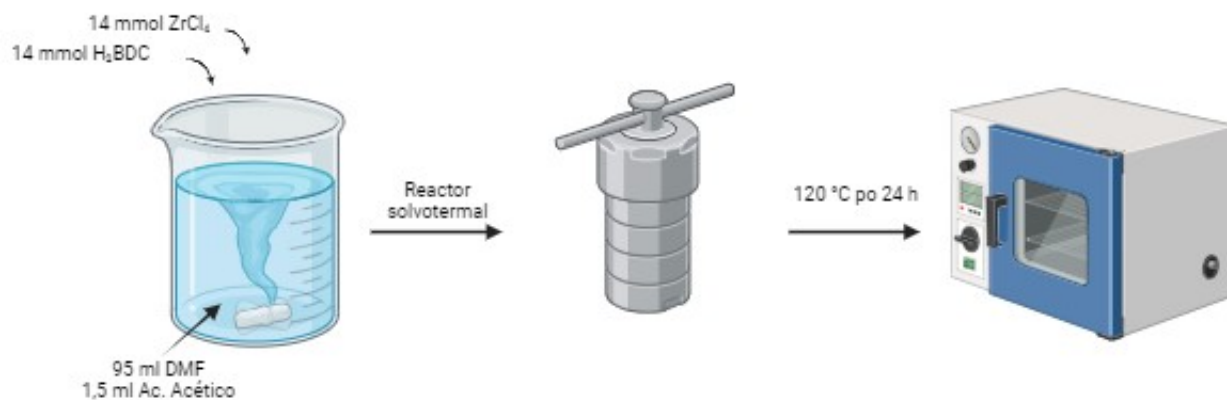


Figura 2.1: Diagrama de síntesis del soporte UiO66.

#### 2.2.1.2. Síntesis del soporte UiO67

En un vaso precipitado de 150 ml, se disuelven 2,29 mmol de  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$  y 2,29 mmol de  $\text{ZrCl}_2$  en 91,8 ml de DMF mediante agitación a  $30^\circ\text{C}$  durante 30 min. Luego la solución se dispone en baño ultrasónico por 10 min para posteriormente agitar por 20 min, repitiendo ambos pasos por 4 veces. Transcurridas las repeticiones, se agregan 4,59 ml de ácido acético como modulante y se agita durante 5 min. Posteriormente, se agrega la solución a un reactor hidrotérmico de teflón de 150 ml. El reactor se coloca en un horno a  $120^\circ\text{C}$  durante 24 h,



como se aprecia en la figura 2.2. Cumplido el tiempo, se colecta el sólido mediante centrifugación a 6000 rpm durante 7 min. Para eliminar los residuos en el sólido obtenido, se repitió el paso anterior intercambiando el líquido sobrenadante con DMF puro por 10 repeticiones. Por último, se secó el material en estufa a 60 °C durante 12 h.

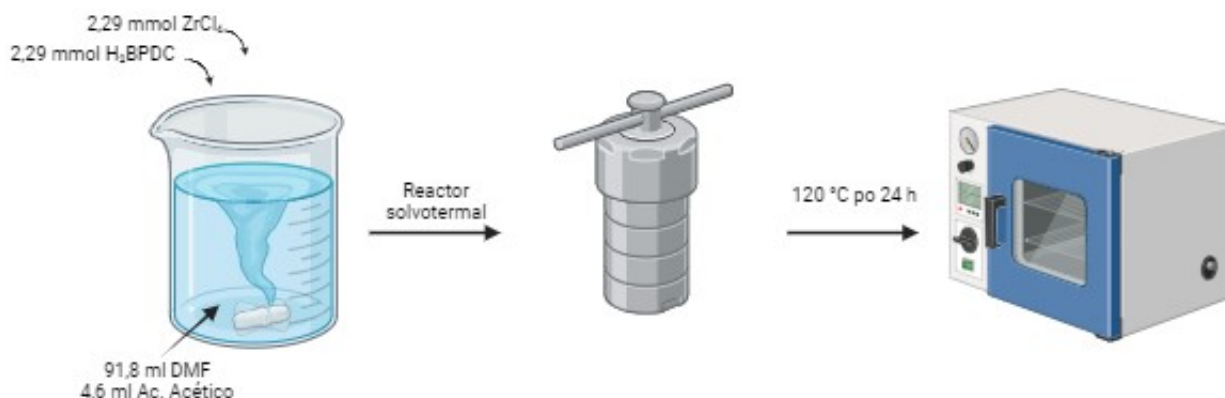


Figura 2.2: Diagrama de síntesis del soporte UiO67.

En la tabla 2.1 se muestra un resumen con la nomenclatura que se utilizará en este trabajo y la temperatura de calentamiento para los MOFs UiO66 y UiO67.

Tabla 2.1: Resumen con información de nombre y temperatura de calentamiento para el MOF UiO66 y MOF UiO67.

Nombre material	Soporte	Carga metálica Ni %	Carga metálica Rh %	Temperatura de calentamiento °C
66(140)	UiO66	0	0	140
66(140)	UiO67			140

### 2.2.2. Post - síntesis de los soportes UiO66 y UiO67

Antes de la síntesis de los catalizadores de Ni y Rh es necesario realizar una serie de pasos que prepararan los MOFs UiO66 y UiO67 para la impregnación de Ni y Rh. Esta preparación consiste principalmente en la eliminación de los solventes remanentes de la etapa de síntesis.

Por otra lado, con el objetivo de analizar el efecto de la temperatura sobre la estructura del soporte sin metales de Ni y Rh, se llevaron a cabo los tratamientos térmicos, los cuales se detallarán en esta sección.

A continuación se detalla cada uno de los pasos realizados antes de la impregnación de Ni y Rh.



### 2.2.2.1. Intercambio de solvente

Se intercambia el solvente remanente de la síntesis. Para esto, se agregan 10 ml de etanol directamente sobre tubos falcon, en donde se colectó el material MOF. Luego, se dispersa el material con 7 min de agitación (vortex) para luego ser centrifugados por 7 min a 6000 rpm. Dependiendo del MOF, este proceso se repitió 5 veces para UiO66 o 10 veces para UiO67. Finalizadas las repeticiones, se deja el material suspendido en 10 ml de etanol durante 48 h. Por último, se seca el material a 60 °C por 12 h.

### 2.2.2.2. Activación

Con el fin de vaciar los poros de ambos MOF y así conseguir una exposición máxima de las cavidades, se realiza un tratamiento térmico previo en condiciones óptimas para la desorción de las especies fisisorbidas. Así, el material se coloca dentro de un horno con vacío en condiciones de 140 °C y una presión de 0,01 mmHg durante 12 h.

### 2.2.2.3. Tratamiento térmico

Para analizar el efecto del tratamiento térmico sobre la estructura del MOF UiO66, se aplicó un calentamiento inicial a los materiales activados a 300 °C durante 1 h a una tasa de calentamiento de 1 °C/min en aire, para luego aplicar el tratamiento térmico a las temperaturas de 350 °C, 400 °C, 450 °C y 500 °C por 1 h, en atmósfera de aire y a una tasa de calentamiento de 1 °C/min.

En la tabla 2.2 se muestra un resumen con la información de los tratamientos para cada soporte, así como la nomenclatura a utilizar para este trabajo.

Tabla 2.2: Resumen con información de nombre y temperatura de tratamiento para el MOF UiO66

Nombre material	Soporte	Carga metálica Ni %	Carga metálica Rh %	Temperatura de tratamiento °C
UiO66(300)	UiO66	0	0	300
UiO66(350)				350
UiO66(400)				400
UiO66(450)				450
UiO66(500)				500

### 2.2.3. Síntesis de los catalizadores xNi/UiO66(T), 15Ni/UiO67(450) y 15Ni0,5Rh/ZrO<sub>2</sub>(450)

Para obtener los catalizadores xNi/UiO66(T), con "x" la carga de Ni y "T" la temperatura de tratamiento, se sintetizó una serie de materiales que forman parte del protocolo de obtención. En el presente trabajo, se caracterizaron los materiales oxidados y se estudió la

actividad catalítica de los catalizadores reducidos. El resto de los materiales se consideran parte del proceso de la síntesis, pero no son objeto de estudio.

A modo de comparación, se sintetizaron materiales con una carga única de 15 % de Ni y 0,5 % Rh, tratados térmicamente a 450 °C, soportados sobre el MOF UiO67 (15Ni0,5Rh/67(450)) y ZrO<sub>2</sub> comercial (15Ni0,5Rh/ZrO<sub>2</sub>(450)). El procedimiento de síntesis de estos catalizadores corresponde al mismo que para los materiales soportados sobre el MOF UiO66, el cual se detalla a continuación.

### 2.2.3.1. Síntesis de los materiales xNiCl<sub>2</sub>/UiO66

La preparación de los materiales xNiCl<sub>2</sub>/UiO66 consiste en la incorporación de Ni sobre el soporte a partir de una solución precursora de NiCl<sub>2</sub> sobre los soportes utilizados. Esta etapa se lleva a cabo mediante el método de impregnación por doble solvente (figura 2.3), con "x" la carga esperada del Ni sobre el soporte, la cual será: 5 %, 10 % y 15 % en peso (anexo A.3.1) para este trabajo. Para alcanzar la carga esperada, se realiza la impregnación en etapas de 5 % en peso de Ni. Por lo tanto, se preparó una solución del precursor NiCl<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O en etanol, considerando el volumen de 0,6 ml/g para el soporte UiO66 (que corresponde al volumen de poro). Paralelamente se dispersó el MOF en n-hexano, en una relación de 20 ml del solvente por cada 100 mg del soporte durante 20 min. Posteriormente, se añadió la solución precursora de NiCl<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O en etanol gota a gota sobre la dispersión, hasta añadir la totalidad del volumen preparado, para luego cubrir el recipiente para evitar la pérdida de solvente y mantenerlo en agitación constante durante 2 h. Por último, se seca el material a temperatura ambiente por aproximadamente 12 h.

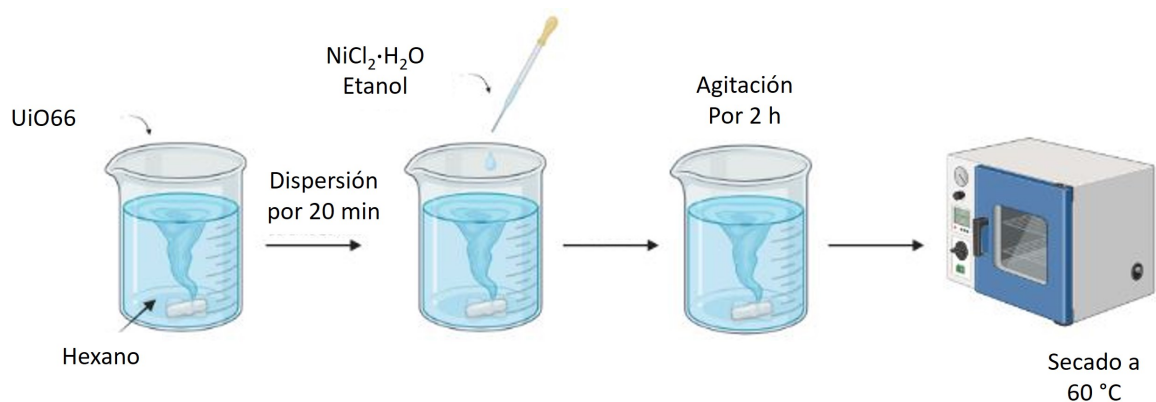


Figura 2.3: Representación gráfica del método de doble solvente en la impregnación de Ni.

### 2.2.3.2. Síntesis de los materiales xNiCl<sub>2</sub>0,5Rh/UiO66

Para la adición de Rh, se realizó una única impregnación de 0,5 % en peso para todos los catalizadores (anexo A.3.2). Esta etapa se llevó a cabo mediante el método de impregnación doble solvente (figura 2.4). Se preparó la solución del precursor Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O en etanol, manteniendo los mismos volúmenes utilizados en la etapa previa para el soporte UiO66. Paralelamente se dispersó el material xNiCl<sub>2</sub>/UiO66 en n-hexano, en una relación de 20 ml del

solvente por cada 100 mg del soporte durante 20 min. Posteriormente, se añadió la solución precursora de  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  en etanol gota a gota sobre la dispersión, hasta añadir completamente el volumen preparado, para luego cubrir el recipiente para evitar la pérdida de solvente y mantenerlo en agitación constante durante 2 h. Luego. Por último, se seca el material a temperatura ambiente por aproximadamente 12 h.

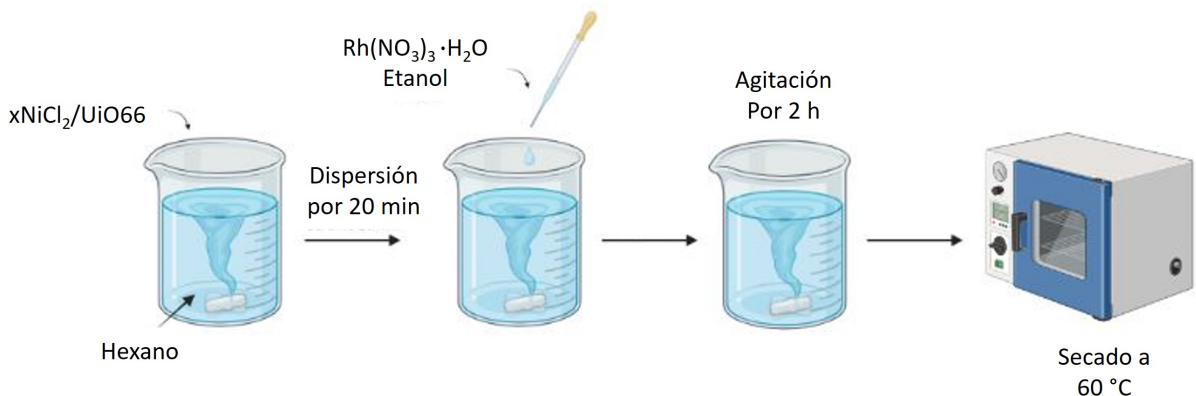


Figura 2.4: Representación gráfica del método de doble solvente en la impregnación de Rh.

### 2.2.3.3. Síntesis de los materiales $x\text{NiO}_{0,5}\text{Rh}/\text{UiO66}$

Para la formación de los compósitos  $x\text{NiO}_{0,5}\text{Rh}/\text{UiO66}$ , se calienta el material  $x\text{NiCl}_2_{0,5}\text{Rh}/\text{UiO66}$  en atmósfera de aire a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h, con una tasa de calentamiento de  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 2.2.3.4. Síntesis $x\text{NiO}_{0,5}\text{Rh}/\text{UiO66}$ tratados térmicamente

Para el estudio de la actividad catalítica de los distintos materiales tratados térmicamente, se realizó un paso posterior al calentamiento inicial, considerando las temperaturas de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $350\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $400\text{ }^\circ\text{C}$  y  $450\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h, en una atmósfera de aire y a una tasa de calentamiento de  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 2.2.3.5. Síntesis de catalizadores $x\text{Ni}/\text{UiO66}(\text{T})$

La reducción de los compósitos formados anteriormente (apartado 2.2.3.3 y 2.2.3.4) se realiza *in situ* en el reactor, utilizando un flujo de  $10\%$   $\text{H}_2/\text{He}$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h.

Los materiales de interés para este trabajo corresponden a los catalizadores oxidados tratados térmicamente (apartado 2.2.3.4) y los catalizadores reducidos tratados térmicamente (2.2.3.5). En la tabla 2.3, se detalla la nomenclatura a utilizar para todos los catalizadores sintetizados para el presente trabajo, detallando temperatura de tratamiento, carga de Ni y Rh y soporte utilizado.

Tabla 2.3: Resumen con información de nombre, carga metálica y soportes utilizados de los catalizadores sintetizados.

Nombre catalizador		Soporte	Carga metálica Ni %	Carga metálica Rh %	Temperatura de tratamiento °C
Oxidado	Reducido				
0NiO/UiO66(300)	0Ni/UiO66(300)	UiO66	0	0,5	300
0NiO/UiO66(350)	0Ni/UiO66(350)				350
0NiO/UiO66(400)	0Ni/UiO66(400)				400
0NiO/UiO66(450)	0Ni/UiO66(450)				450
5NiO/UiO66(300)	5Ni/UiO66(300)		5		300
5NiO/UiO66(350)	5Ni/UiO66(350)				350
5NiO/UiO66(400)	5Ni/UiO66(400)				400
5NiO/UiO66(450)	5Ni/UiO66(450)				450
10NiO/UiO66(300)	10Ni/UiO66(300)		10		300
10NiO/UiO66(350)	10Ni/UiO66(350)				350
10NiO/UiO66(400)	10Ni/UiO66(400)				400
10NiO/UiO66(450)	10Ni/UiO66(450)				450
15NiO/UiO66(300)	15Ni/UiO66(300)		15		300
15NiO/UiO66(350)	15Ni/UiO66(350)				350
15NiO/UiO66(400)	15Ni/UiO66(400)				400
15NiO/UiO66(450)	15Ni/UiO66(450)				450
15NiO/UiO67(450)	15Ni/UiO67(450)	UiO67	450		
15NiO/ZrO <sub>2</sub> (450)	15Ni/ZrO <sub>2</sub> (450)	ZrO <sub>2</sub>	450		

## 2.2.4. Caracterización

### 2.2.4.1. Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas se obtienen de un Difractómetro de polvo marca Bruker D8 Advance del Laboratorio de Cristalografía y Difracción de Rayos X del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. El equipo cuenta con una fuente de cobre (Cu)  $K\alpha_1$  de longitud de onda 0,154 nm, en medición continua y con movimiento acoplado de detector y haz, con un rango de medición de entre  $2\theta = 2^\circ$  hasta  $140^\circ$ . Las condiciones de operación son  $2\theta = 5^\circ$  y  $60^\circ$ , con un avance de  $2\theta$  de  $0,01^\circ$  y un tiempo de obtención de datos de 0,5 s. Esta técnica es utilizada para obtener información estructural del material en estudio.

Considerando la ecuación de bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (2.1)$$

En el caso del equipo utilizado, corresponde a:

- n: 1.
- $\lambda$ : Longitud de onda del rayo X.
- d: distancia entre los planos de la red.

- $\theta$ : Ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

La ecuación anterior relaciona el ángulo de desviación ( $2\theta$ ), con la distancia que existe entre los planos de un material cristalino.

Antes de realizar la medición, se muele el sólido hasta conseguir polvo homogéneo de similar tamaño, el cual es depositado en el porta muestra procurando no orientar los cristales.

#### 2.2.4.2. Fisorción de gases (BET)

La isoterma de adsorción se obtiene de un Sorptómetro 3FLEX de la marca Micromeritics, del Laboratorio de Catálisis y Energía del Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. El equipo realiza la medición de la adsorción de nitrógeno ( $N_2$ ) aproximadamente a  $-195$  °C. A partir de la isoterma de adsorción se obtienen los valores de área superficial, junto con la forma, tamaño y volumen de los poros.

De la ecuación BET:

$$\frac{1}{v[(p_0/p) - 1]} = \frac{c - 1}{v_m c} \left( \frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (2.2)$$

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (2.3)$$

donde:

- $c$  = Constante BET.
- $v$  = Cantidad de gas adsorbido.
- $v_m$  = Cantidad de gas adsorbida en la monocapa.
- $p$  = Presión de equilibrio.
- $p_0$  = Presión de saturación.

Para obtener la superficie BET se calcula:

$$S_{BET} = \frac{v_m N_s}{V a} \quad (2.4)$$

Que corresponde a la información principal de este método.

Para realizar la medición, con el fin de desorber los compuestos fue necesario tratar los materiales a una temperatura de  $140$  °C por  $12$  h, a una presión de  $0,01$  mmHg.

#### 2.2.4.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis de estabilidad térmica se obtiene con un equipo de termogravimetría marca NETZSCH modelo TG 209F1 Libra®, perteneciente al Laboratorio de Polímeros, ubicado en el Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. El equipo cuenta con un horno con

temperatura máxima de 900 °C y una tasa de calentamiento de 10 °C/min, con medición en atmósfera inerte (20 ml/min N<sub>2</sub>) o atmósfera oxidante (20 ml/min de aire). Las condiciones de medición fueron hasta los 800 °C en atmósfera oxidante. Esta técnica de caracterización entrega información sobre la masa pérdida de un material en función de la temperatura alcanzada en aire o inerte.

Para realizar la medición, se cargan aproximadamente 3 mg del material en forma de polvo en un crisol de porcelana, el que luego se deposita en una balanza en el interior del horno de trabajo.

#### **2.2.4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Las imágenes SEM se obtienen con un Microscopio Electrónico de Barrido de emisión de campo marca ZEISS modelo AURIGA Compact, que se encuentra ubicado en la Unidad de Microscopía Electrónica de la Universidad Austral de Chile. El equipo cuenta con detectores Inlens Duo, electrones secundarios, transmisión y retrodispersados, con una resolución de hasta 1 nm y con funcionamiento entre 1 kV - 30 kV. Las condiciones de operación son un voltaje de 1 kV, detector SE2 de electrones secundarios y una magnificación de 50.000x.

Para realizar la medición se utiliza la técnica spin-coating, que permite dispersar homogéneamente el material sobre la superficie del porta muestra. Primero, se dispersa la muestra sobre etanol hasta conseguir una solución homogénea. En el spin-coating, se deja caer una gota sobre una lámina de óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), que luego gira a 10000 rpm por 30 s. Con esto se dispersa la muestra sobre la superficie de la lámina.

#### **2.2.4.5. Reducción a temperatura programada (TPR)**

En el análisis de Reducción a Temperatura Programada se realiza en una unidad de reactor de lecho empacado con horno, acoplado a un detector de conductividad térmica GOW-MAC modelo 40-05C del Laboratorio de Catálisis y Energía de la Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Esta técnica de caracterización se utiliza para determinar el consumo de H<sub>2</sub> gaseoso de un material, en un rango de temperatura determinado. El protocolo del procedimiento consiste en:

1. Oxidación: Mediante un flujo oxidante de 40 ml/min de O<sub>2</sub> puro, se busca que el metal esté en su estado oxidado. La temperatura es de 300 °C y se mantiene por 1 h, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.
2. Reducción: Mediante un flujo de 20 ml/min de 5 % H<sub>2</sub>/Ar se busca que el metal esté en su estado activo (estado metálico). El análisis se realiza en el rango de temperatura de estabilidad del material. Finalmente, se analiza la curva de consumo de H<sub>2</sub>, para determinar picos de consumo asociado a la reducción del material.

Para realizar la medición, se cargan 100 mg del catalizador en un reactor de cuarzo tubular, formando un lecho catalítico con el material.

### 2.2.5. Reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>

Para analizar la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados, se utiliza una unidad de reacción con un reactor de tipo lecho empacado del Laboratorio de Catálisis y Energía de la Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Con el fin de seguir la reacción, se utilizó un espectrómetro de masas marca Omni Star TM modelo QMG220, el cual permite monitorear las señales de forma sincrónica a la reacción. A su vez, las especies son analizadas mediante la técnica de cromatografía de gases, con un equipo marca Perkin-Elmer, modelo Clarus 500, con el cual se miden las concentraciones de los gases en la corriente de salida para los compuestos: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO.

El protocolo de reacción es el siguiente:

1. Reducción: En un flujo de 40 ml/min de 10 % H<sub>2</sub>/He, se busca reducir el metal hasta su estado activo (estado de oxidación 0). El material se deja en estas condiciones hasta los 300 °C durante 1 h, con una tasa de calentamiento de 5 °C/min.
2. Enfriamiento: Enfriamiento lento, manteniendo el flujo reductor (40 ml/min de 10 % H<sub>2</sub>/He) hasta los 100 °C para luego dejar en flujo inerte (10 ml/min Ar).
3. Reacción: Con flujos de 60 ml/min de 10 %H<sub>2</sub>/He y 15 ml/min de 10 % CO<sub>2</sub>/He, correspondientes a relación H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 4:1 de mezcla estequiométrica, se realiza la reacción desde T<sub>i</sub> = 275 °C hasta T<sub>f</sub> = temperatura del tratamiento, la cual depende de cada catalizador, con una tasa de calentamiento de 5 °C/min. El paso de incremento de la temperatura de reacción es de 25 °C y se toman 3 muestras por temperatura para cromatografía.

