

Análisis del efecto de distribuciones heterogéneas de tamaño de partícula metálica de un catalizador Ni/Al₂O₃-SiO₂ en la hidrogenación de CO₂

Natalia Andrea Meneses Pérez y Yardlenis Sánchez Ortiz

Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniera Química

Trabajo de investigación

Director

Víctor Gabriel Baldovino Medrano

Doctor en Ingeniería química

Codirectora

Julieth Tatiana García Sánchez

Ingeniera química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingeniería Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2025

Tabla de contenido

Introducción	9
1. Objetivos	13
1.1. Objetivo General.....	13
1.2. Objetivos Específicos	13
2. Estado del arte	14
3. Metodología	22
3.1. Síntesis del soporte	22
3.2. Síntesis de los catalizadores.....	23
3.3. Tratamiento post sintético de los catalizadores	27
3.3.1. Mezclas mecánicas de catalizadores	27
3.4. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores	28
3.4.1. Morfología y estructura	28
3.4.2. Propiedades texturales	29
3.4.3. Reducibilidad.....	30
3.5. Ensayos catalíticos.....	30
4. Resultados y discusión	33
4.1. Efecto de la atmósfera y temperatura de calcinación sobre el tamaño de partícula de Ni.....	33
4.2. Propiedades fisicoquímicas de las mezclas mecánicas.....	37
4.2.1. Propiedades texturales	37

4.2.2. Morfología y estructura	39
4.2.3. Reducibilidad.....	41
4.3. Ensayos catalíticos.....	43
5. Conclusiones	46
Referencias.....	48
Apéndices.....	61

Lista de Tablas

Tabla 1 Condiciones de calcinación usadas durante la síntesis de los catalizadores. Se establecieron tres atmósferas: aire, N ₂ +H ₂ y N ₂	27
Tabla 2 Proporciones usadas en las mezclas post sintéticas de los catalizadores de Ni/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	28
Tabla 3 Tamaño de medio de cristalito de Ni obtenido a partir del análisis de DRX para cada catalizador según la atmósfera y temperatura de calcinación.	35
Tabla 4 Propiedades texturales de los catalizadores Ni/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ con distintas distribuciones de tamaños de partículas	39
Tabla 5 Tamaños de los diámetros de las partículas por DRX.....	41

Lista de Figuras

Figura 1	Etapas metodológicas desarrolladas durante el proyecto	22
Figura 2	Diseño del procedimiento de síntesis del soporte Al ₂ O ₃ -SiO ₂	23
Figura 3	Diseño del procedimiento de síntesis del catalizador Ni/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	24
Figura 4	Micrografías TEM de los catalizadores Ni/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ a) Ni/AlSi Aire - 600 b) Ni/AlSi Aire - 400 c) Ni/AlSi N ₂ +H ₂ - 600 d) Ni/AlSi N ₂ +H ₂ - 400 e) Ni/AlSi N ₂ - 600 f) Ni/AlSi N ₂ - 400	34
Figura 5	Difractogramas de rayos X de los catalizadores de Ni/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sintetizados bajo diferentes atmósferas y temperaturas de calcinación.....	35
Figura 6	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para los catalizadores sintetizados a partir de las mezclas mecánicas.....	37
Figura 7	Distribución del tamaño de poro de los catalizadores con diferentes tamaños de partículas.....	39
Figura 8	Difractogramas de los catalizadores Ni/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , los cuales presentan diferentes tamaños de partículas.....	41
Figura 9	Señal de H ₂ durante el perfil de reducción a temperatura programada de las mezclas mecánicas.....	43
Figura 10	Conversión de CO ₂ en función del tiempo a diferentes temperaturas para catalizadores de partículas grandes y pequeñas.....	44
Figura 11	Relación en la producción de CH ₄ /CO en función del tiempo a diferentes temperaturas para catalizadores de partículas grandes y pequeñas.....	46

Lista de Apéndices

Apéndice A. Determinación de los parámetros de diseño..... 61

Resumen

Libro: Análisis del efecto de distribuciones heterogéneas de tamaño de partícula metálica de un catalizador Ni/Al₂O₃-SiO₂ en la hidrogenación de CO₂

Autores: Natalia Andrea Meneses Pérez y Yardlenis Sánchez Ortiz

Palabras clave: Hidrogenación de CO₂, reacción de Sabatier, CO₂, Catalizadores Ni/Al₂O₃-SiO₂, tamaño de partícula, atmósfera de calcinación, mezcla mecánica.

Descripción: Este trabajo se enfocó en estudiar el efecto de la distribución de tamaños de partícula metálica en catalizadores de Ni/Al₂O₃-SiO₂ sobre el desempeño en la reacción de Sabatier. Para ello, se sintetizaron catalizadores mediante el método de impregnación asistida por aminas, variando sus distribuciones en los tamaños de las partículas mediante un proceso de calcinación en distintas atmósferas (N₂, N₂+H₂ y Aire) con temperaturas de 400 °C y 600 °C, y combinándolos por medio del uso de mezclas mecánicas. Los materiales fueron caracterizados mediante DRX, TEM, adsorción N₂ y TPR, y evaluados catalíticamente en la reacción de metanación de CO₂ a tres temperaturas (260, 320 y 380 °C). Las caracterizaciones confirmaron que las mezclas mecánicas lograron distribuciones intermedias ajustables de tamaño. Los resultados indicaron que la atmósfera y temperatura de calcinación influye directamente en el tamaño de las partículas metálicas, donde las atmósferas oxidantes promovieron un mayor crecimiento. Se encontró que los catalizadores con proporciones mixtas, presentando una mayor cantidad de partículas pequeñas, pero con presencia de partículas grandes, alcanzaron las mejores conversiones de CO₂ y selectividad hacia el CH₄.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Prof. Víctor Gabriel Baldobino Medrano. Doctor en Ingeniería Química. Codirector: Julieth Tatiana García Sánchez. Ingeniera Química.