# Capítulo 3

## Caracterización

En el presente capítulo, se muestran las caracterizaciones de DRX y el ajuste Rietveld de los difractogramas, de donde se obtuvo la composición química y estructural de la celda unitaria, detallando cuantitativamente los parámetros de red, fase, grupo espacial y geometría. Mediante la técnica de adsorción de  $N_2$  se determinaron las propiedades texturales de área superficial, volumen promedio y tamaño promedio de poro. Mediante termogravimetría se analizó la pérdida másica en función de temperatura para los materiales UiO66 y UiO67, y por último, se muestran un imagen SEM únicamente para la muestra UiO66, de las cuales se obtuvo información morfológica de las partículas del MOF.

### 3.1. Soporte UiO66

En la figura 3.1 se muestra el difractograma para los valores de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  y  $40^\circ$  además del ajuste Rietveld realizado con el software MAUD. En la imagen se observa el difractograma obtenido (negro) y el patrón simulado (rojo), el cual fue obtenido desde la información reportada por Benerjee y colaboradores [49]. Mediante este ajuste se puede determinar la fase y parámetro de celda.

En la figura 3.1 muestran los planos cristalinos más importantes de la fase UiO66, cada uno de estos asociados a los máximos en el difractograma, en notación (hkl), según lo reportando por H. Wu [50], F. Ragon [51] y sus colaboradores. Con este ajuste se obtiene una estructura cristalina característica de la fase UiO66, con un grupo espacial Fm-3m de geometría cúbica, parámetros de red  $a = 2$  nm y ángulo  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . El ajuste realizado entregó un factor de confianza  $R_{wp} = 6,8$ . Para este tipo de ajuste se considera una buena estimación un valor  $R_{wp}$  inferior a 10. Fue posible obtener estos parámetros de red en un rango acotado de  $2\theta$  dado el gran tamaño de la celda unitaria. Considerando que se tiene una relación inversamente proporcional entre el ángulo  $2\theta$  y la distancia entre los planos, es que no es necesario ampliar el difractograma a ángulos mayores de  $2\theta$ .



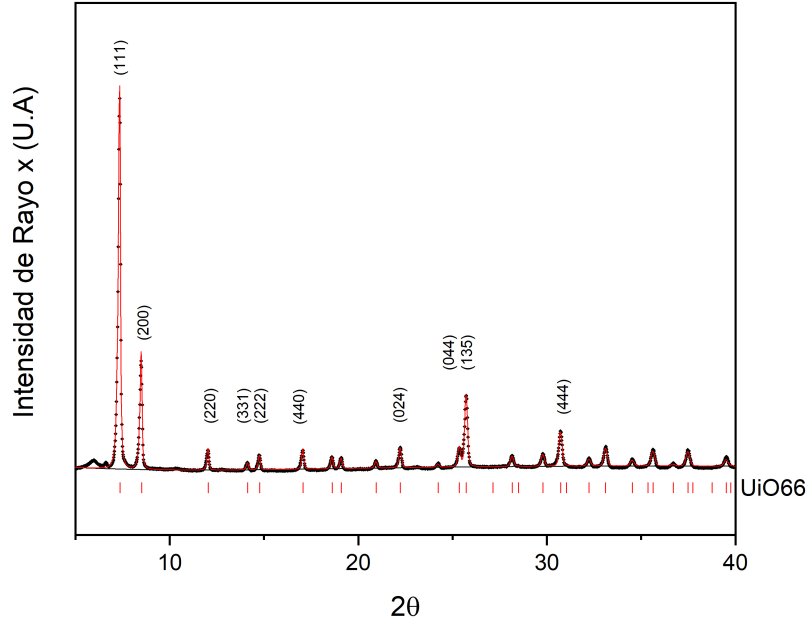


Figura 3.1: Analisis Rietveld del MOF UiO66.

Una característica importante de los soportes utilizados comúnmente en catálisis heterogénea, corresponde a la cristalinidad. Mediante síntesis solvotermal, se obtuvo materiales altamente cristalinos, como se observa en las figuras 3.1 y 3.6. Cualitativamente, se observa en ambas gráficas una buena definición de los picos y una intensidad de difracción alta para los picos entre  $2\theta = 5^\circ$  y  $10^\circ$ , en donde se encuentran los planos principales del MOF UiO66. En la figura 3.1 se observan los picos distintivos que corresponden a los planos de la fase UiO66 (111) y (200), los cuales son los planos principales reportados en la literatura [51]. El plano principal (111) presenta la intensidad máxima del difractograma, representado como un pico en  $2\theta = 7,34^\circ$  que presenta un ancho a media altura (FWHM) de  $0,15^\circ$ . Además, el plano (200) representado como el segundo pico en  $2\theta = 8,48^\circ$  de mayor intensidad con un 33 % del principal y presenta un  $\text{FWHM} = 0.14^\circ$ . Además en el difractograma se observa una baja línea de fondo, lo que sugiere una alta cristalinidad en la estructura de los soportes.

El análisis textural y estructural de la muestra fue analizada mediante la adsorción de  $\text{N}_2$ , caracterizada por un isoterma como se observa en la figura 3.2. En esta imagen se observa una gráfica de isoterma tipo I-A, caracterizada por un drástico aumento en la cantidad adsorbida a bajas presiones de nitrógeno. Lo anterior corresponde a una característica de materiales microporosos y de alta área superficial. De la isoterma no se observa histeresis, lo que sugiere una uniformidad de los poros presentes en el material y un tamaño que no permite la condensación del adsorbato en el interior de las cavidades.

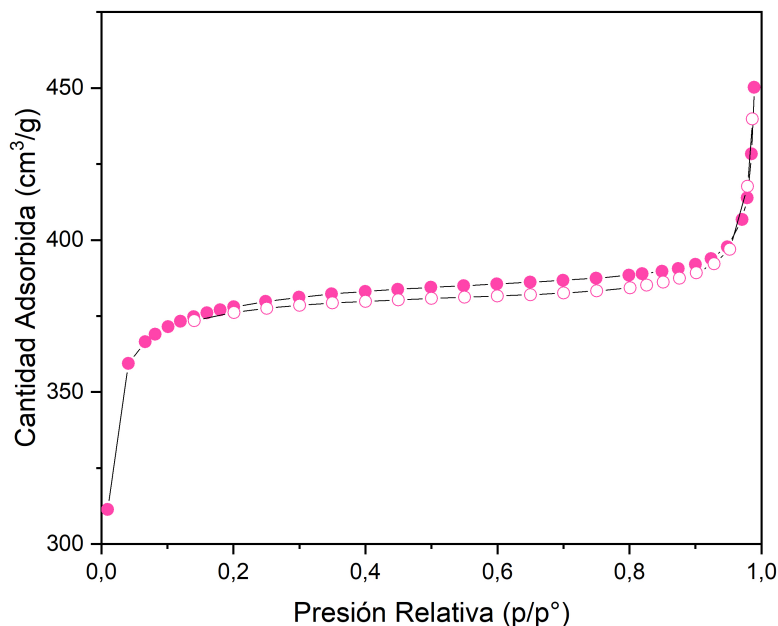


Figura 3.2: Isotherma-N<sub>2</sub> del MOF UiO66. En rosado la curva de adsorción y en blanco la curva de desorción.

Tabla 3.1: Datos fisisorción de gases del MOF UiO66.

Material	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño promedio de poro (nm)
UiO66	1490	0,5	6

Para el soportes UiO66 se obtuvo un área superficial de 1490 m<sup>2</sup>/g, valor que se encuentran en el rango reportado en literatura [53] para el método de síntesis utilizado en este trabajo. También, el volumen de poro de 0,5 cm<sup>3</sup>/g y tamaño promedio de 6 nm corresponden a los reportados [54].

Este tipo de materiales, con frecuencia tienden a retener el solvente de la síntesis en sus cavidades y en algunos casos, logran retener moléculas de agua desde la humedad del ambiente [58]. Por esta razón, se realiza la etapa de activación la cual es importante para realizar un análisis BET. El no realizar la etapa previa, puede inducir al error de desestimar la cantidad de moléculas de N<sub>2</sub> adsorbidas y como consecuencia, conseguir valores de área muy por bajo el real.

En la figura 3.3, se observa la variación porcentual másica del MOF UiO66 (anexo A.1.1) con respecto a la temperatura. En este caso se encuentran 3 zonas de estabilidad: La primera se encuentra hasta los 200 °C en donde se elimina el agua y los solventes adsorbidos en la superficie del material. La adsorción de estos compuestos da principalmente en el interior de los poros, en donde se tiene acceso al ligando orgánico. Al ser interacciones débiles, éstas se liberan en un rango de bajas temperaturas y corresponden a aproximadamente un 2%

de la masa del material. Luego, se encuentra una zona entre los 200 °C y los 400 °C, en la cual ocurre la deshidroxilación de los centros metálicos, los cuales se encuentran unidos a los ligando orgánicos mediante los grupos ( $\text{OH}^-$ ) presentes en los extremos, como se observa en la figura 3.4. La pérdida de masa en este momento es aproximadamente un 3%. Por último, sobre los 400 °C, se tiene la combustión completa de los ligandos orgánicos, los cuales están compuestos en gran medida por C, el cual en presencia de  $\text{O}_2$  se elimina como  $\text{CO}_2$ . En este punto, el remanente másico depende exclusivamente de los centros metálicos y la oxidación de estos, sobre los los cuales ocurre la formación de  $\text{ZrO}_2$ .

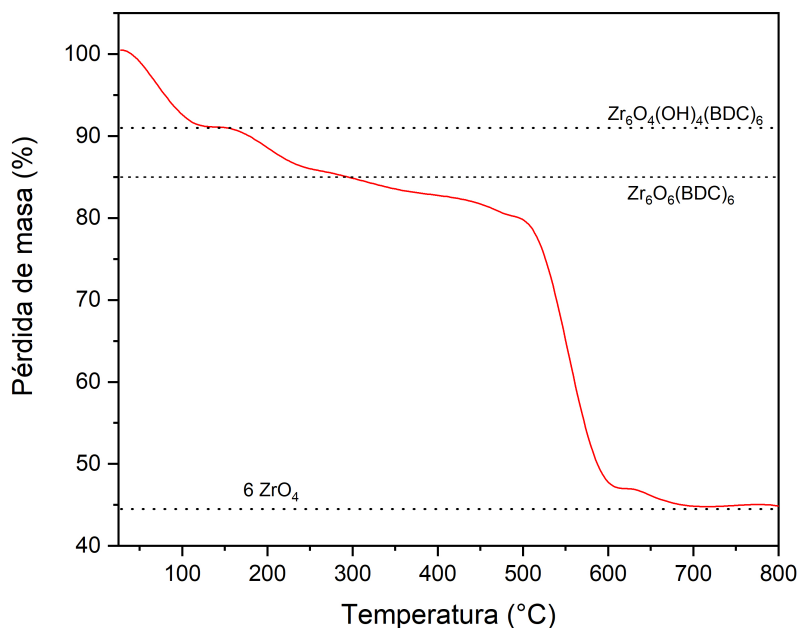


Figura 3.3: Análisis termogravimétrico del MOF UiO66.

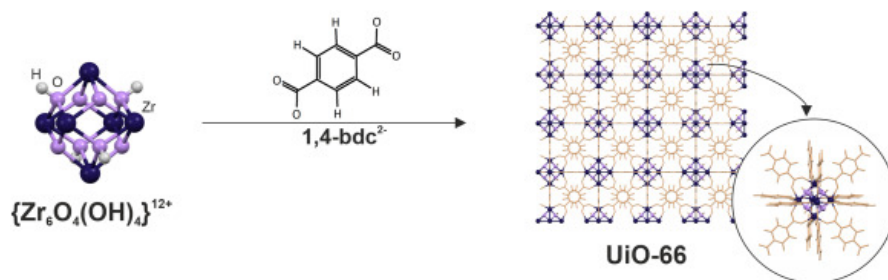


Figura 3.4: Esquema de clúster metálico y ligando en la formación del MOF UiO66 [58].

De la figura 3.5 se observa una distribución homogénea de las partículas del MOF UiO66, las cuales van desde los 100 nm hasta los 250 nm. El tamaño de las partículas, está directamente relacionado con el modulante utilizado en la síntesis, así como también la concentración de los reactantes [59]. Por otra parte, se observa de la imagen un alto grado de aglomeración

de las partículas del MOF, pero con cierto grado de definición.

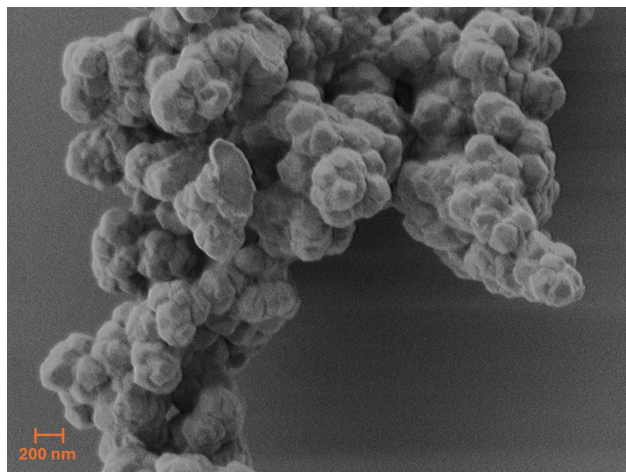


Figura 3.5: Imágen SEM del MOF UiO66.

## 3.2. Soporte UiO67

En la figura 3.6 se muestra el difractograma para los valores de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  y  $40^\circ$  además del ajuste Rietveld realizado con el software MAUD. En la imagen se observa el difractograma obtenido (negro) y el patrón simulado (rojo), este último obtenido desde la información reportada por Ko y colaboradores [52]. Mediante este ajuste se puede determinar la fase y el parámetros de celda.

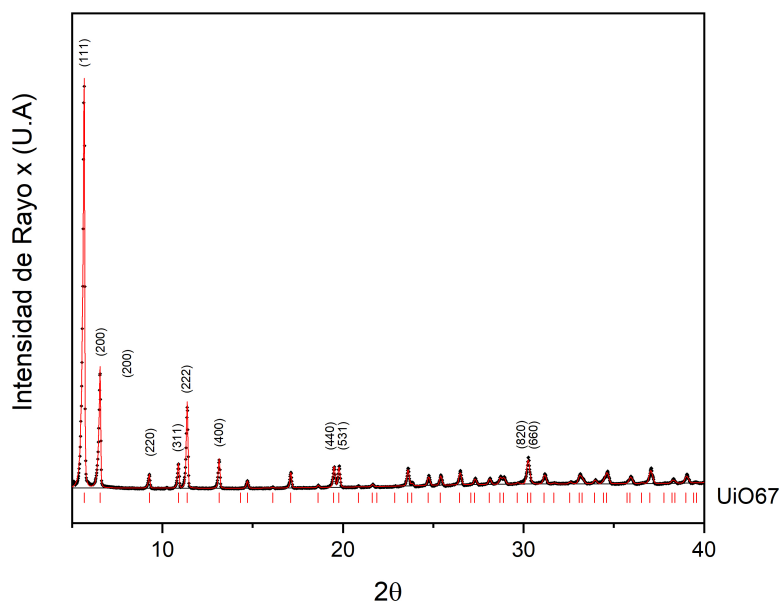


Figura 3.6: Análisis Rietveld del MOF UiO67.

En la figura 3.6 muestran los planos cristalinos más importante de la fase UiO67, cada uno de estos asociados a los máximos en el difractograma, en notación (hkl), según lo reportando por Ko y sus colaboradores [52]. Con este ajuste se obtiene una estructura cristalina característica de la fase UiO67, con un grupo espacial Fm-3m de forma cúbica teniendo un parámetro de celda  $a = 2,69$  nm y los ángulos  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . El ajuste realizado entrego un factor de confianza  $R_{wp} = 5,2$ . A su vez, en la figura 3.6 se observan los picos característicos de los planos (111) y (200) de la fase UiO67, los que corresponden a los planos principales reportados en la literatura [52]. El plano principal, correspondiente a la orientación (111), presenta la intensidad máxima del difractograma, representado por un pico en  $2\theta = 5,66^\circ$  que presenta un valor de FWHM = 0,12°. También, la orientación (200) corresponde al segundo pico con mayor intensidad en  $2\theta = 6,55^\circ$  con un 29 % del pico principal y presenta un FWHM = 0.12°.

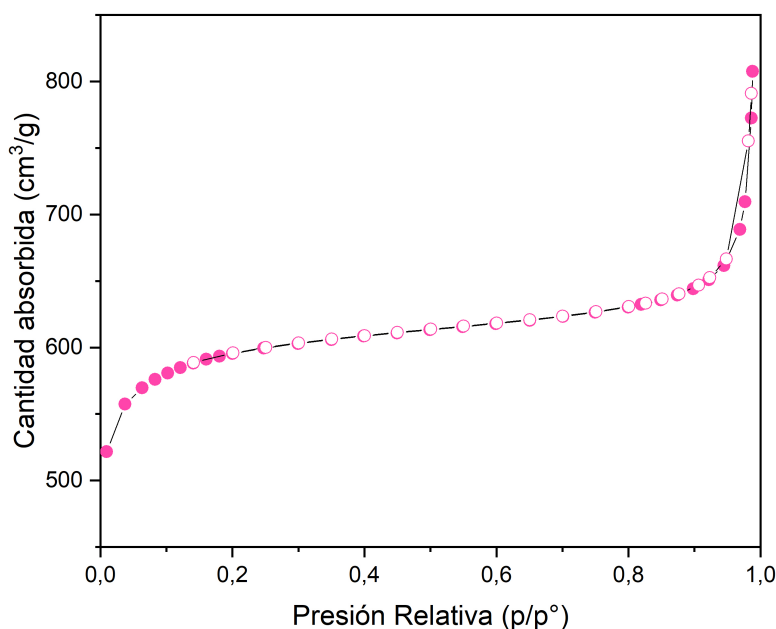


Figura 3.7: Isotherma-N<sub>2</sub> del MOF UiO67. En rosado la zona de adsorción y en blanco la zona de desorción.

El análisis textural y estructural de la muestra fue analizada mediante la adsorción de N<sub>2</sub>, caracterizada por un isoterma como se observa en la figura 3.7. En esta imagen se observa una gráfica de isoterma tipo I-A, la cual muestra un drástico aumento en la cantidad adsorbida a bajas presiones de N<sub>2</sub>, lo que corresponde a un propiedad de materiales microporosos y de alta área superficial.

Mediante el análisis de la isoterma antes presentada, se obtiene información estructural y superficial, lo cuál se resume en la tabla 3.2. Para el soportes UiO67 se obtuvo área superficial de 2300 m<sup>2</sup>/g, valor que se encuentran en el rango reportado en literatura [53] para el método de síntesis utilizado. También, los valores de volumen de poro de 0,9 cm<sup>3</sup>/g y tamaño promedio de 12 nm corresponden a los reportados [55].

Tabla 3.2: Datos fisisorción de gases del MOF UiO67.

Material	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño promedio de poro (nm)
67(140)	2300	0,9	12

La diferencia en las áreas obtenidas se origina en el cambio del ligando orgánicos de la estructura del MOF estudiado. Para el caso del MOF UiO67, a la estructura del ligando se añade un anillo de benceno, que entrega mayor interacción química con el adsorbato. Debido a la extensión del ligando, en el MOF UiO67 se produce un alargue en la celda unitaria, lo que como consecuencia entrega un mayor volumen de la celda unitaria. Este aumento en el volumen, genera un aumento de las cavidades y huecos presentes en la red, lo que entrega como consecuencia un aumento del volumen de los poros del material.

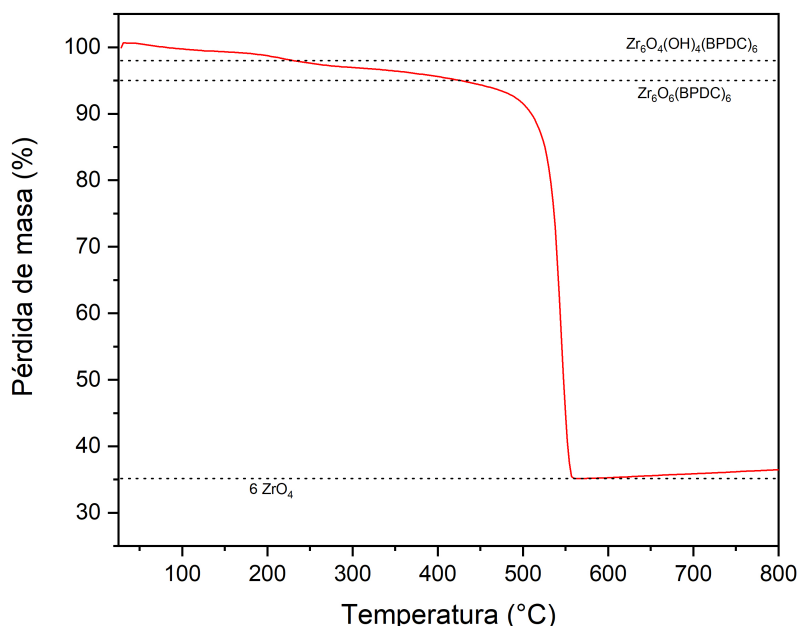


Figura 3.8: Análisis termogravimétrico del MOF UiO67.

En la figura 3.8 se observa la variación porcentual másica del material (anexo A.1.2) con respecto a la temperatura. En la figura, se observa una similitud en forma con el material UiO66, ya que las variaciones másicas se dan en las mismas temperaturas y debido a los mismos fenómenos: Desorción y eliminación de solventes seguido de una deshidroxilación en los centros metálicos, para por último eliminar la red y formar  $ZrO_2$ .

### 3.3. Discusión

De los resultados obtenidos a partir de los difractogramas, se puede apreciar una diferencia en el tamaño de la celda, pasando de un parámetro de red  $a = 2$  nm en el caso UiO66 hasta un parámetro de red  $a = 2,69$  nm, equivalente a 0,69 nm de diferencia entre los MOFs. Los difractogramas de ambos materiales presentan una baja línea de fondo, asociada a la alta cristalinidad de los materiales, así como también una buena definición de pico, caracterizada por un bajo FWHM de los picos principales.

A partir de las isotermas de adsorción de  $N_2$  se observa que los materiales no difieren en la geometría de los poros. Ambos materiales poseen una forma de isoterma de tipo I-A, lo que permite confirmar que ambos materiales poseen microporosidades, en la cual se encuentra gran parte del área del material. Las diferencias texturales son principalmente dos: La diferencia en el área, la cual en el caso del MOF UiO67 es aproximadamente  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  mayor que el MOF UiO66; y el MOF UiO67 presenta el doble de tamaño promedio de poro, lo cual está directamente relacionado con la mayor área superficial.

De la termogravimetría, se observa que el material UiO66 presenta mayor capacidad de retención de solventes que el material UiO67, pero este último presenta menor pérdida de masa entre las temperaturas de  $200^\circ\text{C}$  y  $400^\circ\text{C}$ , haciendo que el MOF UiO67 sea más estable térmicamente que el MOF UiO66.

Las imágenes SEM permitieron observar las partículas del MOF UiO66, las cuales tienen un alto grado de aglomeración y tamaños de entre 100 nm y 250 nm. A partir de los FWHM, los cuales son  $0,15^\circ$  y  $0,14^\circ$  para los picos principales, se determina que las partículas observadas por microscopía corresponden a policristales, con distintas orientaciones preferenciales.

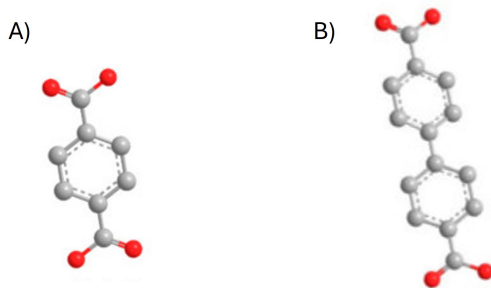


Figura 3.9: Ligandos orgánicos utilizados en la síntesis de los MOFs: A) UiO66; B) UiO67 [56].

Las diferencias de tamaño de celda y el área BET obtenida en la síntesis de los MOFs UiO66 y UiO67 tienen una explicación en la diferencia en el tamaño del ligando orgánico, como se observa en la figura 3.9 el cual agranda el volumen de la celda. Además, este aumento en la longitud del ligando permite mayor cantidad de interacciones con el  $N_2$ , haciendo que la cantidad adsorbida medida mediante la isoterma de adsorción sea mayor, lo que a su vez significa una mayor cantidad de área superficial.

### 3.4. Conclusión

Fue posible sintetizar los materiales MOF UiO66 y UiO67 a partir del método solvotermal, con un alto grado de cristalinidad y alta área superficial. Mediante el análisis Rietveld de los difractogramas, se obtuvo que el MOF UiO66 presenta una estructura de celda unitaria con geometría cúbica y grupo espacial Fm-3m, con parámetros de red  $a = 2,07$  nm y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Por otro lado, mediante análisis Rietveld se obtuvo que el MOF UiO67 se consigue una geometría cúbica de grupo espacial Fm-3m y parámetro de red  $a = 2,69$  nm y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ = 90^\circ$ .

Mediante el análisis de fisisorción de  $N_2$ , se obtuvo que el MOF UiO66 presenta una isoterma de tipo I-A con un área superficial de  $1490$  m<sup>2</sup>/g y un tamaño promedio de poro de 6 nm. Por otro lado, mediante el mismo análisis de fisisorción de  $N_2$ , se obtuvo que el material UiO67 presenta una isoterma de adsorción de  $N_2$  de tipo I-A, con una área superficial de  $2300$  m<sup>2</sup>/g y un tamaño promedio de poro de 12 nm. Los resultados cristalográficos y texturales son comparables con los valores reportados en la literatura.

La estabilidad térmica estudiada mediante termogravimetría, da cuenta de que por una lado, el material UiO66 presenta una estabilidad térmica entre los  $300$  °C y los  $500$  °C. Por otro lado, se observó que el MOF UiO67 presenta estabilidad térmica entre las temperaturas de  $250$  °C y  $500$  °C. La estabilidad de ambos materiales está dada por la etapa de deshidroxilación de los centros metálicos.

Los MOFs UiO66 y UiO67 difieren principalmente en el ligando orgánico utilizado para su síntesis. Para el MOF UiO66, el ligando corresponde a  $C_8H_6O_4$  y para el MOF UiO67 corresponde a  $C_{14}H_{10}O_4$ . Esta variación en la síntesis, entrega mayor área superficial al material UiO67, así como también una celda unitaria de mayor tamaño.



# Capítulo 4

## Efecto de tratamiento térmico

### 4.1. Tratamientos térmicos

Para el desarrollo de este trabajo se obtuvieron una serie de catalizadores del tipo metal soportado, los cuales se diferencian en la temperatura a la cual son tratados. Dada la estabilidad térmica propia del soporte, se proponen tratamiento térmicos con el fin de estresar la red y conseguir materiales activos catalíticamente. Inicialmente en este capítulo, se considera el tratamiento únicamente sobre el soporte para luego analizar el efecto sobre los catalizadores.

Para determinar la temperatura del tratamiento térmico, se analizan el resultado TGA para el MOF UiO66 con el fin de buscar zonas de cambio másico que entreguen estabilidad al material. De este modo, se define un calentamiento estándar para todos los materiales a 300 °C a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min por 1 h de mantenimiento. Posteriormente, se aplica el tratamiento térmico a: 350 °C, 400 °C 450 °C y 500 °C durante 1 h, con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min en aire.

Los tratamientos térmico fueron fijados dada la estabilidad de los materiales en el rango de 300 °C y 500 °C. En el rango de temperatura definido no se observan cambios másicos significativos, pero si una eliminación de solventes y deshidroxilación de los centros metálicos, lo que mantiene el orden de la red.

### 4.2. Resultados

En esta sección, se mostrará el efecto de la temperatura sobre la estructura del material, las propiedades texturales y morfología. Inicialmente, se detalla los resultados de la aplicación de los tratamientos térmicos para el soporte UiO66 mediante el análisis de las caracterizaciones de DRX y fisisorción de N<sub>2</sub>. Por último, se detallan los resultados de la aplicación de los tratamientos térmicos para los catalizadores oxidados mediante el análisis de las caracterizaciones de DRX, fisisorción de N<sub>2</sub> y SEM.

#### 4.2.1. Soporte

En la figura 4.1 A, se observan los picos de difracción para los ángulos entre 5° y 80° con intensidad en escala logarítmica, para visualizar mejor la disminución o aumento en los picos del ángulo de reflexión  $2\theta$ . En orden ascendente, se presentan los difractogramas para los

materiales 66(140) (rosado), 66(300) (negro), 66(350) (rojo), 66(400) (verde), 66(450) (azul) y 66(500) (morado). En la figura 4.1 B, se muestra un aumento de la figura A desde  $2\theta = 25^\circ$  hasta  $35^\circ$ .

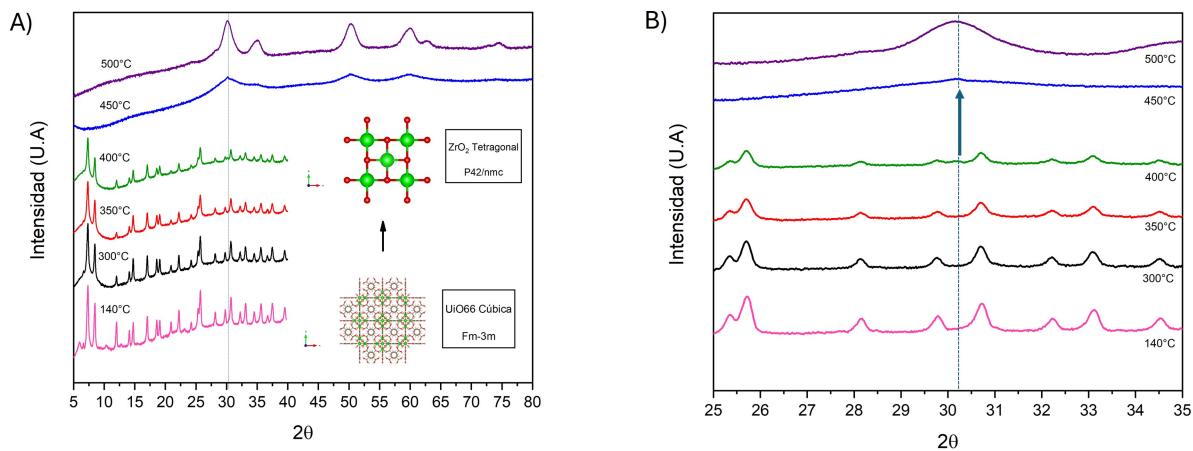


Figura 4.1: Patrón de difracción de los materiales 66(140) (rosado), 66(300) (negro), 66(350) (rojo), 66(400) (verde), 66(450) (azul) y 66(500) (morado), para los valores : A)  $2\theta = 2^\circ$  hasta  $80^\circ$ ; B)  $2\theta = 25^\circ$  hasta  $35^\circ$ .

A partir de los difractogramas para los materiales soportados, se determinó el parámetro de FWHM y la intensidad de los picos principales. Esta información se detalla en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Datos de FWHM e intensidad para los dos picos principales de los soportes tratados térmicamente

Material	Peak ( $^\circ$ )	FWHM ( $^\circ$ )	Intensidad de pico (U.A)	Intensidad relativa (%)
66(140)	7,34	0,15	63860	100
	8,48	0,14	19439	30
66(300)	7,38	0,19	64857	100
	8,53	0,19	16514	25
66(350)	7,36	0,24	63538	100
	8,53	0,25	17933	28
66(400)	7,36	0,26	43028	100
	8,51	0,24	11367	26
66(450)	30,25	4,90	4029	100
	50,42	3,10	2949	73
66(500)	30,21	1,34	11290	100
	50,40	1,61	5886	52

De los difractogramas en la figura 4.1 A, se observa una relación directa entre la tempe-

ratura de tratamiento térmico y el cambio de fase en el material. A temperaturas por debajo de los 400 °C, se observa la fase del soporte UiO66. Por otro lado, a temperaturas superiores a 400 °C, aparece un pico en  $2\theta = 30,3^\circ$ , como se logra apreciar de mejor manera en la figura 4.1 B Este pico es atribuible a la fase tetragonal de  $ZrO_2$ .

Dos efectos importantes se aprecian gracias a la forma de los difractogramas. Los materiales 66(300), 66(350) y 66(400) se observa un ligero ensanchamiento de los picos, lo que indica una disminución en el tamaño de los cristalitas con crecimiento (111) y (200). También, se distingue un leve desplazamiento hacia  $2\theta$  mayores, lo que indica una leve disminución en la celda unitaria del material. Por otra parte, para los materiales 66(400), 66(450) y 66(500) se observa en la figura 4.1 el pico característico para la red de  $ZrO_2$  con una gran ancho de pico en  $2\theta = 30^\circ$ , lo cual se debe a una nucleación en los centros metálicos de la red, seguida por un aumento en el tamaño de los cristales. Los materiales 66(450) y 66(500) presentan un  $2\theta$  de ángulo principal mayor que los casos 66(300), 66(350) y 66(400), lo que se debe al cambio en forma y tamaño de la matriz del material.

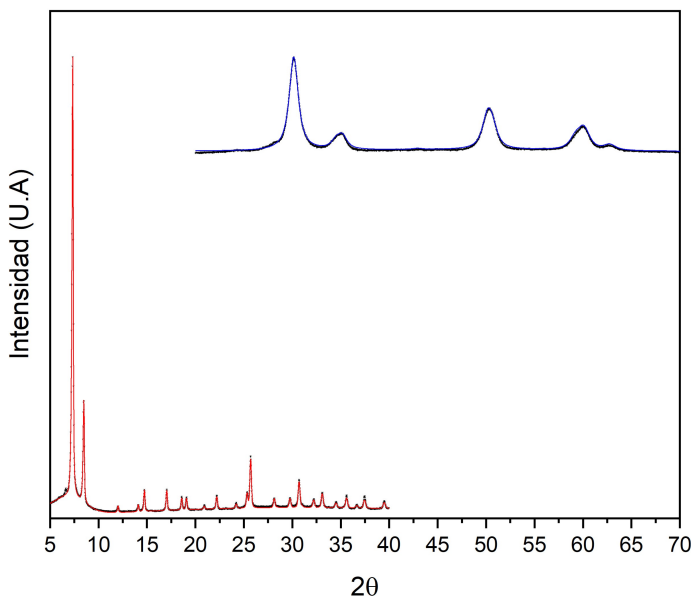


Figura 4.2: Patrón de difracción del MOF UiO66 tratado a: 300 °C (rojo) y 500 °C (azul)

En la figura 4.2 podemos apreciar el ajuste Rietveld sobre los soportes 66(300) (rojo) y 66(500) (azul), en donde se muestra la diferencia en la estructura cristalina. El material 66(300) posee un parámetro de red de  $a = 2,1$  nm, asociado a una celda unitaria de la fase UiO66, cúbica y grupo espacial Fm-3m. El material 66(500),  $a = 0,3$  nm,  $b = 0,3$  nm y  $c = 0,5$  nm asociado a una fase de  $ZrO_2$  tetragonal, con grupo espacial P42/nmc. Con este análisis, se observa el cambio estructural de la celda unitaria al realizar el tratamiento térmico. Si bien ambos materiales poseen alta definición de sus picos y una definida línea base (elemento importante para caracterizar materiales cristalinos), la conformación de la celda unitaria varía desde un ordenamiento cúbico de grupo espacial Fm-3m a 300 °C, hacia una estructura de circonia tetragonal ( $ZrO_2$ ) de grupo espacial P42/nmc a 500 °C.

En la figura 4.3, se muestran las isotermas de adsorción de  $N_2$ , para los soportes 66(140), 66(300), 66(350), 66(400), 66(450) y 66(500). Como se logra apreciar, la adsorción de  $N_2$  disminuye con el aumento de la temperatura de tratamiento. Esto se debe a la disminución del área superficial, como se observa en los valores de la tabla 4.2. Al aumentar la temperatura, se observa una variación en el tipo de isoterma. En los materiales 66(140), 66(300), 66(350) y 66(400) se observa una isoterma de tipo I, característica de materiales micro-nano porosos (poros de menos de 50 nm). En los materiales 66(450) y 66(500) presentan una isoterma de tipo III, característica de materiales no porosos.

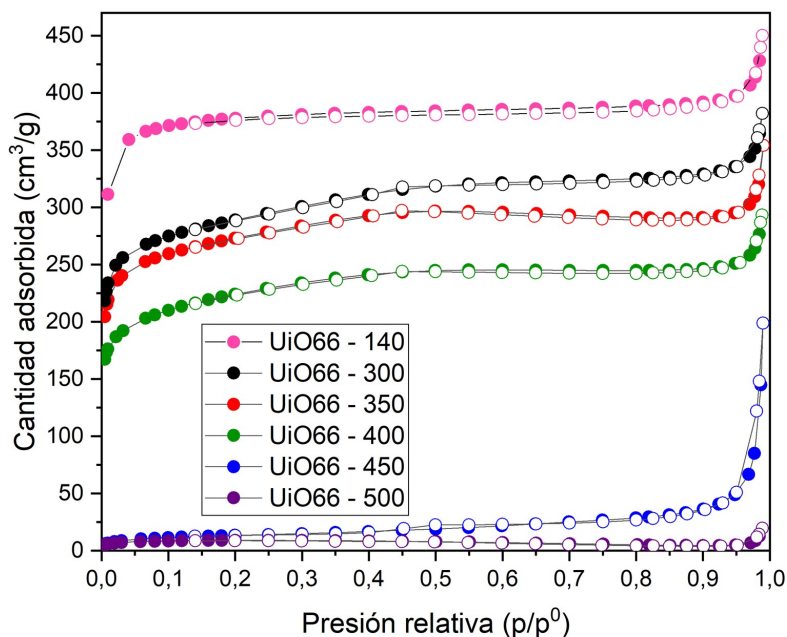


Figura 4.3: Isotermas de  $N_2$  de los materiales: 66(140) (rosado); 66(300) (negro); 66(350) (rojo); 66(400) (verde); 66(450) (azul) y 66(500) (morado).

En la tabla 4.2, se observa los resultados del área BET de los materiales, el volumen de poro y el tamaño promedio de poro. De los datos, se observa que al aumentar la temperatura de tratamiento, se produce una disminución del volumen de poro y un aumento del tamaño promedio de poro, así como también una disminución del área BET. El mayor efecto en el material 66(500) es que logra la disminución del volumen de poro en un valor cercano al 99 % del primer tratamiento y un aumento del tamaño promedio del poro de 36 veces con respecto al material 66(300).

Tabla 4.2: Datos fisisorción de gases del MOF UiO66 tratados térmicamente a distintas temperaturas

Material	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño promedio de poro (nm)
66(140)	1495	0,6	1,61
66(300)	1076	0,50	1,88
66(350)	1007	0,44	1,77
66(400)	812	0,38	1,86
66(450)	47	0,05	28,49
66(500)	33	0,005	57,92

La variación en el ordenamiento cristalino esta acompañada de una brusca caída en el área superficial, la cual se encuentra principalmente en las porosidades del material. En los materiales 66(140), 66(300), 66(350) y 66(400) la estructura se mantiene con alta área superficial y alta cristalinidad, por lo que no se debe hablar de un colapso o variación significativa de la estructura. Así, en este rango de temperatura la variación estructural es leve. A 400 °C se disminuye casi en un 50 % la superficie del material, llegando a 812 m<sup>2</sup>/g. Al formarse la estructura de ZrO<sub>2</sub>, la propiedad textural continúa cayendo en más de un 90 %, con un valor de 33 m<sup>2</sup>/g, característico de los óxidos metálicos [23]. De la estructura inicial de la red, los clúster metálicos corresponden a centros no aislados de la estructura. En el material 66(400) ocurre la nucleación de estos centros, lo que es apreciable al observar el pico característico de la red tetragonal de ZrO<sub>2</sub> (figura 4.3 A). En este punto, la estructura esta completamente deshidroxilada y los centros metálicos de Zr comienzan a ser expuestos. El colapso de la estructura, debido a la combustión de la red del ligando orgánico, permite comprender la disminución del área superficial observada en el análisis BET de las isotermas para materiales tratados a temperaturas superiores a 400 °C.

### 4.3. Catalizadores xNiO/UiO66

#### 4.3.1. 5NiO/UiO66

En la figura 4.4 se muestra el difractogramas obtenidos mediante técnica DRX, para los materiales 5NiO/UiO66(350) (rojo) y 5NiO/UiO66(450) (azul), entre los valores de  $2\theta$  entre 5° y 60°. En los difractogramas, se observan los picos asociados al soporte UiO66. En el caso del material 5NiO/UiO66(350), se observan estos máximos bien definidos, con un leve levantamiento del fondo en aproximadamente  $2\theta = 30^\circ$ . En el material 5NiO/UiO66(400), baja la intensidad de los máximos asociados al soporte y se intensifica la deformación en la línea base. Se tiene que en el ángulo  $2\theta = 30^\circ$  comienza la nucleación en los centros metálicos y la consecuente formación de ZrO<sub>2</sub>. Esta variación en el soporte, se ve afectada en parte por los depósitos de Ni y Rh en la superficie del material, los cuales en un principio, podrían acelerar la formación del ZrO<sub>2</sub>.

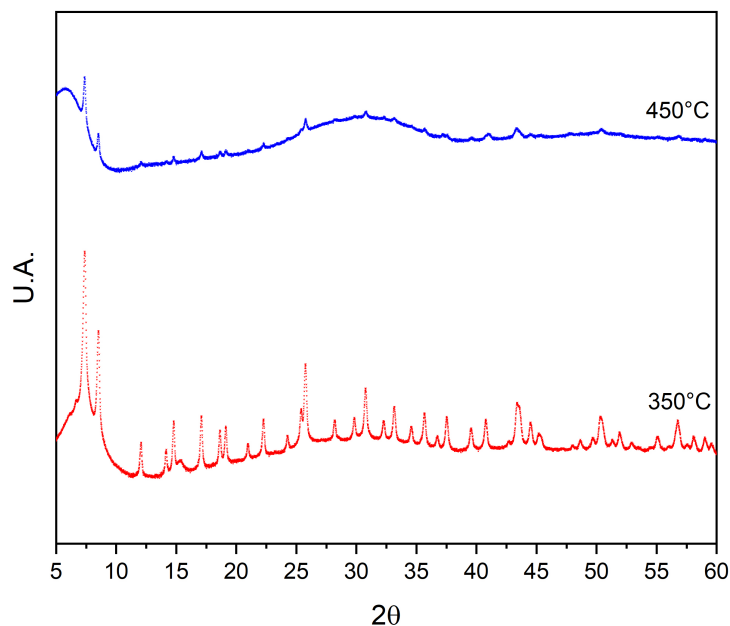


Figura 4.4: Difractogramas de los catalizadores 5NiO/UiO66(350) (rojo) y 5NiO/UiO66(450) (azul).

En la figura 4.5 A, se observa que las isotermas de adsorción de los materiales 5NiO/UiO66(350) y 5NiO/UiO66(450) mantiene la forma de tipo I, y por consiguiente, mantiene la geometría de las porosidades. Cabe señalar, que existe una ligera diferencia en la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbido por los materiales, lo cual se debe principalmente a la disminución del área superficial. El tratamiento térmico realizado promueve la destrucción del material, lo que afecta significativamente en las propiedades texturales.

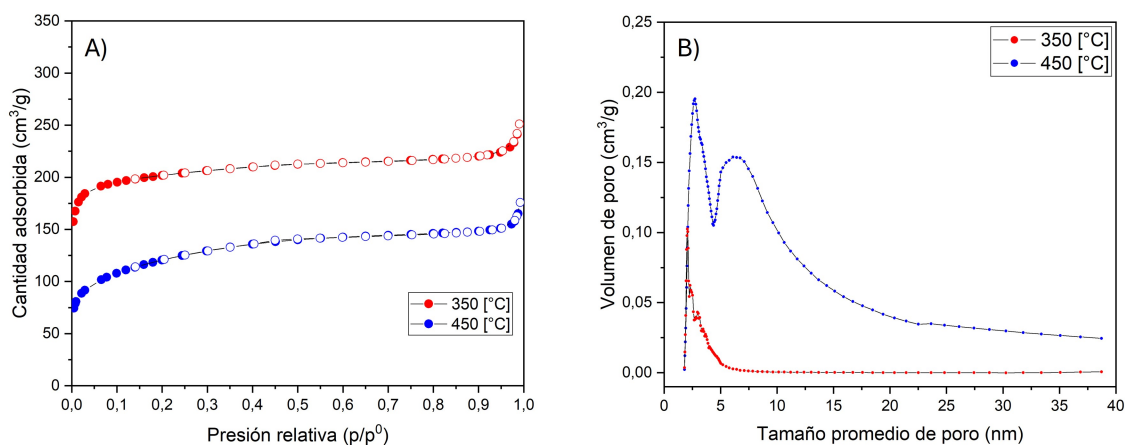


Figura 4.5: Isotermas de N<sub>2</sub> de los materiales y B) Distribución del tamaño de poro de los materiales 5NiO/UiO66(350) (rojo) y 5NiO/UiO66(450) (azul).

En la figura 4.5 B, se observa la distribución de poro dependiente de la temperatura. El material 5NiO/UiO66(350) tiene una distribución microporosa (menor a 5 nm) [61] y mesoporoso (tamaño entre 2 nm y 50 nm) [61]. A diferencia de lo anterior, el material 5NiO/UiO66(400), la intensidad de la fase es mucho menor y existe un aumento del volumen de las cavidades mesoporosas. Esto se relaciona con la disminución del área superficial.

En la tabla 4.3, se observa los resultados de área BET. El material 5NiO/UiO66(350), se evidencia una área de 778 m<sup>2</sup>/g, que equivale a un 95 % del área inicial y la disminución de un 20 % del volumen de poro, lo que indica la destrucción parcial de las cavidades. También, para el material 5NiO/UiO66(450) se observa una disminución de área superficial hasta 436 m<sup>2</sup>/g, siendo un 53 % del área inicial. A partir de estos valores, se observa la disminución de área asociado a una mayor temperatura de tratamiento, así como también un aumento del volumen de los poros, asociado al aumento del tamaño de los poros, lo que se confirma con la distribución en la figura 4.5 B. Este resultado da cuenta sobre la destrucción de la estructura MOF, la cual se inicia en las microporosidades, las cuales se pierden conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico.

Tabla 4.3: Datos fisorción de N<sub>2</sub> para los materiales con 5 % de Ni.

Material	Área BET m <sup>2</sup> /g	Volumen de poro cm <sup>3</sup> /g
5NiO/UiO66(350)	778	0,3
5NiO/UiO66(450)	436	0,2

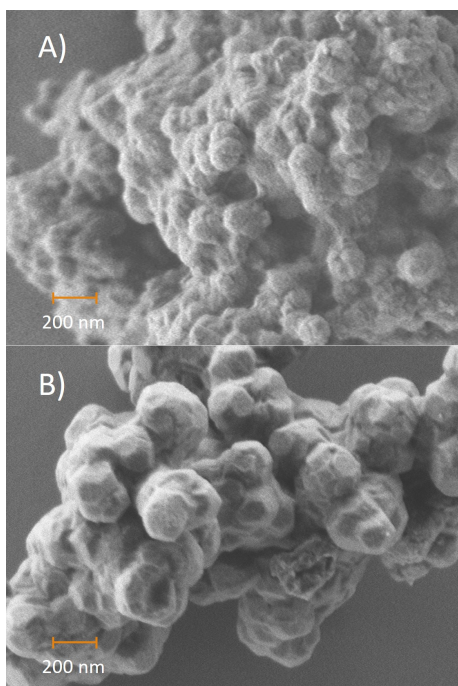


Figura 4.6: Imágenes SEM de los materiales: A) 5NiO/UiO66(350); B) 5NiO/UiO66(450).

En la figura 4.6 se observa la morfología de los materiales 5NiO/UiO66(350) y 5NiO/UiO66(400). En la figura A, se muestra la imagen del material 5NiO/UiO66(350) donde se observan partículas con baja definición, similar al soporte sintetizado. La carga de Ni es baja, tal que no hay un efecto significativo en la morfología del material. En la figura B, se observa el material 5NiO/UiO66(450) con partículas aglomeradas, pero con una mejor definición. Se observa también que las partículas tienen forma de poliedros con crecimiento en distintas direcciones.

### 4.3.2. 10NiO/UiO66

En la figura 4.7 se muestra los difractogramas obtenidos mediante técnica DRX, para los materiales 10NiO/UiO66(300) (negro), 10NiO/UiO66(350) (rojo), 10NiO/UiO66(400) (verde) y 10NiO/UiO66(450) (azul), entre los valores de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  y  $60^\circ$ . De los difractogramas, se observa que en los materiales 10NiO/UiO66(300) y 10NiO/UiO66(350) el picos  $2\theta = 15^\circ$  se diferencia por efecto de la temperatura, haciendo que en el material 10NiO/UiO66(350) se observe una mayor intensidad. En el material 10NiO/UiO66(400) disminuye considerablemente la intensidad de los picos asociado al MOF y se observan la señal del  $ZrO_2$  como un levantamiento de la línea base, en aproximadamente  $2\theta = 30^\circ, 35^\circ$  y  $50^\circ$  [60]. En el material 10NiO/UiO66(450), se completa la destrucción del MOF. Por otra lado, las fases de Ni parecen integrarse a la estructura de  $ZrO_2$ , ya que no se observan picos característicos de esta estructura en los difractogramas.

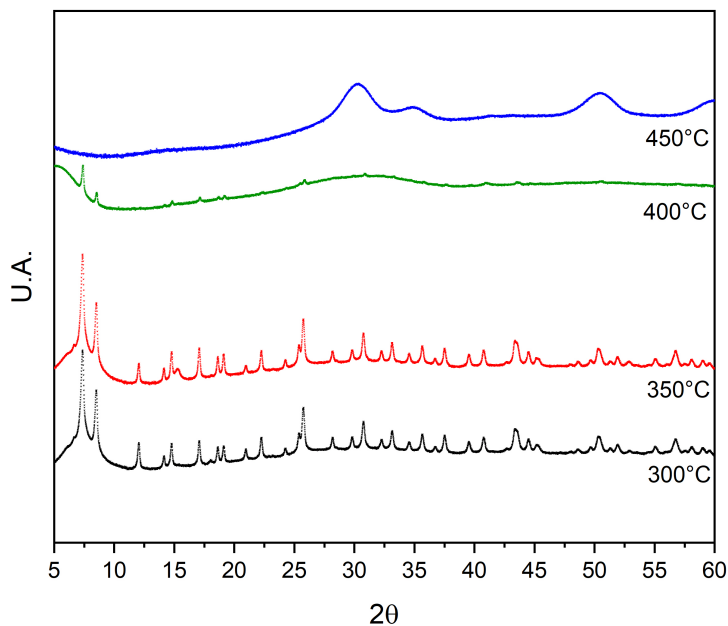


Figura 4.7: Difractogramas de los catalizadores 10NiO/UiO66(300) (negro), 10NiO/UiO66(350) (Rojo), 10NiO/UiO66(400) (verde) y 10NiO/UiO66(450) (azul).



En la figura 4.8 A, se observa que las isothermas de adsorción de  $N_2$  de todos los materiales, mantienen su forma de tipo I-A [61], pero disminuyen la cantidad fisorbida, en comparación al soporte sin Ni. El cambio de la estructura ocurre debido a un aumento de la temperatura de tratamiento, lo cual se complementa con los difractogramas. La variación de área del material 10NiO/UiO66(350) es cercana al 30 % con respecto al material sin Ni, lo que se debe principalmente al aumento en el volumen de los poros, asociado a su destrucción. En el caso del material 10NiO/UiO66(450) ocurre que el depósito de Ni retrasa la destrucción de la fase MOF, lo que permite conservar la porosidad del material.

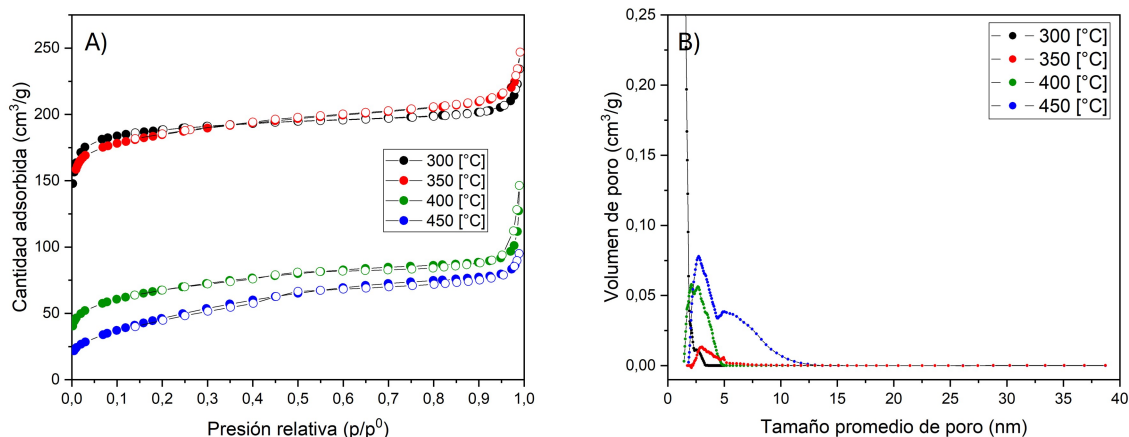


Figura 4.8: A) Isothermas de  $N_2$  de los catalizadores y B) Distribución del tamaño de poro para los catalizadores 10NiO/UiO66(300) (negro), 10NiO/UiO66(350) (Rojo), 10NiO/UiO66(400) (verde) y 10NiO/UiO66(450) (azul).

En la figura 4.8 B, se observa que los materiales presentan una distribución de poro en el rango microporoso y mesoporoso [61]. Los resultados muestran una tendencia de aumento del tamaño de poro y el volumen encerrado por ellos, por efecto del tratamiento térmico. El tamaño máximo alcanzado por este aumento corresponde a 10 nm, lo cual sigue siendo un tamaño de poro en el rango mesoporoso. A medida que se aumenta la temperatura, el material comienza a combustionarse, generando la pérdida de elementos de la celda, y como consecuencia la destrucción de la red, generando el colapso de las microporosidades.

En la tabla 4.4 se observan los valores para el área BET y volumen de poro para los catalizadores con carga 10 % de Ni. De estos datos, se sostiene la disminución de área asociada a la impregnación de Ni en el MOF, así como también debido al tratamiento térmico. En comparación con el caso de 5 % de Ni, existe una disminución mayor del área BET. Para el material 10NiO/UiO66(300) se obtiene un área de  $735 m^2/g$ , lo que significa una disminución del 30 % con respecto al material 66(300). En el caso del material 10NiO/UiO66(450) se obtiene un área de  $244 m^2/g$ , lo que supone un aumento en comparación al material 66(450), lo que indica que el Ni adicionado mantiene la porosidad en la estructura, permitiendo retardar la desaparición del MOF.

Tabla 4.4: Datos fisisorción de N<sub>2</sub> para los materiales con 10 % de Ni.

Material	Área BET m <sup>2</sup> /g	Volumen de poro cm <sup>3</sup> /g
10NiO/UiO66(300)	735	0,26
10NiO/UiO66(350)	714	0,30
10NiO/UiO66(400)	244	0,1
10NiO/UiO66(450)	152	0,09

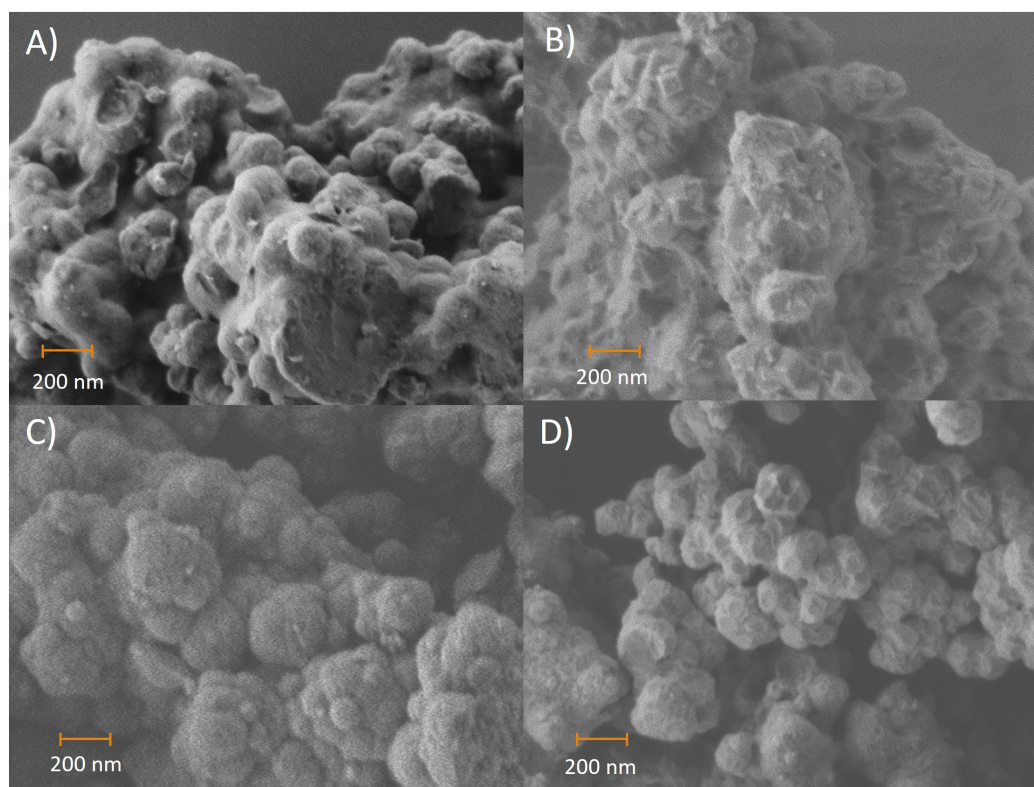


Figura 4.9: Imágenes SEM de los materiales A) 10NiO/UiO66(300), B) 10NiO/UiO66(350), C) 10NiO/UiO66(400) y D) 10NiO/UiO66(450).

En la figura 4.9 se pueden apreciar las imágenes SEM de los materiales 10NiO/UiO66(300), 10NiO/UiO66(350), 10NiO/UiO66(400) y 10NiO/UiO66(450). En estas imágenes se observa un cambio significativo en la morfología de los materiales, conforme aumenta la temperatura de tratamiento. El cambio se manifiesta principalmente en la definición de las partículas y en la homogeneidad. En el material 10NiO/UiO66(300), se observa un aglomerado con un depósito superficial, el cual introduce desorden a la estructura. En el caso de los materiales 10NiO/UiO66(350) y 10Ni/UiO66(400), se aprecia la desaparición del depósito superficial en la estructura, con el inicio de la definición de los bordes en las partículas. La homogeneidad de tamaño varía en los materiales 10NiO/UiO66(350) y 10NiO/UiO66(400), donde no se define un tamaño predominante, debido al alto grado de aglomeración de las estructuras. En el caso del material 10NiO/UiO66(450), se alcanza una mejor definición de los bordes que definen las partículas, observando una morfología de poliedros aglomerados.

### 4.3.3. 15NiO/Uio66

En la figura 4.10 se muestra el difractogramas obtenidos mediante técnica DRX, para los materiales 15NiO/Uio66(300) (negro), 15NiO/Uio66(350) (rojo), 15NiO/Uio66(400) (verde) y 15NiO/Uio66(450) (azul), entre los valores de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  y  $60^\circ$ .

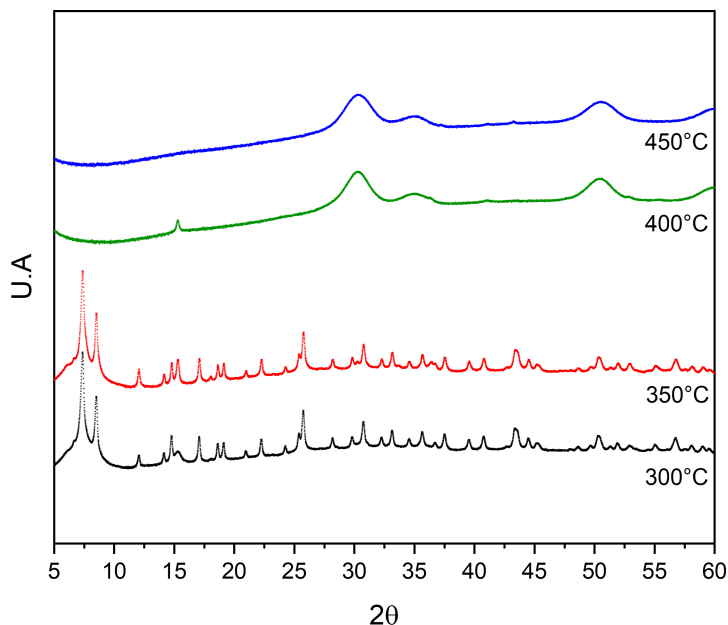


Figura 4.10: Difractogramas de los materiales 15NiO/Uio66(300) (negro), 15NiO/Uio66(350) (Rojo), 15NiO/Uio66(400) (verde) y 15NiO/Uio66(450) (azul).

De los difractogramas se observa que los cambios en la estructura de los materiales 15NiO/Uio66(300), 15NiO/Uio66(350), 15NiO/Uio66(400) y 15NiO/Uio66(450), ocurren a menores temperaturas que en los materiales con menor carga de Ni. Los materiales 15NiO/Uio66(300) y 15NiO/Uio66(350) presentan la estructura MOF del soporte. Al igual que en el caso 10% de Ni, se observa un pico a los  $15^\circ$  que es apreciable incluso en el material 15NiO/Uio66(400), pico que aumenta su intensidad con el aumento de la temperatura. El Ni se adhiere a la superficie para luego integrarse a la estructura en el material, como se observa en el difractograma del material 15NiO/Uio66(450), el cual no presenta picos de otra estructura. Una característica que da cuenta de la mejora al adicionar los metales, es la mayor definición de los picos del  $ZrO_2$  en los materiales 15NiO/Uio66(400), con respecto a los materiales 5NiO/Uio66(400) y 10NiO/Uio66(400).

En la figura 4.11 A, se observa que las isotermas de adsorción mantienen su forma para el material 15NiO/Uio66(300) y 15NiO/Uio66(350) con respecto al MOF, mostrando una isoterma tipo I-A [61]. Para este tipo de isoterma, el área superficial se encuentra principalmente en los poros y con un tamaño menor a 5 nm. En el material 15NiO/Uio66(400), se observa un cambio en las propiedades texturales, principalmente en la forma de la isoterma

de tipo IV [61]. Este tipo de isoterma es característica de materiales adsorbentes con mesoporos y una meseta a presiones intermedias, asociada a la adsorción debido a la generación de multicapas de adsorbato en la superficie [61]. En el caso del material 15NiO/UiO66(450), se consolida la isoterma de tipo IV [61], y la meseta de adsorción por multicapa comienza a una presión relativa de 0,7.

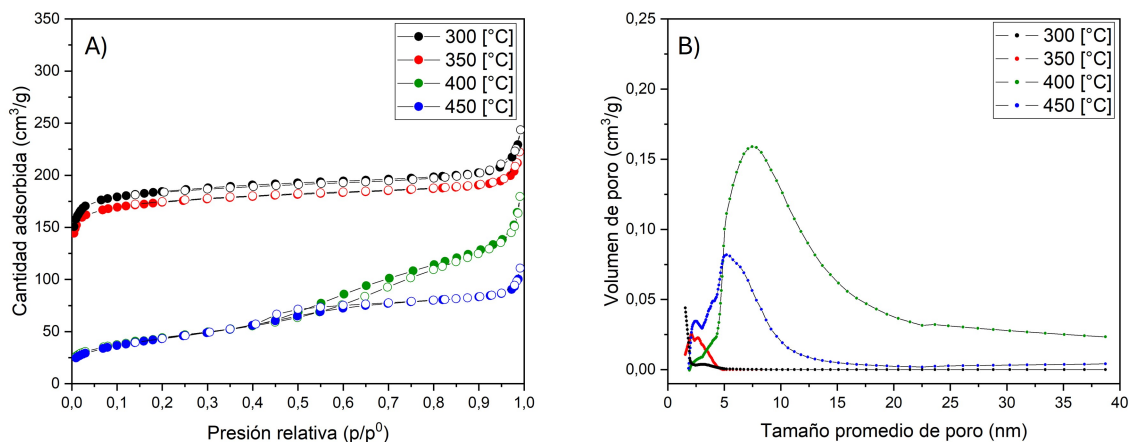


Figura 4.11: A) Isotermas de N<sub>2</sub> de los catalizadores y B) Distribución del tamaño de poro para los catalizadores 15NiO/UiO66(300) (negro), 15NiO/UiO66(350) (Rojo), 15NiO/UiO66(400) (verde) y 15NiO/UiO66(450) (azul).

En la figura 4.11 B, se observa que la distribución de poro es heterogénea. Por un lado, para los materiales 15NiO/UiO66(300) y 15NiO/UiO66(350) se observa una distribución microporosa, con un ligero aumento en el volumen de poro para el caso del material 15NiO/UiO66(350). Por otro lado, para los materiales 15NiO/UiO66(400) y 15NiO/UiO66(450) se observa una distribución mesoporosa, con un aumento significativo en el volumen de los poros. Estos resultados confirman que la destrucción del MOF hacia una estructura de ZrO<sub>2</sub> esta determinada por el colapso de las microporosidades, así como también un aumento del volumen encerrado.

Tabla 4.5: Datos fisisorción de gases para los catalizadores 15NiO/UiO66(300), 15NiO/UiO66(350), 15NiO/UiO66(400) y 15NiO/UiO66(450).

Material	Área BET m <sup>2</sup> /g	Volumen de poro cm <sup>3</sup> /g
15NiO/UiO66(300)	741	0,31
15NiO/UiO66(350)	573	0,24
15NiO/UiO66(400)	156	0,18
15NiO/UiO66(450)	157	0,11

En la tabla 4.5 se observan los valores del área BET y volumen de poro para los catalizado-

res 15 % de Ni. El material 15NiO/UiO66(300) posee un área superficial de 741 m<sup>2</sup>/g, lo que significa un leve aumento en comparación al material 10NiO/UiO66(300). De los datos se observa una disminución en el área BET, comparando los materiales 66(350), 5NiO/UiO66(350), 10NiO/UiO66(350) y 15NiO/UiO66/(350), obteniéndose valores de 1007 m<sup>2</sup>/g, 778 m<sup>2</sup>/g, 714 m<sup>2</sup>/g y 573 m<sup>2</sup>/g respectivamente. Por otra parte, la disminución del volumen de poro también disminuye, lo que se relaciona con el cambio de la matriz desde la red MOF a una estructura de ZrO<sub>2</sub>. Con el aumento de temperatura del tratamiento sobre los catalizadores aumenta el tamaño de las porosidades, como se observa de la comparación de los gráficos 4.5, 4.8 y 4.11 B.

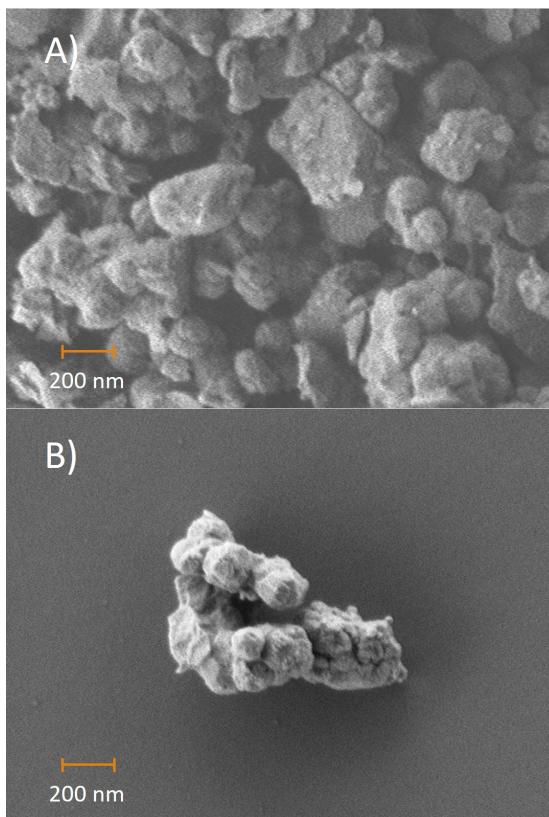


Figura 4.12: Imágenes SEM de los catalizadores: A) 15NiO/UiO66(350); B) 15NiO/UiO66(450).

En la figura 4.12 se observa de las imágenes SEM, la diferencia de morfología entre los materiales 15NiO/UiO66(350) y 15NiO/UiO66(450). Para esta carga metálica, no se consigue una definición como en los casos de menor carga. Esto supone un efecto de la cantidad de Ni en la definición de las partículas. A pesar de esto, se observa una ligera morfología de poliedros, independiente del tratamiento térmico.

## 4.4. Discusión

La aplicación de los tratamientos térmicos al MOF UiO66, entrega información inicial sobre la respuesta de la red y el cambio de las propiedades por efecto de la temperatura.

Mediante DRX se observó un cambio en la celda unitaria, desde una red cúbica con grupo espacial Fm-3m, hacia una red tetragonal con grupo espacial P42/nmc. Mediante el análisis Rietveld de los difractogramas, se confirma que el material 66(300) posee una red cúbica del MOF UiO66, con un parámetro de red de  $a = 2,07$  nm y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Por otro lado, mediante análisis Rietveld al difractograma del material 66(500), se obtuvo una red tetragonal de  $ZrO_2$  con parámetros de red  $a = b = 0,36$  nm,  $c = 0,52$  nm y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Debido a lo anterior, se considera que la aplicación del tratamiento térmico realiza un cambio en la estructura de la red del material 66(500), de forma que también la composición química varía. Esta diferencia se debe principalmente a la descomposición del ligando orgánico, así como también a la deshidroxilación de los centros metálicos. El FWHM obtenido de los difractogramas sugiere que el cambio de la estructura entre los materiales 66(300), 66(350) y 66(400), se deb a un cambio en el tamaño de las orientaciones preferenciales (111) y (200). Acompañado a esto, existe un desplazamiento a hacia  $2\theta$  mayores, lo que indica una disminución en el tamaño de la red. Los puntos de Zr en el MOF UiO66, se encuentran en los clúster metálicos, por lo que en estos clúster se origina la variación estructural. De los difractogramas obtenidos, fue posible observar un pico atribuible a la nucleación en el centro metálico desde el material 66(400) hasta el material 66(500), específicamente en  $2\theta = 30,7^\circ$ , por lo que a esta temperatura se inicia el cambio en la composición del MOF.

El tratamiento térmico realiza una variación de las propiedades texturales del material. Mediante el análisis BET de la isoterma de adsorción de  $N_2$  se obtuvo el cambio de área superficial que concuerda con la variación en la estructura de la celda unitaria. Asociado a la pérdida de la fase UiO66, existe una pérdida del área superficial, la cual pasa de  $1076$  m<sup>2</sup>/g del material 66(300) hasta  $33$  m<sup>2</sup>/g del material 66(500). Relacionado con esta caída del área superficial, existe una variación en el tipo de isoterma, desde una tipo I-A (materiales microporosos y mesoporosos) en los materiales 66(300), 66(350) y 66(400), hacia una tipo III (materiales no porosos) en los materiales 66(450) y 66(500). Esta cambio también manifiesta un cambio en la forma y cantidad de porosidades. Para los materiales 66(300), 66(350) y 66(400) el tamaño promedio de poro están por debajo de los 2 nm, lo que significa una distribución microporosa. Por otro lado, los materiales 66(450) y 66(500) presentan tamaños por sobre los 20 nm, lo que significa una distribución mesoporoso y macroporoso.

En los catalizadores oxidados se estudia la cristalinidad resultante del protocolo de impregnación, analizando como las variables de carga del metal y temperatura de tratamiento afectan a la estructura del material. Luego, mediante análisis de isoterma de adsorción, se analiza como la impregnación y temperatura afectan a las características texturales del material, tales como, área superficial, tamaño promedio de poro y volumen de poro. Por último, se analiza la morfología del los materiales, mediante microscopía SEM.

En la figura 4.13 A, se observa que conforme aumenta la carga de Ni, la intensidad de los picos a  $2\theta = 15,3^\circ$ ,  $18,1^\circ$  y  $30,4^\circ$  también aumenta. Estos picos se relacionan con el depósito de Ni sobre la superficie, ya que existe una relación entre la carga metálica y la intensidad del pico sin diferenciación del tratamiento térmico. También, en la comparación de los difractogramas se observa que no existe mayor diferencia entre las celdas unitarias de las 3 especies, debido a que no existe corrimiento de los picos en  $2\theta$ , por lo que se mantiene la distancia entre los distintos planos de la estructura.



En la figura 4.13 B, se observa que los picos asociados a la fase tetragonal del compuesto  $\text{ZrO}_2$  logran una mayor intensidad y mejor definición, conforme se aumenta la carga de Ni. Considerando que el pico principal de la fase ya mencionada, se encuentra aproximadamente en  $2\theta = 30,5^\circ$ , se puede observar que en el material 5NiO/UiO66(450) existe un levantamiento de la línea base, lo cual indica la nucleación de los centros metálicos en el interior de la red del MOF. En los materiales 10NiO/UiO66(450) y 15NiO/UiO66(450) se observa la estructura consolidada del  $\text{ZrO}_2$  tetragonal, lo cual se aprecia en la superposición de los picos en  $2\theta = 30,5^\circ$  y  $35,6^\circ$ , en el material 5NiO/UiO66(450), sobre la cual la superposición se observa como un pico que se extiende desde  $2\theta = 20^\circ$  y hasta aproximadamente  $2\theta = 38^\circ$ .

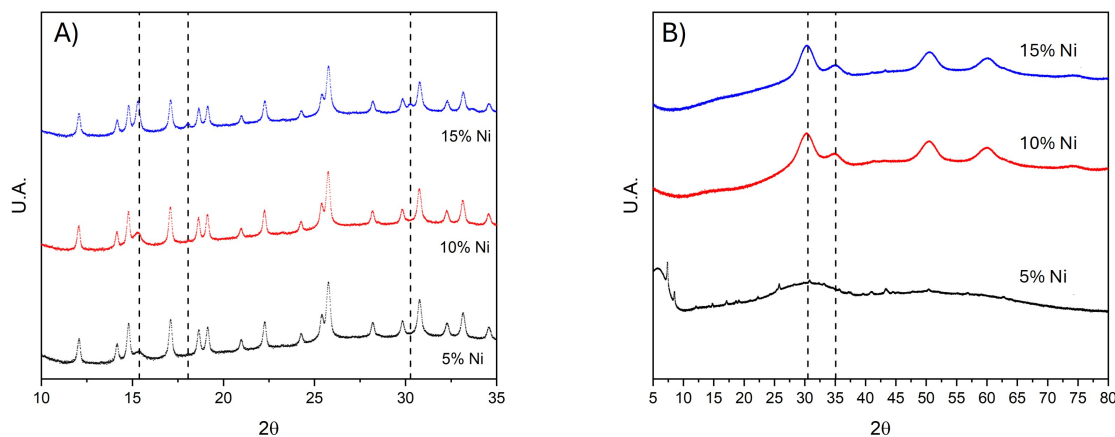


Figura 4.13: Difractogramas de los materiales: A) 5NiO/UiO66(350) (negro), 10NiO/UiO66(350) (rojo) y 15NiO/UiO66(350) (azul); B) 5NiO/UiO66(450) (negro), 10NiO/UiO66(450) (rojo) y 15NiO/UiO66(450) (azul)

Para los materiales sintetizados, se observa la presencia de dos zonas, en donde se enmarca la pérdida de propiedades superficiales del material. Por una parte, se tiene la zona de temperatura de tratamiento de  $300^\circ\text{C}$  y  $350^\circ\text{C}$  caracterizado por una isoterma de tipo I-A y que exhibe el alta área superficial mostrada, incluso con el depósito de Ni y Rh sobre el material. En este rango existe una distribución de tamaño de poros menores a  $15\text{ nm}$  para los catalizadores 5NiO/UiO66(300), 5NiO/UiO66(350), 10NiO/UiO66(300), 10NiO/UiO66(350), 15NiO/UiO66(300) y 15NiO/UiO66(350). La histéresis en esta región es muy débil, lo que indica la presencia de redes de poros conectados [62], principalmente de forma cilíndrica [63]. Estos poros se mantienen principalmente en la región microporosa, con una distribución de poros que no supera los  $5\text{ nm}$  de tamaño.

Los materiales 5NiO/UiO66(400), 5NiO/UiO66(450), 10NiO/UiO66(400), 10NiO/UiO66(450), 15NiO/UiO66(400) y 15NiO/UiO66(450) presentan una relación entre la carga de Ni y la pérdida de las propiedades texturales del soporte, encontrándose en un estado intermedio entre el estado MOF y el  $\text{ZrO}_2$  observado en la figura 4.3, en donde ocurre el colapso de la estructura y se obtiene un material no poroso (de isoterma tipo IV). Este material mantiene las propiedades de alta área superficial (sobre  $200\text{ m}^2/\text{g}$ ) y alta porosidad, a diferencia de materiales

sintetizados anteriormente [40], lo que podría afectar el desempeño catalítico. Finalmente, de los resultados BET, se observa que los materiales se encuentran principalmente en el rango mesoporoso de la distribución de poros, lo que equivale a una tamaño que no supera los 50 nm.

De las imágenes SEM se observa que no existen grandes alteraciones morfológicas conforme se aumenta la carga metálica. Los cambios morfológicos se deben principalmente a la temperatura de tratamiento, la cual alcanza una variación significativa con la calcinación a 450 °C. A esta temperatura existe un cambio de composición en los materiales con carga 10 % y 15 % en Ni, lo cual se refleja en un cambio morfológico. El tratamiento y la pérdida másica permiten una mejor definición y un claro cambio entre los materiales calcinados a 300 °C y a 450 °C. En los materiales tratados a 350 °C, se presenta una aglomeración sobre la cual se puede estimar un tamaño de partícula en torno a los 200 nm, el cual se mantiene prácticamente invariable. Con lo anterior, se puede asumir que la variación morfológica descrita, está asociada al cambio de fase en la estructura interna del material y, en particular, al efecto de la nucleación de los centros metálicos del MOF.

## 4.5. Conclusión

Mediante las técnicas de DRX y fisisorción de gases, se observan los efectos estructurales de la aplicación del tratamiento térmico sobre el soporte, logrando determinar un punto cercano al colapso de la estructura del MOF UiO66 en torno a los 450 °C, debido a la aparición de un pico en  $2\theta = 30,7^\circ$ , atribuible a la fase tetragonal del  $ZrO_2$ . Este punto es importante para el estudio catalítico, ya que, como se observa en los resultados, se pierden propiedades de cristalinidad y porosidad en el material.

Mediante análisis Rietveld de los difractogramas se determinó que el material 66(300), tiene una estructura cúbica, con parámetro de red  $a = 2,07$  nm y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Por otra parte, el material 66(500) presenta una red de  $ZrO_2$  tetragonal, con parámetro de red  $a = b = 0,36$  nm,  $c = 0,52$  nm y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Este cambio indica una reducción del tamaño de la celda, así como una modificación de la composición química del soporte, debido a la combustión propia del tratamiento térmico en aire.

Del análisis BET, se observa un cambio en el tipo de isoterma, desde una de tipo I-A para los materiales 66(300), 66(350) y 66(400), hasta una isoterma tipo III para los materiales 66(450) y 66(500). Este cambio sugiere una transformación de los poros, pasando desde una estructura altamente porosa, con dimensiones menores a 2 nm en el caso de los materiales 66(300), 66(350) y 66(400), hasta la desaparición de los poros, en el caso 66(450) y 66(500). El efecto del tratamiento térmico sobre la estructura de los poros implica una la disminución de su volumen, lo que como resultado significa un decrecimiento del área superficial del material.

La adición de Ni y Rh sobre el MOF UiO66, promueve la formación de  $ZrO_2$ , generando un cambio significativo en la red en los materiales 5NiO/UiO66(450), 10NiO/UiO66(400) y 15NiO/UiO66(400). Particularmente en este último, se encuentran los picos de la fase  $ZrO_2$  muy bien definidos. Estos resultados sugieren un adelanto en la nucleación de los clúster metálicos en comparación al material sin añadir Ni y Rh.



Los catalizadores mantienen la estructura cristalina de la fase UiO66 hasta el tratamiento a 350 °C, lo que se observa en los difractogramas e isothermas de adsorción para los materiales 5NiO/UiO66(300), 5NiO/UiO66(350), 10NiO/UiO66(300), 10NiO/UiO66(350), 15NiO/UiO66(300) y 15Ni/UiO66(350). Luego, los materiales 5NiO/UiO66(450), 10NiO/UiO66(400) sugieren la existencia de una pseudo estructura MOF-ZrO<sub>2</sub>, caracterizada por un levantamiento de la línea base en los difractogramas y un área superficial entre 200 m<sup>2</sup>/g y 400 m<sup>2</sup>/g. Por último, los materiales 10NiO/UiO66(450), 15NiO/UiO66(400) y 15NiO/UiO66(450) indica la presencia de la fase ZrO<sub>2</sub>, de área superficial bajo los 200 m<sup>2</sup>/g y no porosos. Este cambio confirma la variación química de la estructura.

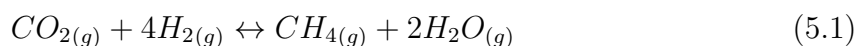
# Capítulo 5

## Estudio catalítico

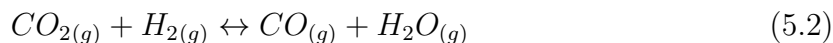
### 5.1. Configuración de la unidad de reacción

Para el estudio catalítico, se preparan las condiciones para llevar a cabo la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ . Específicamente las reacciones de estudio corresponden a:

- Reacción de Sabatier



- Reacción Reverse Water-gas Shift



La primera, corresponde a la reducción de  $\text{CO}_2$  con  $\text{H}_2$ , obteniéndose como producto  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . La segunda, corresponde a la reducción de  $\text{CO}_2$ , de la cual se obtiene  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Debido a que los reactivos son idénticos para ambas reacciones, estas compiten en la generación de los productos de  $\text{CO}$  y  $\text{CH}_4$ .

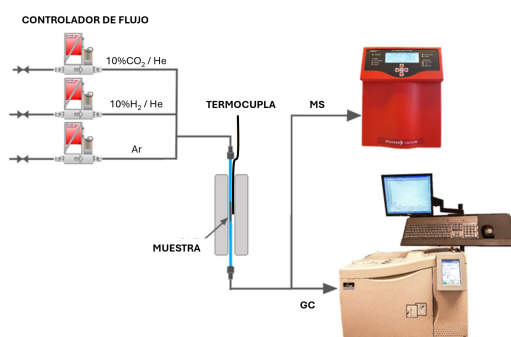


Figura 5.1: Esquema de la configuración del reactor de lecho empacado

Las pruebas catalíticas para la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  (reacción 5.1 y reacción 5.2) se llevan a cabo en una unidad que consiste en un reactor tubular de cuarzo, de tipo lecho empacado, con un diámetro externo de 0,6 mm y un diámetro interno de 0,4 mm, con una longitud aproximada de 20 cm. El reactor está colocado dentro de un horno con un controlador, que permite ajustar la temperatura de reacción mediante una termocupla, como se

observa en la figura 5.1. La alimentación al reactor se realiza con flujos de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$  diluidos en He, además de un flujo de Ar. Para cuantificar los productos de la reacción, se utilizan técnicas de espectrometría de masas (MS) para el monitoreo en tiempo real y cromatografía de gases (GC) para cuantificar las especies de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  en la salida del reactor. En la figura 5.2 se muestra el reactor con las unidades de cuantificación en el Laboratorio de Catalisis Energía de la Universidad de Chile.



Figura 5.2: Unidad de reacción, Laboratorio de Catálisis y Energía, Universidad de Chile.

El reactor es cargado con 400 mg de muestra homogénea, lo cual corresponde a 80 mg de catalizador diluidos sobre 320 mg de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) no poroso, lo que significa una dilución de 1:4 de catalizador: $\text{SiO}_2$ . Las condiciones de flujo corresponden a las protocolos del Laboratorio de Catálisis y Energía y se relaciona con la estequiometría de la reacción 5.1, correspondiente a 15 ml/min de 10%  $\text{CO}_2/\text{He}$ , 60 ml/min de 10%  $\text{H}_2/\text{He}$  y 10 ml/min de Ar, lo que significa una razón de flujo de 4:1 entre  $\text{H}_2:\text{CO}_2$ . Esta razón es utilizada para entregar condiciones favorables de la reacción.

Con el fin de cuantificar la actividad del catalizador, se miden los indicadores de conversión (X) y selectividad (S) a condiciones de temperatura entre 200 °C y la temperatura de estabilidad térmica de la muestra correspondiente.

La conversión de  $\text{CO}_2$  ( $X_{\text{CO}_2}$ ) y selectividad a  $\text{CH}_4$  ( $S_{\text{CH}_4}$ ) y  $\text{CO}$  ( $S_{\text{CO}}$ ) obtenidas fueron determinadas según el cálculo:

- Conversión  $\text{CO}_2$

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}^{\text{Entrada}} - n_{\text{CO}_2}^{\text{Salida}}}{n_{\text{CO}_2}^{\text{Entrada}}} \quad (5.3)$$

- Selectividad  $\text{CH}_4$

$$S_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}^{\text{Salida}}}{n_{\text{CH}_4}^{\text{Salida}} + n_{\text{CO}}^{\text{Salida}}} \quad (5.4)$$

Para:

- $n_{CO_2}^{Entrada}$ : Concentración de  $CO_2$  en la salida del reactor.
- $n_{CO_2}^{Salida}$ : Concentración de  $CO_2$  en la salida del reactor.
- $n_{CH_4}^{Salida}$ : Concentración de  $CH_4$  en la salida del reactor
- $n_{CO}^{Salida}$ : Concentración de  $CO$  en la salida del reactor.

La ecuación 5.3 permite obtener el porcentaje de reactivo  $CO_2$  que es convertido. Por otra parte, la ecuación 5.4 entrega información sobre el porcentaje de  $CO_2$  convertido a  $CH_4$ .

## 5.2. Resultados

### 5.2.1. Reducción térmica

Para determinar la etapa de reducción previa a la reacción, se analizaron las curvas de consumo de  $H_2$  obtenidas mediante reducción a temperatura programada (TPR). Para esto, se llevaron las muestras hasta los 300 °C, a una velocidad de 5 °C/min y en atmósfera reductora, hasta obtener la curva de consumo de  $H_2$  de los catalizadores.

En la figura 5.3 se observan los perfiles de consumo de  $H_2$  en función de la temperatura para los catalizadores: 1) 10Ni/UiO66(300) (negro), 2) 15Ni/67(450) (azul) y 3) 15Ni/ZrO<sub>2</sub>(450) (rojo).

En los perfiles obtenidos, se observa una tendencia para los tres materiales en que el consumo inicia antes de los 250 °C. Para el caso del catalizador 10Ni/UiO66(300) se tiene un pico inicial a los 220 °C, en el caso del catalizador 15Ni/67(450) el pico inicial se alcanza a los 177 °C y el caso del catalizador 15Ni/ZrO<sub>2</sub>(450) se alcanza el mismo pico a los 163 °C. Posteriormente, se observa un segundo pico de consumo en los tres catalizadores de forma que, el material 10Ni/UiO66(300) alcanza su máximo a los 295 °C, 15Ni/67(450) a los 313 °C y por último, el material 15Ni/ZrO<sub>2</sub>(450) a los 332 °C.

Para los perfiles de reducción de la figura 5.3, se observa una relación de tamaño entre el primer pico y el segundo. El material 10Ni/UiO66(300) posee una altura de pico de consumo de  $H_2$  principal de  $1,8 \times 10^{-3}$  unidades, el material 15Ni/67(450) una altura del pico principal de  $3,16 \times 10^{-3}$  unidades y el material 15Ni/ZrO<sub>2</sub>(450) posee una altura de pico principal de  $3,42 \times 10^{-3}$  unidades. Esta variación se debe a la diferencia de carga másica de Ni en los tres materiales. Se observa que la señal en el material 15Ni/ZrO<sub>2</sub>(450), posee una señal más ancha que los otros catalizadores, lo que indica que una mayor cantidad del metal se redujo, necesitando un tiempo mayor para conseguir el efecto buscado en esta etapa.

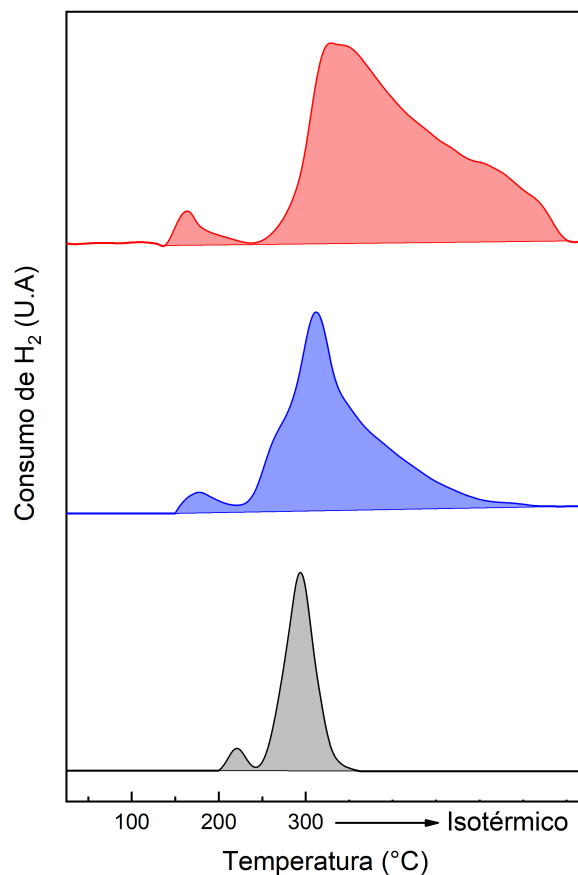


Figura 5.3: Perfil de consumo de hidrogeno en reducción a temperatura programada para los catalizadores: 10Ni/UiO66(300) (negro); 15Ni/67(450) (azul); y 15NiZrO<sub>2</sub>(450) (rojo).

Los picos de consumo de H<sub>2</sub> se atribuyen a la reducción de los metales de Rh y Ni. El primer pico, de baja intensidad, se asocia con la reducción de Rh, cuya carga másica es baja. El cambio de estado de oxidación de Rh<sup>+3</sup> (de Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a Rh<sup>0</sup> ocurre a 150°C [64], según lo reportado en literatura. El segundo pico, comienza aproximadamente a 200 °C, y corresponde a una extensión del consumo generado por el metal Rh. Es un pico con mayor intensidad, asociado a un consumo mayor de H<sub>2</sub>, lo que se debe al cambio de estado del Ni, de Ni<sup>+2</sup> (de NiO) a Ni<sup>0</sup> [65].

### 5.2.2. Resultados catalíticos

Para los rendimientos catalíticos, se consideraron los valores de  $X_{CO_2}$  y  $S_{CH_4}$ , donde las variables de estudio fueron: temperatura de tratamiento térmico; carga de catalizador de Ni; y soporte utilizado.

En una primera instancia, se presentan los resultados para el soporte UiO66 en función de las temperaturas de tratamiento, luego, se muestran los resultados en función de la carga de Ni. Por último, se compara el catalizador de mejor rendimiento catalítico, con un catalizador

de  $ZrO_2$  y un catalizador de UiO67.

### 5.2.2.1. Evaluación catalítica respecto a la temperatura de tratamiento

Cada una de las curvas de actividad se muestran hasta la temperatura de tratamiento. Para mejor comprensión, se dividen los resultados en dos rangos de temperatura: entre 275 °C y 350 °C en donde se observan las actividades de los catalizadores tratados a todas las temperaturas; y entre 350 °C y 450 °C, en donde solo se observan los catalizadores tratados a 350 °C, 400 °C y 450 °C.

En las figuras 5.4, 5.5, 5.6 y 5.7 se observan las actividades para los materiales con distintas cargas metálicas. En el eje izquierdo (naranja) los valores de  $X_{CO_2}$  en línea continua y en el eje derecho (rojo) la  $S_{CH_4}$  en línea punteada. Se presenta la simbología de tratamiento térmico a 300 °C (negro), 350 °C (azul), 400 °C (verde) y 450 °C (morado).

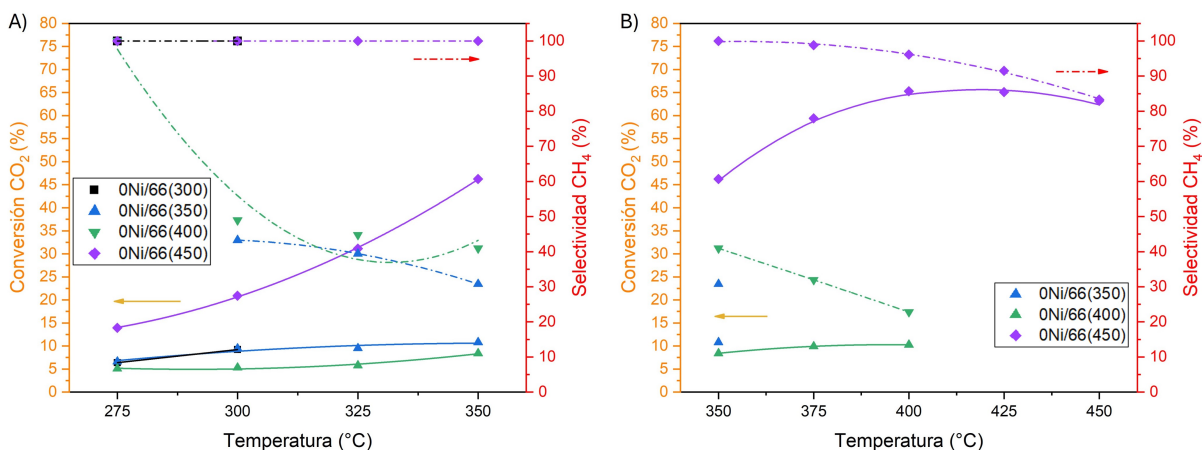


Figura 5.4: Actividad catalítica para los catalizadores 0,5% de Rh, a las temperaturas de reacción: A) 275 °C - 350 °C; B) 350 °C - 450 °C

En la figura 5.4 A, se observan dos resultados. Por un lado, los catalizadores 0Ni/UiO66(300), 0Ni/UiO66(350) y 0Ni/UiO66(400), no superan el 10% de  $X_{CO_2}$ , con una  $S_{CH_4}$  máxima de 100% a una temperatura de reacción de 275 °C. En estos catalizadores ocurre que al aumentar temperatura de reacción (sobre los 300 °C) la  $S_{CH_4}$  de los materiales comienza a disminuir, alcanzando valores bajo el 50%. Por otro lado, el catalizador 0Ni/UiO66(450) presenta un valor máximo de  $X_{CO_2}$  a 350 °C con una  $S_{CH_4}$  del 100%.

En la figura 5.4 B, se observa que los resultados tienden a diferenciarse en los valores de  $X_{CO_2}$ , donde el catalizador 0Ni/UiO66(450) alcanza un máximo de 65% a una temperatura de reacción de 400 °C, y el catalizador 0Ni/UiO66(400) alcanza un máximo de 10%. Es importante mencionar la diferencia existente en la  $S_{CH_4}$  de los catalizadores 0Ni/UiO66(400) y 0Ni/UiO66(450). El catalizador 0Ni/UiO66(450) mantiene una  $S_{CH_4}$  por sobre el 80%, a diferencia del catalizador 0Ni/UiO66(400), cuya  $S_{CH_4}$  disminuye hasta 20%.

El catalizador 0Ni/UiO66(450) alcanzó un valor máximo de  $X_{CO_2}$ , siendo el material con

mejor actividad de este grupo de catalizadores. Estos resultados se relacionan con la capacidad del Rh para disociar el  $H_2$  en la superficie [66], así como también la capacidad del Zr para adsorber el  $CO_2$  a la superficie y así promover la formación de  $CH_4$ . Este catalizador se utilizará como base de comparación para las muestras a las que se añadirá Ni en distintas proporciones másicas.

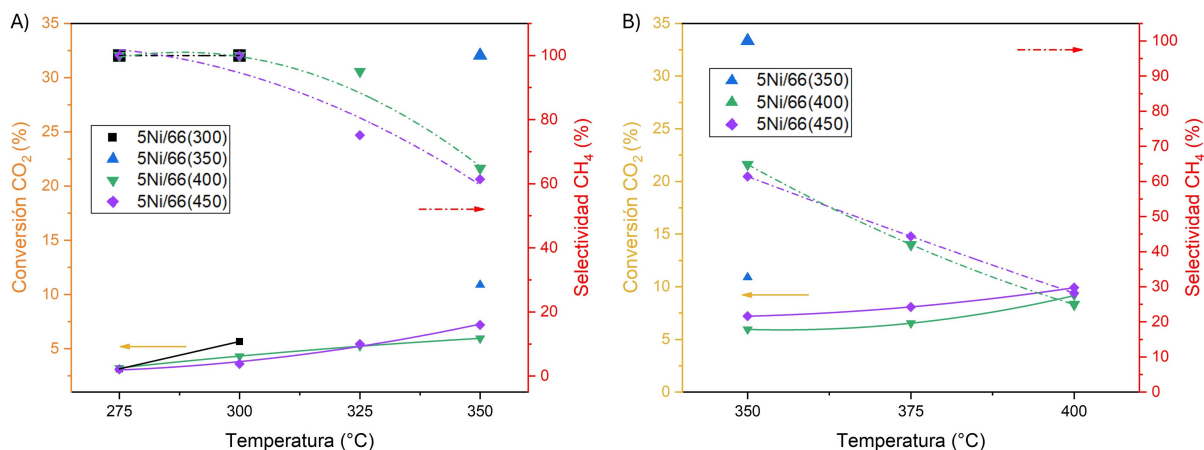


Figura 5.5: Actividad catalítica para los catalizadores 5 % de Ni, a las temperaturas de reacción: A) 275 °C - 350 °C; B) 350 °C - 400 °C

En la figura 5.5 A, se observa que los resultados de los catalizadores 5Ni/Uio66(300), 5Ni/Uio66(400) y 5Ni/Uio66(450) no se diferencian, alcanzando valores de  $X_{CO_2}$  bajo el 10 %, con  $S_{CH_4}$  que decaen a valores cercanos al 60 % a temperatura de reacción de 350 °C. El catalizador 5Ni/Uio66(350) presenta actividad catalítica solo a 350 °C, siendo el valor máximos de  $X_{CO_2}$  y  $S_{CH_4}$ , con un valor de 10 % y 100 % respectivamente.

En la figura 5.5 B, se observa que al aumentar la temperatura de reacción, aumenta la  $X_{CO_2}$  de los catalizadores 5Ni/Uio66(400) y 5Ni/Uio66(450), llegando a un máximo cercano a 10 %, pero disminuyendo la  $S_{CH_4}$  desde los 350 °C de temperatura de reacción, hasta alcanzar mínimos similares en torno al 25 %.

Para los catalizadores con 5 % de Ni, se observa una disminución de la actividad con respecto a los catalizadores únicamente de Rh. En los catalizadores con 5 % de Ni se observa una tendencia al aumento de la  $X_{CO_2}$ , pero una disminución mayor de la  $S_{CH_4}$  en comparación a los catalizadores con 0 % Ni. Esto da cuenta de un efecto contrario al esperado entre Ni y Rh. Sin embargo, el catalizador 5Ni/Uio66(350) alcanza un valor a 350 °C de temperatura de reacción, siendo este el mejor para la serie de catalizadores con 5 % de Ni.

En la figura 5.6 A, se observa que las curvas para los catalizadores 10Ni/Uio66(400) y 10Ni/Uio66(450) presentan  $X_{CO_2}$  bajo 15 %. Por otro lado, los catalizadores 10Ni/Uio66(300) y 10Ni/Uio66(350), presentan  $X_{CO_2}$  sobre el 10 % a temperatura de reacción de 275°C. En particular, el catalizador 10Ni/Uio66(350) muestra una  $X_{CO_2}$  cercana al 25 % a una temperatura de reacción de 350 °C. No obstante, Todos los catalizadores presentan  $S_{CH_4}$  sobre el 80 %. Un caso particular es el material 10Ni/Uio66(400), el cual muestra una caída de la

$S_{CH_4}$  a 300 °C.

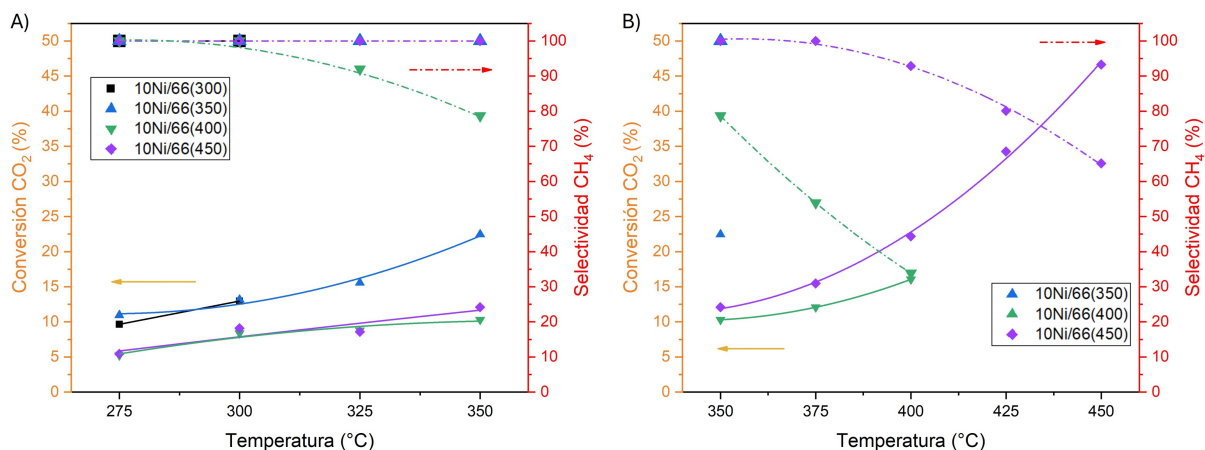


Figura 5.6: Actividad catalítica de los catalizadores 10 % de Ni, a la temperatura de reacción: A) 275 °C - 350 °C; B) 350 °C - 450 °C

En la figura 5.6 B, se observa como aumenta la  $X_{CO_2}$  para los catalizadores 10Ni/UiO66(450) y 10Ni/UiO66(400), los cuales alcanzan valores máximos de 50 % y 18 % respectivamente. Este resultado es acompañado de valores para  $S_{CH_4}$  de 65 % para el catalizador 10Ni/UiO66(450), y un 35 % para el catalizador 10Ni/UiO66(400).

Para la carga de 10 % Ni se observa una diferencia de los resultados para bajas temperaturas de reacción, siendo el catalizador 10Ni/UiO66(350) el material con mayor  $X_{CO_2}$  y  $S_{CH_4}$ . A altas temperaturas, se observa un aumento en la actividad, caracterizado por un aumento de la  $X_{CO_2}$  para los catalizadores 10Ni/UiO66(400) y 10Ni/UiO66(450). Termodinámicamente, a mayores temperaturas se favorece la formación de CO, lo que explica un aumento  $X_{CO_2}$  y una caída en la  $S_{CH_4}$ .

En la figura 5.7 A, se observa que los valores para los catalizadores 15Ni/UiO66(350) y 15Ni/UiO66(450) tienden a un 20 % de  $X_{CO_2}$ , siendo los máximos a una temperatura de reacción de 350 °C. Los catalizadores 15Ni/UiO66(300) y 15Ni/UiO66(400) presentan valores de  $X_{CO_2}$  inferiores al 10 %. Todos los catalizadores mantienen una  $S_{CH_4}$  superior al 95 %, lo que significa una considerable mejora con respecto a los anteriores materiales.

En la figura 5.7 B, se observa que los valores de  $X_{CO_2}$  de los catalizadores 15Ni/UiO66(400) y 15Ni/UiO66(450) aumentan conforme aumenta la temperatura de reacción alcanzando máximos de 40 % y 65 % respectivamente. La  $S_{CH_4}$  para ambos catalizadores se mantiene alta, alcanzando un 90 % para el catalizador 15Ni/UiO66(400) a una temperatura de 400 °C de reacción y un 85 % para el catalizador 15Ni/UiO66(450) a una temperatura de 450 °C de reacción.



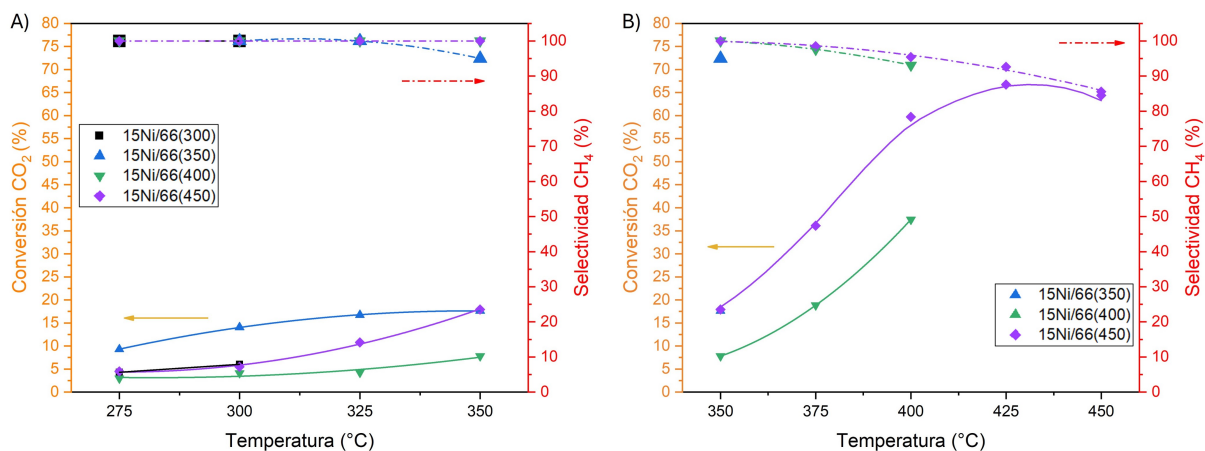


Figura 5.7: Actividad catalítica para los catalizadores 15 % de Ni, a la temperatura de reacción: A) 275 °C - 350 °C; B) 350 °C - 450 °C

Para la carga de 15 % Ni, se observa que a bajas temperaturas de reacción, el catalizador 15Ni/UiO66(350) presenta mayores valores de  $X_{CO_2}$ , con una  $S_{CH_4}$  que supera el 95 %. La disponibilidad de los sitios activos se encuentra apoyada por el ordenamiento cristalino de la fase existente, así como también el área superficial del material. A mayores temperaturas de reacción, existe un aumento de  $X_{CO_2}$  acompañado de una  $S_{CH_4}$  por sobre el 90 % para los materiales 15Ni/UiO66(400) y 15Ni/UiO66(450).

Con lo anterior, se tiene que el efecto del tratamiento y la consiguiente desaparición de la estructura inicial mejora la disponibilidad de los sitios metálicos de Ni, Rh y Zr, lo que se refleja en una mejor actividad, especialmente a temperaturas de reacción por sobre 375 °C. La estructura del UiO66, entrega al catalizador una gran superficie y cristalinidad. Con el aumento la temperatura del tratamiento y el cambio estructural, permite aumentar los valores de  $X_{CO_2}$  y  $S_{CH_4}$ .

### 5.2.2.2. Evaluación catalítica respecto a la carga de metal

Cada una de las curvas de actividad obtenidas son mostradas en función de la temperatura de tratamiento, por lo que no se tiene el mismo rango de trabajo para todos los catalizadores.

En la figura 5.8 se observan las actividades para los materiales tratados a distintas temperaturas según la carga metálica de Ni. En el eje izquierdo (naranja) los valores de  $X_{CO_2}$  en línea continua y en el eje derecho (rojo) la  $S_{CH_4}$  en línea punteada. La simbología utilizada para los distintos catalizadores son: 0 % Ni (negro); 5 % Ni (azul); 10 % Ni (verde) y 15 % Ni (morado).

En la figura 5.8 A, se observa que los catalizadores presentan  $X_{CO_2}$  menores a 15 %, siendo los valores mínimos los catalizadores 5Ni/UiO66(300) y 10Ni/UiO66(300). Los catalizadores alcanzan sus valores máximos a la temperatura de reacción de 350 °C, siendo el con mayor valor el catalizador 10Ni/UiO66(300). La  $S_{CH_4}$  de los materiales se mantiene constante en 100 %, sin embargo, para los catalizadores 10Ni/UiO66(300) y 15Ni/UiO66(300) solo se ob-

serva  $S_{CH_4}$  a contar de los 275 °C de temperatura de reacción.

Para los catalizadores, se observa que la  $S_{CH_4}$  es alta para todos los materiales, siendo de un 100 % hasta los 300 °C de temperatura de reacción. En este rango de temperatura se observa que el catalizador 10Ni/UiO66(300) alcanza la mayor actividad catalítica de 14 %. Por debajo este valor, se encuentran los catalizadores 0Ni/UiO66(300), 5Ni/UiO66(300) y 15Ni/UiO66(300). Dados los resultados, se observa que la actividad para los catalizadores 5Ni/UiO66(300) y 15Ni/UiO66(300) exponen el sitio activo en la misma cantidad, alcanzando valores en un mismo rango.

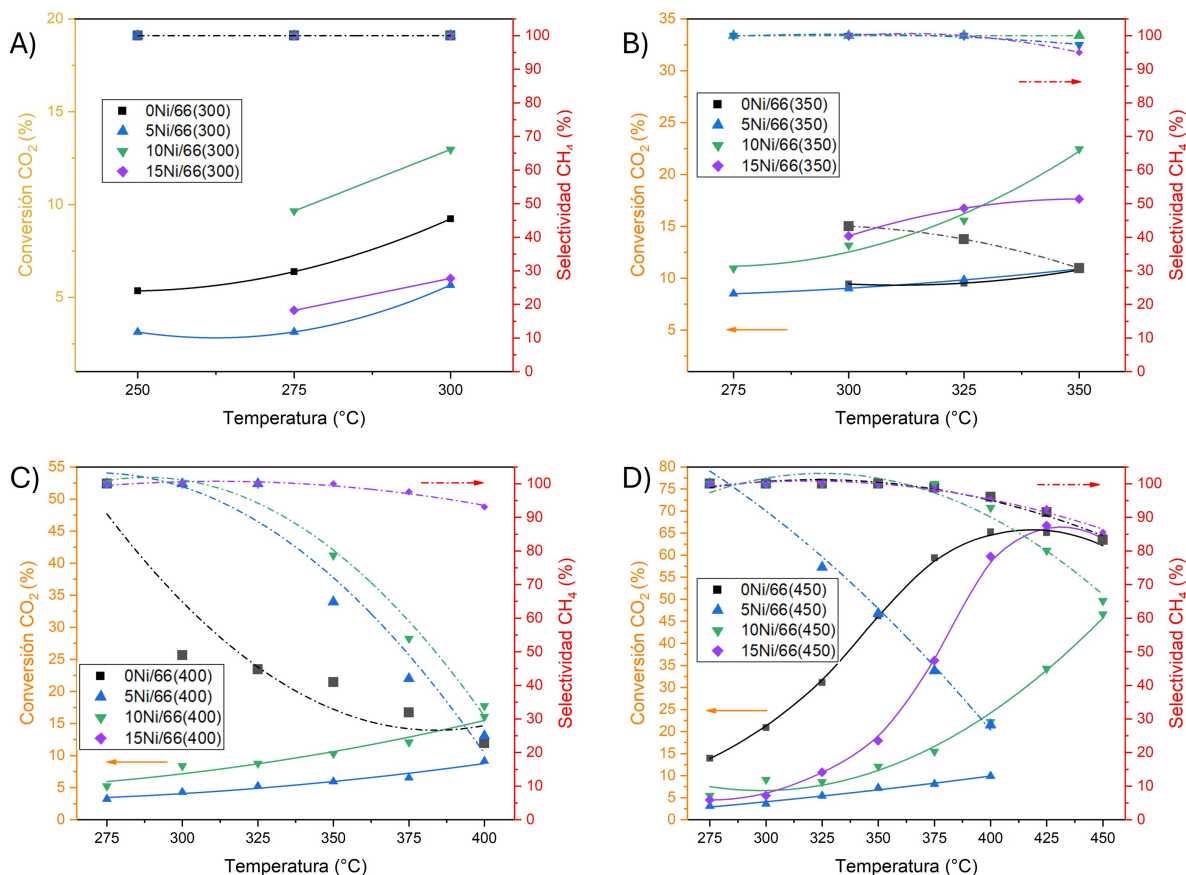


Figura 5.8: Actividad catalítica para los catalizadores tratados térmicamente respecto a la carga Ni: A) 300 °C; B) 350 °C; C) 400 °C; D) 450 °C

En la figura 5.8 B, se observa que los catalizadores 0Ni/UiO66(350) y 15Ni/UiO66(350) presentan actividad catalítica entre los 300 °C y 350 °C de temperatura de reacción, a excepción de los catalizadores 5Ni/UiO66(350) y 10Ni/UiO66(350), los cuales presentan actividad desde los 275 °C. Esta actividad viene dada por  $X_{CO_2}$  que van desde el 6 % para el catalizador 0Ni/UiO66(350) hasta 22 % del catalizador 10Ni/UiO66(350). Además, se alcanzan valores de  $S_{CH_4}$  sobre el 95 % para los catalizadores 5Ni/UiO66(350), 10Ni/UiO66(350) y 15Ni/UiO66(350), y valores entre 50 % y 30 % para el catalizador 0Ni/UiO66(350), el cual alcanza su mínimo a los 350 °C de temperatura de reacción.

Para los materiales tratados a 350 °C, se observa que existen diferencias significativas en los valores de  $X_{CO_2}$ , pero mantienen valores de  $S_{CH_4}$  cercanos a un 100 %. A pesar de esto, la  $X_{CO_2}$  del catalizador 10Ni/UiO66(350) es la mayor, acompañado de una  $S_{CH_4}$  del 100 %. Estos catalizadores se encuentran soportados sobre una estructura porosa, por lo que la carga 10 % de Ni alcanza un valor máximo en comparación a los otros catalizadores.

En la figura 5.8 C, se observa que los catalizadores 0Ni/UiO66(400), 5Ni/UiO66(400) y 10Ni/UiO66(400) alcanzan valores de  $X_{CO_2}$  que van hasta el 15 % siendo los máximos a 400 °C. También, se observa que el catalizador 15Ni/UiO66(400) cambia la pendiente de  $X_{CO_2}$  a los 350 °C, llegando a un máximo de 37 %. A medida que se aumenta la carga de Ni, la  $S_{CH_4}$  de los materiales tiene un orden de menor a mayor, tal que primero está el catalizador 0Ni/UiO66(400) ( $S_{CH_4}$  máxima de 22 %), luego el catalizador 5Ni/UiO66(400) ( $S_{CH_4}$  de 25 %), seguido del catalizador 10Ni/UiO66(400) ( $S_{CH_4}$  de 92 %) y por último el catalizador 15Ni/UiO66(400) ( $S_{CH_4}$  de 93 %).

Para los materiales tratados a 400 °C, se observa que el efecto de la carga comienza a ser significativo en el resultado catalítico, de forma que la mayor actividad se muestra en el material 15Ni/UiO66(400). Con el aumento de Ni, se observa una tendencia de aumento en la actividad, marcado por un aumento de la  $S_{CH_4}$ . Estructuralmente, la carga de Ni acelera la formación de  $ZrO_2$  tetragonal, lo que significa una mejor relación Ni-Rh-Zr, lo que como consecuencia mejora la actividad en la reacción de hidrogenación de  $CO_2$ , permitiendo que el cambio de fase consiga una mejor dispersión de Ni y Rh en la superficie.

En la figura 5.8 D, se observa una tendencia al aumento de la  $X_{CO_2}$  de los catalizadores 5Ni/UiO66(450), 10Ni/UiO66(450) y 15Ni/UiO66(450), alcanzando valores máximos 15 %, 46 % y 66 % respectivamente. El material 0Ni/UiO66(450) muestra una  $X_{CO_2}$  similar al material 15Ni/UiO66(450), siendo esta de 65 % en su valor máximo. Complementariamente, se aprecia un aumento en la  $S_{CH_4}$  conforme se incrementa la carga de Ni. Particularmente, en los casos 0Ni/UiO66(450) y 15Ni/UiO66(450) se observa una similitud en tendencia y valor, siendo de 83 % y 85 % respectivamente.

Para los materiales tratados a 450 °C, se observa que la diferencia entre las curvas de  $X_{CO_2}$  se relaciona a la carga de Ni en los catalizadores. Un caso particular corresponde al material 0Ni/UiO66(450), el cual tiene mayor grado de  $X_{CO_2}$  a bajas temperaturas, muy por encima los otros catalizadores. Si se considera una  $S_{CH_4}$  del 90 % en los catalizadores, es notorio que: para el catalizador 0Ni/UiO66(450) se tiene una  $X_{CO_2}$  de 65 % a una temperatura de reacción de 425 °C; para el catalizador 5Ni/UiO66(450) se tiene una  $X_{CO_2}$  de 5 % a una temperatura de reacción de 300 °C; para el catalizador 10Ni/UiO66(450) una  $X_{CO_2}$  20 % a una temperatura de reacción de 400 °C y, por último, para el catalizador 15Ni/UiO66(450) se tiene un 66 % a una temperatura de reacción de 450 °C. De esta información, se observa que el desplazamiento a mayor  $X_{CO_2}$  está relacionado con un mayor contenido del metal Ni y a altas temperaturas de reacción. Esta observación sugiere, que a mayores temperaturas de reacción se tiene una dependencia de la cantidad de Ni en el catalizador.

### 5.2.2.3. Evaluación catalítica comparada con otros soportes

La figura 5.9 corresponde a la actividad catalítica de los catalizadores con una carga metálica de 15 % Ni tratados térmicamente a 450 °C, considerando los soportes UiO66, UiO67 y  $ZrO_2$  comercial. En la figura, se observa en el eje izquierdo (naranja) los valores de  $X_{CO_2}$  y en el eje derecho (rojo) la  $S_{CH_4}$ . Se presenta la simbología de los catalizadores, 15Ni/UiO66(450) en negro, 15Ni/67(450) en rojo y 15Ni/ $ZrO_2$ (450) en azul.

En la figura 5.9 se observa que en el rango entre 275 °C y 350 °C los catalizadores 15Ni/UiO66(450) y 15Ni/67(450) son menos activos que el catalizador 15Ni/ $ZrO_2$ (450), con una diferencia cercana a un 10 % en valores de  $X_{CO_2}$ . A mayores temperaturas de reacción, (sobre 375 °C), el catalizador 15Ni/UiO66(450) supera los materiales 15Ni/67(450) y 15Ni/ $ZrO_2$ (450). La estructura del catalizador 15Ni/UiO66(450) logra valores de  $X_{CO_2}$  cercanas al 64 % con una  $S_{CH_4}$  de casi el 100 % en todo el rango de temperatura de reacción, lo que está muy por encima los valores del catalizador 15Ni/ $ZrO_2$ (450), el cuál llega a un máximo de 44 % de  $X_{CO_2}$ , con una  $S_{CH_4}$  del 80 % a  $CH_4$ .

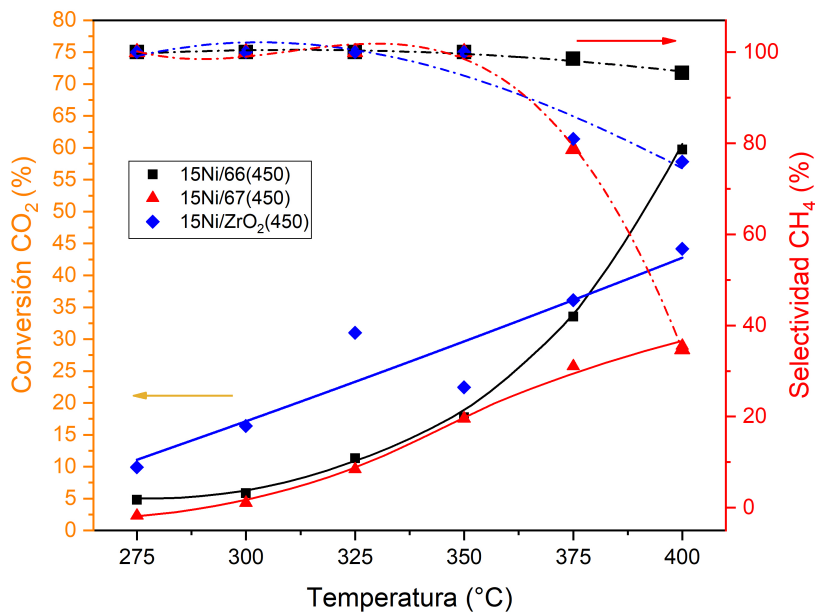


Figura 5.9: Actividad catalítica para los catalizadores 15 % de Ni de  $ZrO_2$  tratados térmicamente hasta 450 °C

## 5.3. Discusión

Los resultados de actividad presentados en el apartado 5.2.2 permiten analizar el efecto del tratamiento térmico, la carga de Ni y el soporte en el desempeño catalítico de los catalizadores estudiados. Estos resultados se interpretan en función de los cambios en la estructura de los catalizadores, así como también en las variaciones en su composición química observadas mediante las caracterizaciones. Los materiales sintetizados tienden a la formación de  $ZrO_2$

a partir del MOF UiO66 a diferentes temperaturas. El cambio en la estructura depende del tratamiento térmico y de la cantidad de Ni añadida. Asociado al cambio en la fase, se observa también una modificación en las propiedades texturales, principalmente la porosidad, el área superficial y la morfología. A continuación, se discutirá el efecto del cambio en la matriz del catalizador, así como también la influencia del Ni en la actividad de los catalizadores.

### 5.3.1. Sobre el efecto de la temperatura

A partir de los resultados presentados en el apartado 5.2.2.1 se observa el efecto del tratamiento térmico sobre la estructura de la celda unitaria del soporte de los catalizadores, así como la disgregación de las partículas de los materiales sintetizados. Estos factores producen diferencias significativas en la actividad catalítica.

En el caso de los catalizadores 5Ni/UiO66(300), 5Ni/UiO66(350), 5Ni/UiO66(400) y 5Ni/UiO66(450), no se observan grandes cambios en la actividad catalítica, alcanzando valores de  $X_{CO_2}$  cercanos al 15 %. Al comparar estos resultados con las caracterizaciones realizadas, se observa que el tratamiento térmico genera leves cambios a nivel estructural, principalmente al inicio de la nucleación de los centros metálicos del MOF. La estructura de la celda unitaria para los catalizadores con 5 % de Ni no presenta grandes variaciones, como se observa en los difractogramas referentes al MOF, así como también en los resultados texturales de los catalizadores. En la isoterma de los catalizadores se observa que se mantiene la forma de los poros, pero no el tamaño, los cuales tienden a adquirir dimensiones en el rango mesoporoso. Este cambio dimensional no produce variaciones significativas en la actividad catalítica. Complementariamente, se observa un efecto negativo en la  $S_{CH_4}$  de los materiales al aplicar los tratamientos térmicos. A 450 °C se obtuvo una pseudoestructura de MOF-ZrO<sub>2</sub>, la cual muestra una baja  $S_{CH_4}$  a la formación de CH<sub>4</sub>. Esta pseudo estructura promueve la formación de CO debido a que inhabilita los centros metálicos, particularmente el Ni, lo que a su vez disminuye la disponibilidad de H<sub>2</sub> disociado en la superficie. Esto perjudica el desempeño del catalizador dado que la reacción 5.1 necesita una mayor cantidad de H<sub>2</sub> que la reacción 5.2.

En el caso de los catalizadores 10Ni/UiO66(300), 10Ni/UiO66(350), 10Ni/UiO66(400) y 10Ni/UiO66(450), se observa de una mejor manera la variación estructural del soporte. Los materiales sintetizados muestran un cambio estructural gradual, desde una estructura MOF obtenida a los 300 °C hasta la consolidación de una red de ZrO<sub>2</sub> tetragonal a los 450 °C. La aplicación del tratamiento térmico no realiza cambios significativos en los difractogramas de los catalizadores 10Ni/UiO66(300) y 10Ni/UiO66(350), lo que significa que se mantienen las características del tipo de celda unitaria, área BET y porosidad. En los catalizadores 10Ni/UiO66(400) y 10Ni/UiO66(450) el tratamiento afecta todas las propiedades del MOF, perdiendo principalmente la fase, y en menor medida, la porosidad y área superficial del material.

A las temperaturas de reacción entre los 275 °C y 350 °C, se observa que la cinética de la reacción de metanación se favorece en los catalizadores 10Ni/UiO66(300) y 10Ni/UiO66(350), donde los valores de la  $X_{CO_2}$  son similares entre si, y superiores a los catalizadores 10Ni/UiO66(400) y 10Ni/UiO66(450). En el caso del catalizador 10Ni/UiO66(400), la  $S_{CH_4}$  disminuye a temperaturas por debajo los 300 °C, lo que también ocurre en el catalizador 5Ni/UiO66(400). En ambos catalizadores se observa una pseudo-fase MOF-ZrO<sub>2</sub>, a la cual es responsable de

la baja  $S_{CH_4}$  a  $CH_4$ , asociado a un aumento en la formación de CO.

Los tratamientos térmicos en los catalizadores 10Ni/UiO66(400) y 10Ni/UiO66(450), provocan una mayor variación en la estructura del soporte, ya que se forma  $ZrO_2$ , ya sea de manera total o parcial. La formación de esta estructura mantiene hasta cierto punto el nivel de porosidad, como se observa en los resultados BET y en las isothermas de adsorción. En particular, el catalizador 10Ni/UiO66(450) presenta una estructura consolidada de  $ZrO_2$  con una área de aproximadamente  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  y una porosidad en el rango microporoso y mesoporoso, lo que permite obtener un material derivado de la estructura MOF, con una química de  $ZrO_2$ . Este catalizador muestra una actividad de 10 puntos mayor que el catalizador 10Ni/UiO66(400) a una temperatura de reacción de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , así como también un mayor valor de la  $S_{CH_4}$  a la formación de  $CH_4$  a esta misma temperatura de reacción.

Comparativamente, el catalizador 10Ni/UiO66(350) presenta una mayor relación  $X_{CO_2} - S_{CH_4}$  que el catalizador 10Ni/UiO66(450). El primer catalizador alcanza 22 % de  $X_{CO_2}$  a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  de temperatura de reacción, con una  $S_{CH_4}$  de 100 %, y el segundo catalizador alcanza 22 % de  $X_{CO_2}$  a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  de temperatura de reacción, con un 92 % de  $S_{CH_4}$ . Esta diferencia se debe principalmente al decaimiento de la  $S_{CH_4}$  del catalizador 10Ni/UiO66(400), influenciado por la termodinámica de la reacción de hidrogenación de  $CO_2$ , que se ve desfavorecida por la formación de CO.

En el caso de los catalizadores 15Ni/UiO66(300), 15Ni/UiO66(350), 15Ni/UiO66(400) y 15Ni/UiO66(450) se sostiene la tendencia en toda temperatura de reacción asociado a la variación de la estructura en los materiales. Con esta carga metálica, se observan dos estructuras, una caracterizadas por la red UiO66 en los catalizadores 15Ni/UiO66(300) y 15Ni/UiO66(350), y la otra caracterizada por la red  $ZrO_2$  en los catalizadores 15Ni/UiO66(400) y 15Ni/UiO66(450).

Por debajo de  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  de temperatura de reacción, la cinética del catalizador 10Ni/UiO66(350) mantiene el mayor valor de  $X_{CO_2}$  con respecto a los otros catalizadores. Este material presenta la fase MOF muy similar al catalizador 10Ni/UiO66(300), pero con una intensidad de pico en  $2\theta = 15,3^\circ$  mayor, lo que explica la diferencia en valores de actividad. Por otra parte, la cinética para los materiales 15Ni/UiO66(400) y 15Ni/UiO66(450) no se ve favorecida en la superficie del  $ZrO_2$  a estas temperaturas, pero tiende a aumentar conforme aumenta la temperatura de reacción.

En los catalizadores 15Ni/UiO66(400) y 15Ni/UiO66(450) la composición es principalmente de  $ZrO_2$ , con una cristalinidad consolidada. En estas estructuras se observa una diferencia en los difractogramas en el pico de  $2\theta = 15,3^\circ$ , lo que indica la adición de esta estructura al soporte. Esta adición significa un aumento en la  $X_{CO_2}$ , pero no en la  $S_{CH_4}$  a  $CH_4$ , la cual se ve afectada por la termodinámica de la reacción de hidrogenación de  $CO_2$  a temperaturas superiores a los  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . La diferencia en estructura de los materiales 15Ni/UiO66(400) y 15Ni/UiO66(450) muestra un positivo efecto sobre la  $X_{CO_2}$  a temperaturas de reacción sobre los  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Los materiales 15Ni/UiO66(400) y 15Ni/UiO66(450) no presentan grandes diferencias texturales, con baja diferencia en las áreas superficiales (menores a un 1 %), pero si una ligera diferencia en las isothermas de adsorción y tamaños de poro. Lo anterior da cuenta de estructuras similares, por lo que el efecto mayor en la actividad será la química

de la superficie, que estará determinada por la exposición de centros metálicos de Zr, Ni y Rh.

La aplicación de los tratamientos térmicos permite obtener morfologías mejor definidas, que tienden a la disgregación de las partículas aglomeradas y, en consecuencia, una mejor exposición de la superficie de los materiales. Debido a lo anterior, la  $X_{CO_2}$  de los catalizadores 5Ni/UiO66(400), 5Ni/UiO66(450), 10Ni/UiO66(400), 10Ni/UiO66(450), 15Ni/UiO66(400) y 15Ni/UiO66(450) a temperaturas de reacción sobre 350 °C es mayor que la de los catalizadores 5Ni/UiO66(300), 5Ni/UiO66(350), 10Ni/UiO66(300), 10Ni/UiO66(350), 15Ni/UiO66(300) y 15Ni/UiO66(350). No obstante, el efecto de esta disgregación no es tan significativa a temperaturas de reacción inferiores a 350 °C.

### 5.3.2. Sobre el efecto de la carga metálica

A partir de los resultados de actividad presentados en el apartado 5.2.2.2 se diferencia el efecto del aumento de la carga de Ni sobre la actividad de los catalizadores, así como su disposición en la superficie debido al tratamiento térmico post-síntesis.

En los catalizadores sintetizados, el Ni sobre la superficie del soporte UiO66 induce la formación de  $ZrO_2$ , desde los 400 °C. Esto se observa al comparar los difractogramas de los catalizadores con distintas cargas de Ni y al analizar las tendencias cinéticas de los materiales a distintas temperaturas de reacción. La pérdida de la estructura del MOF conlleva la pérdida de las propiedades texturales, lo que afecta a la actividad catalítica.

De los materiales tratados a 350 °C, la actividad de los catalizadores está determinada por la exposición de los sitios de Ni, Rh y Zr para que ocurra la reacción de hidrogenación de  $CO_2$ , lo cual a su vez depende del ordenamiento estructural. La actividad de los catalizadores con respecto a la carga metálica, sugiere que los valores de  $X_{CO_2}$  quedan determinados por la limitación que impone la estructura al acceso de los reactivos hacia los sitios de Ni y Rh. En los catalizadores 5Ni/UiO66(350), 10Ni/UiO66(350) y 15Ni/UiO66(350), la estructura del material es principalmente UiO66, con áreas superficiales que disminuyen a medida que aumenta la carga metálica en los catalizadores (778  $m^2/g$ , 714  $m^2/g$  y 573  $m^2/g$  respectivamente) y una distribución de tamaño microporoso. La limitación de la estructura restringe la actividad del catalizador por el acceso a los sitios, en lugar de su cantidad, haciendo que la cantidad óptima para esta estructura sea una carga de 10% de Ni.

De los materiales tratados a 450 °C, se observa que al aumentar la cantidad de Ni en el material se consolida la estructura de  $ZrO_2$ . Esta estructura, aunque presenta menores valores de área superficial, proporciona un mayor acceso a los sitios de Ni y Rh, logrando mayor actividad catalítica. La diferencia en los valores de  $S_{CH_4}$  se relaciona con la carga másica de Ni, ya que a medida que aumenta la cantidad de Ni, los materiales alcanzan valores de  $S_{CH_4}$  más altos a temperaturas más altas, lo que se relaciona con la proximidad entre los centros metálicos de Zr, Ni y Rh. Esto último, favorece la reacción de metanación hasta los 350 °C, después de lo cual la  $S_{CH_4}$  disminuye y se favorece la formación de CO. Este cambio en la  $S_{CH_4}$  está fuertemente influenciado de la termodinámica de las reacciones estudiadas, donde el punto inflexión ocurre a los 350 °C, donde la reacción RWGS predomina sobre la reacción de Sabatier.

### 5.3.3. Sobre el efecto del soporte

Con el objetivo de comparar el efecto en la actividad del soporte y compararlo con materiales similares, se utilizó un soporte de la serie UiO, específicamente UiO67 y a su vez se comparó con el material  $\text{ZrO}_2$  comercial. Para no generar variables externas, el procedimiento de impregnación y tratamiento utilizado fue el mismo que en los catalizadores utilizados anteriormente. Con el fin de analizar las actividades, se comparó únicamente entre las temperaturas de reacción de entre 275 °C y 400 °C.

De los resultados, se observa que hasta los 375 °C de reacción, los materiales 15Ni/67(450) y 15Ni/ $\text{ZrO}_2$ (450) mantienen un similar grado de  $X_{\text{CO}_2}$ , pero con un menor grado de  $S_{\text{CH}_4}$  a la generación de  $\text{CH}_4$  que el material 15Ni/UiO66(450). A temperaturas de reacción sobre los 375 °C, el catalizador 15Ni/UiO66(450) aumenta la  $X_{\text{CO}_2}$  por sobre los materiales 15Ni/67(450) y 15Ni/ $\text{ZrO}_2$ (450), manteniendo una  $S_{\text{CH}_4}$  superior al 90 %, siendo este valor el más alto de los 3 catalizadores.

Los soportes derivados de la serie UiO se comportan de manera similar hasta los 350 °C de temperatura de reacción, tanto en la  $X_{\text{CO}_2}$  como la  $S_{\text{CH}_4}$ . Por sobre los 350 °C, la  $S_{\text{CH}_4}$  del catalizador 15Ni/67(450) cae bruscamente, acompañado de un sostenimiento en los valores de  $X_{\text{CO}_2}$ . Es importante señalar que a esta temperatura se comienza a favorecer la reacción RWGS (reacción 5.2), lo que justifica el decaimiento de la  $S_{\text{CH}_4}$  para todos los materiales.

Por último, el material 15Ni/ $\text{ZrO}_2$ (450) presenta una mayor actividad por debajo los 300 °C de temperatura de reacción, acompañado de una  $S_{\text{CH}_4}$  del 100 %. A temperaturas sobre 325 °C la  $S_{\text{CH}_4}$  disminuye, lo que provoca una reducción en la cantidad de  $\text{CH}_4$  generada por este catalizador.

A partir de los resultados, se observa que la formación del  $\text{ZrO}_2$  proveniente del soporte UiO66 proporciona un material más activo en comparación al los derivados del soporte UiO67 y del  $\text{ZrO}_2$  comercial, ya que permite mantener adsorbido el CO disociado en la superficie, facilitando así la generación de una mayor cantidad de  $\text{CH}_4$ .

## 5.4. Conclusión

Mediante el análisis de las curvas de  $X_{\text{CO}_2}$  y  $S_{\text{CH}_4}$ , fue posible evaluar la actividad catalítica para la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  para los catalizadores sintetizados, considerando las variación de: temperatura de tratamiento entre 300 °C, 350 °C, 400 °C y 450 °C; la carga de metal entre 5 %, 10 % y 15 % de Ni; y por último, el soporte utilizado entre UiO66, UiO67 y  $\text{ZrO}_2$  comercial.

De los resultados catalíticos, se obtuvo que para temperaturas de reacción por debajo de 350 °C, el catalizador 10Ni/UiO66(350) presenta un máximo de actividad con un 22 % de  $X_{\text{CO}_2}$  y 97 % de  $S_{\text{CH}_4}$ . Este resultado se debe a que el ordenamiento de la estructura del catalizador añade limitaciones de acceso a los sitios activos, por lo que la estructura cristalina condiciona la actividad catalítica.



A temperaturas de reacción por sobre 350 °C, el catalizador 15Ni/UiO66(450) presenta un máximo de actividad catalítica, alcanzando un 59 % de  $X_{CO_2}$  y un 92 % de  $S_{CH_4}$ . La estructura de este catalizador elimina las limitaciones de acceso, por lo que la actividad catalítica queda determinada principalmente por la cantidad de Ni añadida, así como también por la termodinámica de reacción de metanación de  $CO_2$ .

Al comparar el catalizador 15Ni/UiO66(450) con los catalizadores 15Ni/67(450) y 15Ni/ZrO<sub>2</sub>-(450), se observa que a temperaturas por debajo de 350 °C, todos los catalizadores logran un 100 % de  $S_{CH_4}$ , con  $X_{CO_2}$  de un 10 % para el material 15Ni/UiO66(450), 9 % para el material 15Ni/67(450) y 25 % para el material 15Ni/ZrO<sub>2</sub>(450). Por sobre 350 °C comienza un descenso significativo de la  $S_{CH_4}$ , con valores de 98 % para el material 15Ni/UiO66(450), 79 % para el material 15Ni/67(450) y 82 % para el material 15Ni/ZrO<sub>2</sub>(450). A 400 °C, el catalizador 15Ni/UiO66(450) presenta un 59 % de  $X_{CO_2}$  con un 95 % de  $S_{CH_4}$ , el catalizador 15Ni/67(450) presenta un 28 % de  $X_{CO_2}$  con un 34 % de  $S_{CH_4}$ , y por último, el catalizador 15Ni/ZrO<sub>2</sub>(450) presenta un 44 % de  $X_{CO_2}$  con un 75 % de  $S_{CH_4}$ . Por lo anterior, el material 15Ni/UiO66(450) presenta mayor actividad de la reacción de hidrogenación de  $CO_2$ , caracterizado principalmente por una alta  $S_{CH_4}$ .

# Capítulo 6

## Conclusiones

Se lograron sintetizar los MOFs UiO66 y UiO67 mediante reacción solvotermal. Mediante el análisis Rietveld de los difractogramas, se obtuvo que los MOFs presentan un grupo espacial Fm - 3m y geometría cúbica ( $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ), pero difieren en el parámetro de red, tal que el MOF UiO66 presenta un valor de  $a = 2,07$  nm y el MOF UiO67 un valor de  $a = 2,69$  nm. Ambos MOF presentan una isoterma de tipo I-A, característico de materiales microporosos, sin la presencia de histéresis. Del análisis textural se obtuvo que el material UiO66 tiene un área superficial de  $1490 \text{ m}^2/\text{g}$  y un tamaño promedio de poro de 6 nm, a diferencia del MOF UiO67 que presenta un área superficial de  $2300 \text{ m}^2/\text{g}$  con un tamaño promedio de 12 nm. La estabilidad térmica del MOF UiO66 está entre los  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , a diferencia del MOF UiO67 que está entre los  $300^\circ\text{C}$  y  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Los MOF UiO66 y UiO67 se diferencian principalmente en el largo y cantidad de C en el ligando orgánico, lo que explica que el MOF UiO67 tenga una celda unitaria más grande, una mayor capacidad de adsorción y una mayor estabilidad térmica.

El material 66(300) presenta una estructura cúbica de grupo espacial Fm-3m y parámetro de red  $a = 2,07$  nm. Por otro lado, el material 66(500) presenta una red de  $\text{ZrO}_2$  tetragonal ( $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ), con parámetros de red  $a = 0,36$  nm y  $b = 0,52$  nm. El cambio en la estructura de la celda unitaria provoca una modificación de las propiedades texturales del material. Por una parte, los materiales 66(300), 66(350) y 66(400) presentan una isoterma de tipo I-A y poros que no superan los 2 nm. Por otro lado, los materiales 66(450) y 66(500) presenta una isoterma de tipo III, característico de materiales óxidos no porosos. Estos cambios en la estructura se deben a la destrucción de la red MOF, a causa de la aplicación de los tratamientos térmicos.

Se lograron sintetizar catalizadores de Ni y Rh soportados sobre el MOF UiO66, que fueron tratados térmicamente a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , y  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Los catalizadores 5NiO/UiO66(300), 5NiO/UiO66(350), 10NiO/UiO66(300), 10NiO/UiO66(350), 15NiO/UiO66(300) y 15NiO/UiO66(350) mantuvieron una estructura cristalina e isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$ . Los materiales 5NiO/UiO66(450) y 10Ni/UiO66(400) presentaron una pseudoestructura de MOF- $\text{ZrO}_2$ , caracterizada por una disminución en las propiedades cristalinas y texturales de la red MOF debido a la nucleación de los centros metálicos de Zr. Por último, los materiales 10NiO/UiO66(450), 15NiO/UiO66(400) y 10NiO/UiO66(450), presentaron la fase  $\text{ZrO}_2$  tetragonal, con baja área superficial. Estos cambios estructurales en los catalizadores ocurrieron a temperaturas más bajas en comparación con los materiales sin la impregnación de Ni y Rh, lo que sugiere que la adición de

los metales Ni y Rh al MOF UiO66 acelera la formación de  $ZrO_2$  tetragonal en los centros metálicos.

Al evaluar los resultados catalíticos con respecto al tratamiento térmico, se observa que hasta 350 °C de temperatura de reacción, los materiales 5Ni/UiO66(350), 10Ni/UiO66(350) y 15Ni/66(350) alcanzan un máximo de  $X_{CO_2}$  y de  $S_{CH_4}$ . Por sobre 350°C, los materiales 5Ni/UiO66(450), 10Ni/UiO66(450) y 15Ni/UiO66(450) alcanzan un máximo de  $X_{CO_2}$  y de  $S_{CH_4}$ . Al evaluar los resultados catalíticos con respecto a la carga metálica, se observa que los materiales 10Ni/UiO66(300), 10Ni/UiO66(350), 15Ni/UiO66(400) y 15Ni/UiO66(450) presentan los máximos de  $X_{CO_2}$  y de  $S_{CH_4}$ . Los máximos alcanzados indican que en los tratamientos térmicos a 300 °C y 350 °C, se forma una estructura que limita el acceso de los reactivos hacia los centros metálicos, por lo que la estructura limita la actividad catalítica. Por otro lado, los tratamientos térmicos a 400 °C y 450 °C eliminan restricciones de acceso, haciendo que la actividad catalítica se condicione por la cantidad de Ni y Rh.

El catalizador de 15Ni/UiO66(450) mostró la más alta actividad catalítica, con una  $X_{CO_2}$  del 66 % y una  $S_{CH_4}$  del 92 % en la reacción de hidrogenación de  $CO_2$  a una temperatura de 450 °C. Al comparar este catalizador con los materiales 15Ni/67(450) y 15Ni/ $ZrO_2$ (450), se obtuvo que el catalizador 15Ni/UiO66(450) presentó una mayor  $X_{CO_2}$  y  $S_{CH_4}$ , caracterizada principalmente por el sostenimiento de  $S_{CH_4}$  a temperaturas mayores de 350 °C.

# Bibliografía

- [1] Rafael Luque, Zeid A. AlOthman, Alina M. Balu, Leonid Voskressensky. 2021. Catálisis heterogénea para impulsar el concepto de conversión de residuos en productos farmacéuticos: de furánicos a ingredientes farmacéuticos activos. *Molecules*. 26, 6738. <https://doi.org/10.3390/molecules26216738> [en línea]
- [2] Eloy S. Sanz-Perez† Christopher R. Murdock, Stephanie A. Didas and Christopher W. Jones. 2021. Captura directa de CO<sub>2</sub> desde el aire. *Chemical Reviews*. 116, 11840 - 11876. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00173> [en línea]
- [3] X. Yu et al., “Trends in Research and Development for CO<sub>2</sub> Capture and Sequestration,” *ACS Omega*, Mar. 2023, doi: 10.1021/acsomega.2c05070.
- [4] Osorio-Aravena J, Aghahosseini A, Bogdanov D, Caldera U, Ghorbani N, Mensah T, Khalili S, Muñoz-Cerón E, Breyer C. “The impact of renewable energy and sector coupling on the pathway towards a sustainable energy system in Chile,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 151, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111557.
- [5] Hyeok Joon Jun, Dong Kyu Yoo, Sung Hwa Jung. 2022. Redes metal - orgánicas (MOF - 808) funcionalizadas con etilenaminas: Adsorbente selectivo para la captura de CO<sub>2</sub> a baja presión. *Revista de utilización de CO<sub>2</sub>*. 58, 101932. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.101932> [en línea]
- [6] A. Blanco, Josefina Caroca, Rocío Tamayo, Marcos Flores, Manuel Romero-Saéz, Rodrigo Espinoza-González, Francisco Gracia. “CO<sub>2</sub> methanation activity of Ni-doped perovskites,” *Fuel*, vol. 320, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.123954.
- [7] R. Castro-Muñoz, M. Zamidi Ahmad, M. Malankowska, and J. Coronas, “A new relevant membrane application: CO<sub>2</sub> direct air capture (DAC),” *Chemical Engineering Journal*, vol. 446. Elsevier B.V., Oct. 15, 2022. doi: 10.1016/j.cej.2022.137047.
- [8] W. Li et al., “A short review of recent advances in CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts,” *RSC Advances*, vol. 8, no. 14. Royal Society of Chemistry, pp. 7651–7669, 2018. doi: 10.1039/c7ra13546g.
- [9] G. J. Macdonald, “THE FUTURE OF METHANE AS AN ENERGY RESOURCE,” 1990. [Online]. Available: [www.annualreviews.org](http://www.annualreviews.org)
- [10] P. Sabatier and J.-B. Senderens, “Nueva síntesis de metano” *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, 1902.

- [11] M. González-Castaño, B. Dorneanu, and H. Arellano-García, “The reverse water gas shift reaction: A process systems engineering perspective,” *Reaction Chemistry and Engineering*, vol. 6, no. 6. Royal Society of Chemistry, pp. 954–976, Jun. 01, 2021. doi: 10.1039/d0re00478b.
- [12] N. A. Sholeha et al., “Recent trend of metal promoter role for CO<sub>2</sub> hydrogenation to C<sub>1</sub> and C<sub>2+</sub> products,” *South African Journal of Chemical Engineering*, vol. 44. Elsevier B.V., pp. 14–30, Apr. 01, 2023. doi: 10.1016/j.sajce.2023.01.002.
- [13] G. D. Weatherbee and C. H. Bartholomew, “Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on Group VIII Metals II. Kinetics and Mechanism of CO<sub>2</sub> Hydrogenation on Nickel,” 1982.
- [14] Z. A. Ibraeva et al., “KINETICS OF METHANATION OF CARBON DIOXIDE ON A NICKEL CATALYST.”
- [15] J. A. Hernandez Lalinde, P. Roongruangsree, J. Ilsemann, M. Bäumer, and J. Kopycinski, “CO<sub>2</sub> methanation and reverse water gas shift reaction. Kinetic study based on in situ spatially-resolved measurements,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 390, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124629.
- [16] M. Younas, L. Loong Kong, M. J. K. Bashir, H. Nadeem, A. Shehzad, and S. Sethupathi, “Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in Catalytic Methanation of CO<sub>2</sub>,” *Energy and Fuels*. 2016.
- [17] M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono, and A. Ahmad, “CO<sub>2</sub> methanation over heterogeneous catalysts: Recent progress and future prospects,” *Green Chemistry*, vol. 17, no. 5. Royal Society of Chemistry, pp. 2647–2663, May 01, 2015. doi: 10.1039/c5gc00119f.
- [18] W. Nabgan, T. A. T. Abdullah, R. Mat, B. Nabgan, Y. Gambo, y A. Johari, “Evaluation of reaction parameters of the phenol steam reforming over Ni/Co On ZrO<sub>2</sub> using the full factorial experimental design”, *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 6, no 8, ago. 2016, doi: 10.3390/app6080223.
- [19] B. M. BouDART, M. A. Vannice, y J. E. Benson, “Zeitschrift für Physikalische Chemie Adlineation, Portholes and Spillover”, 1969.
- [20] R. Prins, “Hydrogen spillover. Facts and fiction”, *Chemical Reviews*, vol. 112, no 5. pp. 2714–2738, 9 de mayo de 2012. doi: 10.1021/cr200346z.
- [21] P. C. Kang, Y. S. Ou, G. L. Li, J. K. Chang, y C. Y. Wang, “Room-Temperature Hydrogen Adsorption via Spillover in Pt Nanoparticle-Decorated UiO-66 Nanoparticles: Implications for Hydrogen Storage”, *ACS Appl Nano Mater*, vol. 4, no 10, pp. 11269–11280, oct. 2021, doi: 10.1021/acsanm.1c02862.
- [22] T. A. Le, M. S. Kim, S. H. Lee, T. W. Kim, and E. D. Park, “CO and CO<sub>2</sub> methanation over supported Ni catalysts,” *Catal Today*, vol. 293–294, pp. 89–96, 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2016.12.036.
- [23] W. Gac, W. Zawadzki, M. Rotko, M. Greluk, G. Słowik, and G. Kolb, “Effects of support composition on the performance of nickel catalysts in CO<sub>2</sub> methanation reaction,” *Catalysis Today*, vol. 357. Elsevier B.V., pp. 468–482, Nov. 01, 2020. doi: 10.1016/j.cattod.2019.07.026.

- [24] L. Dai, Y. Chen, R. Liu, X. Li, N. Ullah, Z. Li, CO<sub>2</sub> hydrogenation to C<sub>5</sub>+ hydrocarbons over K-promoted Fe/CNT catalyst: effect of potassium on structure–activity relationship, *Appl. Organomet. Chem.* 35 (2021) 6253.
- [25] S.-S. Nam, H. Kim, G. Kishan, M.-J. Choi, K.-W. Lee, Catalytic conversion of carbon dioxide into hydrocarbons over iron supported on alkali ion-exchanged Y-zeolite catalysts, *Appl. Catal. A* 179 (1999) 155–163.
- [26] W. Wang and J. Gong, “Methanation of carbon dioxide: An overview,” *Frontiers of Chemical Engineering in China*, vol. 5, no. 1, pp. 2–10, Mar. 2011, doi: 10.1007/s11705-010-0528-3.
- [27] S.A. Chernyak, A.S. Ivanov, D.N. Stolbov, S.V. Maksimov, K.I. Maslakov, P. A. Chernavskii, Y.A. Pokusaeva, A.E. Koklin, V.I. Bogdan, S.V. Savilov, Sintered Fe/ CNT framework catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation into hydrocarbons, *Carbon* 168 (2020) 475–484.
- [28] X. Wang, G. Yang, J. Zhang, S. Chen, Y. Wu, Q. Zhang, J. Wang, Y. Hana, Y. Tan, Synthesis of isoalkanes over core (Fe-Zn-Zr)-shell (zeolite) catalyst from CO<sub>2</sub> hydrogenation, *Chem. Commun.* 52 (2016) 7352–7355.
- [29] Y. Wang, R. Wu, and Y. Zhao, “Effect of ZrO<sub>2</sub> promoter on structure and catalytic activity of the Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst for CO methanation in hydrogen-rich gases,” in *Catalysis Today*, 2010.
- [30] W. Wang, C. Duong-Viet, L. Truong-Phuoc, J.-M. Nhut, L. Vidal, and C. Pham-Huu, “Activated carbon supported nickel catalyst for selective CO<sub>2</sub> hydrogenation to synthetic methane under contactless induction heating,” *Catal Today*, vol. 418, p. 114073, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.cattod.2023.114073.
- [31] F. N. Al-Rowaili, U. Zahid, S. Onaizi, M. Khaled, A. Jamal, and E. M. AL-Mutairi, “A review for Metal-Organic Frameworks (MOFs) utilization in capture and conversion of carbon dioxide into valuable products,” *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 53. Elsevier Ltd, Nov. 01, 2021. doi: 10.1016/j.jcou.2021.101715.
- [32] Z. Zhang et al., “Research progress of Metal–Organic Frameworks (MOFs) for CO<sub>2</sub> Conversion in CCUS,” *Journal of the Energy Institute*, vol. 108, p. 101226, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.joei.2023.101226.
- [33] T. Ghanbari, F. Abnisa, and W. M. A. Wan Daud, “A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO<sub>2</sub> adsorption” *Science of the Total Environment*, vol. 707. Elsevier B.V., Mar. 10, 2020. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135090.
- [34] R. R. Ikreedeegh and M. Tahir, “A critical review in recent developments of metal-organic-frameworks (MOFs) with band engineering alteration for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to solar fuels,” *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 43, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jcou.2020.101381.
- [35] N. Zou, T. Qiu, and Y. Zheng, “Synthesis of MOFs catalyst containing Cu(I) sites for CO<sub>2</sub> hydrogenation: Room-temperature controlled reduction via plasma reducing treatment strategy,” *Catal Today*, vol. 421, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.cattod.2023.114176.

- [36] S. Hu, M. Liu, F. Ding, C. Song, G. Zhang, and X. Guo, “Hydrothermally stable MOFs for CO<sub>2</sub> hydrogenation over iron-based catalyst to light olefins,” *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 15, pp. 89–95, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.jcou.2016.02.009.
- [37] P. S. Murthy, L. Wilson, X. Zhang, W. Liang, and J. Huang, “Ni-doped metal-azolate framework-6 derived carbon as a highly active catalyst for CO<sub>2</sub> conversion through the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction,” *Carbon Capture Science and Technology*, vol. 7, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.ccst.2023.100104.
- [38] Y. T. Li, L. Zhou, W. G. Cui, Z. F. Li, W. Li, and T. L. Hu, “Iron promoted MOF-derived carbon encapsulated NiFe alloy nanoparticles core-shell catalyst for CO<sub>2</sub> methanation,” *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 62, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.jcou.2022.102093.
- [39] T. Zurrer et al., “Mixed-Metal MOF-74 Templated Catalysts for Efficient Carbon Dioxide Capture and Methanation,” *Adv Funct Mater*, vol. 31, no. 9, Feb. 2021, doi: 10.1002/adfm.202007624.
- [40] D. Ping, X. Dong, Y. Zang, and X. Feng, “Highly efficient MOF-templated Ni catalyst towards CO selective methanation in hydrogen-rich reformat gases,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 23, pp. 15551–15556, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.285.
- [41] F. Bi, X. Zhang, S. Xiang, and Y. Wang, “Effect of Pd loading on ZrO<sub>2</sub> support resulting from pyrolysis of UiO-66: Application to CO oxidation,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 573, pp. 11–20, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jcis.2020.03.120.
- [42] J. Wang, T. Qi, G. Li, Y. Zhang, H. Chen, and W. Li, “Elucidating the promoting mechanism of coordination-driven self-assembly MOFs/SiO<sub>2</sub> composite derived catalyst for dry reforming of methane with CO<sub>2</sub>,” *Fuel*, vol. 330, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.125569.
- [43] M. I. Hossain et al., “Impact of MOF defects on the binary adsorption of CO<sub>2</sub> and water in UiO-66,” *Chem Eng Sci*, vol. 203, pp. 346–357, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.ces.2019.03.053.
- [44] J. H. Cavka et al., “A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability,” *J Am Chem Soc*, vol. 130, no. 42, pp. 13850–13851, Oct. 2008, doi: 10.1021/ja8057953.
- [45] Z. W. Zhao et al., “Ultrasmall Ni nanoparticles embedded in Zr-based MOFs provide high selectivity for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methane at low temperatures,” *Catal Sci Technol*, vol. 8, no. 12, pp. 3160–3165, 2018, doi: 10.1039/c8cy00468d.
- [46] J. Li et al., “A versatile route to fabricate Metal/UiO-66 (Metal = Pt, Pd, Ru) with high activity and stability for the catalytic oxidation of various volatile organic compounds,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 448, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.136900.
- [47] E. S. Gutterød et al., “Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol by Pt Nanoparticles Encapsulated in UiO-67: Deciphering the Role of the Metal-Organic Framework,” *J Am Chem Soc*, vol. 142, no. 2, pp. 999–1009, Jan. 2020, doi: 10.1021/jacs.9b10873.
- [48] S. N. Kim, Y. R. Lee, S. H. Hong, M. S. Jang, and W. S. Ahn, “Pilot-scale synthesis of a zirconium-benzenedicarboxylate UiO-66 for CO<sub>2</sub> adsorption and catalysis,” *Catal Today*, vol. 245, pp. 54–60, May 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2014.05.041.

- [49] Banerjee D, Xu W, Nie Z, Johnson LE, Coghlan C, Sushko ML, Kim D, Schweiger MJ, Kruger AA, Doonan CJ, Thallapally PK. Zirconium-Based Metal-Organic Framework for Removal of Perrhenate from Water. *Inorg Chem.* 2016 Sep 6;55(17):8241-3. doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b01004. Epub 2016 Aug 5. PMID: 27494264.
- [50] H. Wu, T. Yildirim, and W. Zhou, "Exceptional mechanical stability of highly porous zirconium metal-organic framework UiO-66 and its important implications," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 6, pp. 925–930, 2013.
- [51] F. Ragon et al., "In situ energy-dispersive x-ray diffraction for the synthesis optimization and scale-up of the porous zirconium terephthalate UiO-66," *Inorg. Chem.*, 2014.
- [52] N. Ko et al., "A significant enhancement of water vapour uptake at low pressure by amine-functionalization of UiO-67," *Dalton Transactions*, vol. 44, no. 5, pp. 2047–2051, Feb. 2015, doi: 10.1039/c4dt02582b.
- [53] M. J. Katz et al., "A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives", *Chemical Communications*, vol. 49, no 82, pp. 9449–9451, sep. 2013, doi: 10.1039/c3cc46105j.
- [54] S. N. Kim, Y. R. Lee, S. H. Hong, M. S. Jang, y W. S. Ahn, "Pilot-scale synthesis of a zirconium-benzenedicarboxylate UiO-66 for CO<sub>2</sub> adsorption and catalysis", *Catal Today*, vol. 245, pp. 54–60, may 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2014.05.041.
- [55] G. Chen, J. Yu, G. Li, X. Zheng, H. Mao, y D. Mao, "Cu+-ZrO<sub>2</sub> interfacial sites with highly dispersed copper nanoparticles derived from Cu@UiO-67 hybrid for efficient CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol", *Int J Hydrogen Energy*, vol. 48, no 7, pp. 2605–2616, ene. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.10.172.
- [56] X. Q. Zhan et al., "Ligands-coordinated Zr-based MOF for wastewater treatment," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 9, Sep. 2018, doi: 10.3390/nano8090655.
- [57] M. I. Hossain y T. G. Glover, "Kinetics of Water Adsorption in UiO-66 MOF", *Ind Eng Chem Res*, vol. 58, no 24, pp. 10550–10558, jun. 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b00976.
- [58] G. Jajko et al., "Water adsorption in ideal and defective UiO-66 structures", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 330, ene. 2022, doi: 10.1016/j.micromeso.2021.111555.
- [59] D. Zou y D. Liu, "Understanding the modifications and applications of highly stable porous frameworks via UiO-66", *Materials Today Chemistry*, vol. 12. Elsevier Ltd, pp. 139–165, 1 de junio de 2019. doi: 10.1016/j.mtchem.2018.12.004.
- [60] N. Igawa y Y. Ishii, "Crystal Structure of Metastable Tetragonal Zirconia up to 1473 K", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, no 5, pp. 1169–1171, 2001, doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00808.x.
- [61] M. Thommes et al., "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)", *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no 9–10, pp. 1051–1069, oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [62] K. A. Cychoz y M. Thommes, "Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials", *Engineering*, vol. 4, no 4. Elsevier Ltd, pp. 559–566, 1 de agosto de 2018. doi: 10.1016/j.eng.2018.06.001.



- [63] L. Xu et al., “Pore structure and fractal characteristics of different shale lithofacies in the dalong formation in the western area of the lower yangtze platform”, *Minerals*, vol. 10, no 1, ene. 2020, doi: 10.3390/min10010072.
- [64] R. L. Oliveira, I. G. Bitencourt, and F. B. Passos, “Partial oxidation of methane to syngas on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh/Ce-ZrO<sub>2</sub> catalysts,” *J Braz Chem Soc*, vol. 24, no. 1, pp. 68–75, 2013, doi: 10.1590/S0103-50532013000100010.
- [65] J. Yu et al., “UiO-66-derived Ce/Ni-ZrO<sub>2</sub> nano-catalysts with a large nickel surface area for the highly efficient CO<sub>2</sub> methanation under high GHSVs,” *Fuel*, vol. 340, May 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2023.127553.
- [66] M. Younas, S. Sethupathi, L. L. Kong, and A. R. Mohamed, “CO<sub>2</sub> methanation over Ni and Rh based catalysts: Process optimization at moderate temperature,” *Int J Energy Res*, vol. 42, no. 10, pp. 3289–3302, Aug. 2018, doi: 10.1002/er.4082.
- [67] Y. Zeng, C. Fan, D. D. Do, y D. Nicholson, “Evaporation from an ink-bottle pore: Mechanisms of adsorption and desorption”, *Ind Eng Chem Res*, vol. 53, no 40, pp. 15467–15474, oct. 2014, doi: 10.1021/ie500215x.

# Anexos

## Anexo A. Cálculos realizados

### A.1. Balance de masa termogravimetría

#### A.1.1. UiO66

Del resultado de la curva y su análisis, se tiene que aproximadamente un 88 % de la masa calculada corresponde al material UiO66 ( $C_{48}H_{28}O_{32}Zr_6$ , MM = 1664,1 g/mol) y el resto corresponde a solvente o agua fisisorbida y la cantidad resultante corresponde al 44 % de la masa inicial. Considerando que la masa ingresada al equipo ( $m_{66}$ ) es de 7,84 mg, la masa inicial es:

$$m_{66}^i = m_{66} \cdot 0,88 = 6,89 \text{ mg} \quad (\text{A.1})$$

y la masa final es:

$$m_{66}^f = m_{66} \cdot 0,44 = 3,44 \text{ mg} \quad (\text{A.2})$$

Con esto, los moles ingresados al equipo son:

$$n_{66}^i = \frac{3,44 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{1664,1 \text{ g/mol}} = 4,14 \cdot 10^{-6} \text{ mol de UiO66} \quad (\text{A.3})$$

De la relación estequiométrica, cada 1 mol de MOF contiene 6 mol de Zr, con lo que de la combustión de 1 mol de UiO66, se generan 6 mol de  $ZrO_2$  (MM = 123,12 g/mol), con lo que:

$$n_{ZrO_2}^f = n_{66}^i \cdot \frac{6 \text{ mol de } ZrO_2}{1 \text{ mol de UiO66}} = 2,48 \cdot 10^{-5} \text{ mol de } ZrO_2 \quad (\text{A.4})$$

Con lo que la masa final queda:

$$m_{ZrO_2}^f = n_{ZrO_2}^f \cdot 123,12 \text{ g/mol} = 3,25 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 3,25 \text{ mg} \quad (\text{A.5})$$

Que corresponde al resultado del balance de masa en la combustión del material. Sin compararnos este valor con el obtenido del equipo, se observa que el error es aproximadamente un 5 %:

$$\epsilon = \frac{3,44 \text{ mg} - 3,25 \text{ mg}}{3,44 \text{ mg}} \approx 0,05 = 5 \% \quad (\text{A.6})$$

### A.1.2. UiO67

Del resultado de la curva y su análisis, se tiene que aproximadamente un 95 % de la masa calculada corresponde al material UiO67 ( $C_{84}H_{52}O_{32}Zr_6$ , MM = 2120,6 g/mol) y el resto corresponde a solvente o agua fisisorbida y la cantidad resultante corresponde al 36 % de la masa inicial. Considerando que la masa ingresada al equipo ( $m_{67}$ ) es de 3,54 mg, la masa inicial es:

$$m_{67}^i = m_{67} \cdot 0,95 = 3,36 \text{ mg} \quad (\text{A.7})$$

y la masa final es:

$$m_{67}^f = m_{67} \cdot 0,36 = 1,27 \text{ mg} \quad (\text{A.8})$$

Con esto, los moles ingresados al equipo son:

$$n_{67}^i = \frac{3,36 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{2120,6 \text{ g/mol}} = 1,58 \cdot 10^{-6} \text{ mol de UiO67} \quad (\text{A.9})$$

De la relación estequiométrica, cada 1 mol de MOF contiene 6 mol de Zr, con lo que de la combustión de 1 mol de UiO67, se generan 6 mol de  $ZrO_2$  (MM = 123,12 g/mol), con lo que:

$$n_{ZrO_2}^f = n_{67}^i \cdot \frac{6 \text{ mol de } ZrO_2}{1 \text{ mol de UiO66}} = 9,48 \cdot 10^{-6} \text{ mol de } ZrO_2 \quad (\text{A.10})$$

Con lo que la masa final queda:

$$m_{ZrO_2}^f = n_{ZrO_2}^f \cdot 123,12 \text{ g/mol} = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 1,16 \text{ mg} \quad (\text{A.11})$$

Que corresponde al resultado del balance de masa en la combustión del material. Sin compararnos este valor con el obtenido del equipo, se observa que el error es aproximadamente un 5 %:

$$\epsilon = \frac{1,17 \text{ mg} - 1,27 \text{ mg}}{1,27 \text{ mg}} \approx 0,08 = 8 \% \quad (\text{A.12})$$

## A.2. Aplicación del tratamiento térmico

Con el fin de determinar la masa que se pierde y así estimar de mejor manera la cantidad de masa final del soporte, se aplicó el tratamiento sobre cantidades del soporte midiendo la masa resultante entregando el resultado:

Tabla A.1: Datos de pérdida de masa para soporte UiO66

Temperatura de tratamiento °C	Masa muestra g	Masa final g	Masa pérdida %
300	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	~ 10 %
350	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	~ 10 %
400	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,01	~ 10 %
450	0,03 ± 0,01	0,01 ± 0,01	~ 66 %

La pérdida de masa debido al tratamiento térmico se debe considerar para estimar la masa inicial del soporte, para conseguir una cantidad deseada del catalizador.

### A.3. Cálculo para la preparación de catalizadores

#### A.3.1. Cálculo de Ni para los catalizadores

A continuación se presenta el ejemplo de cálculo para el catalizador 10 % en peso de Ni sobre el MOF UiO66.

Para 300 mg de soporte, se debe considerar inicialmente la cantidad de Ni (MM = 58,7) en el precursor de  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (MM = 129,6 g/mol):

$$\%Ni = \frac{58,7g/mol}{129,6g/mol} = 0,453 \approx 45\% \quad (\text{A.13})$$

Con esto, la masa de Ni agregada, debe corresponder al 10 % de la masa total del catalizador:

$$\frac{0,45 \cdot x}{300mg + 0,45 \cdot x} = 0,1 \quad (\text{A.14})$$

con x la cantidad de masa del precursor de Ni utilizado. Continuando:

$$0,45 \cdot x = 30mg + 0,045 \cdot x \quad (\text{A.15})$$

$$0,41 \cdot x = 30mg \quad (\text{A.16})$$

$$x = 73,17mg \approx 73mg \quad (\text{A.17})$$

Que corresponde a aproximadamente 73 mg de  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Para los catalizadores, se varió la carga entre 5, 10 y 15 %

#### A.3.2. Cálculo de Rh para los catalizadores

A continuación se presenta el ejemplo de cálculo para el catalizador 10 % en peso de Ni y 0,5 % de Rh, en su aplicación de Rh sobre el MOF UiO66.

Siguiendo el ejemplo anterior, para llegar a la carga nominal del metal en el catalizador, se considera que la cantidad de catalizador corresponde a:

$$300mg + 0,45 \cdot 73mg = 332,85mg \approx 332,9mg \quad (\text{A.18})$$

Que corresponde a la masa de catalizador. Considerando el Rh (MM = 120,9 g/mol) y el precursor de Rh  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (MM = 288,9 g/mol) se tiene que el porcentaje de Rh es:

$$\%Rh = \frac{102,9g/mol}{288,9g/mol} = 0,356 \approx 36\% \quad (\text{A.19})$$

Con esto, la masa de Rh agregada, debe corresponder al 0,5 % de la masa total del catalizador:

$$\frac{0,36 \cdot x}{332,9mg + 0,36 \cdot x} = 0,005 \quad (\text{A.20})$$

con  $x$  la cantidad de masa del precursor de Rh utilizado. Continuando:

$$0,36 \cdot x = 1,7mg + 0,0018 \cdot x \quad (\text{A.21})$$

$$0,35 \cdot x = 1,7mg \quad (\text{A.22})$$

$$x = 4,8mg \quad (\text{A.23})$$

Que corresponde a la cantidad de masa de  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  que se debe agregar al catalizador para obtener una carga del 0,5% en peso de Rh. Esta carga es única y se tiene para todos los catalizadores.