Abstract

Book: Analysis of the Effect of Heterogeneous Metal Particle Size Distributions of a Ni/Al₂O₃-SiO₂ Catalyst in CO₂ Hydrogenation

Authors: Natalia Andrea Meneses Perez and Yardlenis Sánchez Ortiz

Keywords: CO₂ Hydrogenation; Sabatier Reaction; CO₂; Ni/Al₂O₃-SiO₂ Catalysts; Metal Particle Size; Calcination Atmosphere; Mechanical Mixing.

Description:

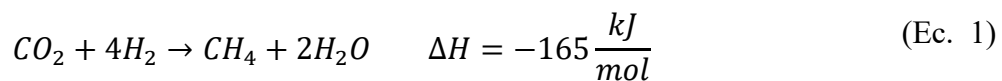
This work focused on studying the effect of metal particle size distribution in Ni/Al₂O₃-SiO₂ catalysts on their performance in the Sabatier reaction. Catalysts were synthesized using the amine-assisted impregnation method, varying particle size distributions through calcination under different atmospheres (N₂, N₂+H₂, and air) at 400 °C and 600 °C, and further combined by mechanical mixing. The materials were characterized by XRD, TEM, N₂ adsorption, and TPR, and catalytically evaluated in the CO₂ methanation reaction at three temperatures (260, 320, and 380 °C). Characterization confirmed that mechanical mixing achieved adjustable intermediate size distributions. The results indicated that the calcination atmosphere and temperature directly influence metal particle size, with oxidizing atmospheres promoting greater growth. Catalysts with mixed proportions—showing a higher fraction of small particles together with the presence of large ones—achieved the best CO₂ conversions and selectivity toward CH₄.

*Undergraduate thesis

** Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Advisor: Prof. Víctor Gabriel Baldobino Medrano, Ph.D. in Chemical Engineering. Co-advisor: Julieth Tatiana García Sánchez, Chemical Engineer.

Introducción

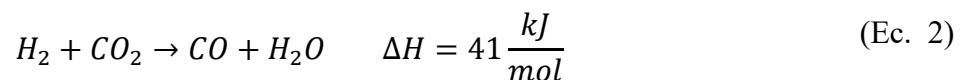
El dióxido de carbono (CO₂) es uno de los principales responsables del cambio climático debido a su aumento en las concentraciones de los gases de efecto invernadero (REPSOL,2023). A partir de diversos estudios que buscan alternativas para su mitigación, investigadores descubrieron que cerca del 79 % del CO₂ presente en el aire puede ser reutilizado en procesos productivos de múltiples industrias como la alimentaria, energética y constructora (Barney&Co,2020) (Zyga, 2016). Dentro de los procesos más reconocidos de reutilización de CO₂ se destaca su hidrogenación, a través de la reacción de Sabatier, o reacción de metanación, en la cual se emplean como materia prima CO₂ e H₂ para producir CH₄, un combustible de gran importancia (Tavorm *et al.*, 2018), ver ecuación 1. Esta reacción se lleva a cabo a presiones entre 1-100 atm y temperaturas de 200-550 °C (Vidal *et al.*, 2018) y con la asistencia de un catalizador para mejorar su eficiencia (Codam, 2023).



El éxito de la reacción de metanación depende en gran medida del uso catalizadores eficientes que permitan alcanzar conversiones elevadas y altas selectividades hacia CH₄. Estos catalizadores suelen estar compuestos por una fase activa formada por metales como Ni, Co, Fe, Ru o Mo (Mills & Steffgen, 1974) dispersa sobre un óxido metálico como Al₂O₃, CeO₂, SiO₂, TiO₂ o ZrO₂ (Santiago *et al.*, 2019). En el caso específico de la metanación, el Ni se ha destacado debido a su alta actividad catalítica, selectividad hacia la formación de metano y su bajo costo. Adicionalmente, el Ni presenta una alta conductividad térmica, lo que resulta ventajoso en reacciones exotérmicas como la de Sabatier, facilitando el control térmico del proceso (Bussi *et al.*, 2013) (H. Lu *et al.*, 2016) (Sekine *et al.*, 2013). Por otro lado, el soporte del catalizador

desempeña un papel fundamental en la actividad catalítica de la reacción de metanación, debido a que mejora la dispersión de las partículas metálicas, las cuales son consideradas el sitio activo de la reacción (Rangel *et al.*, 2014). Además, puede modificar la reducibilidad de la fase metálica mediante la interacción metal-soporte (Abate S *et al.*, 2016) (Pandey D *et al.*, 2016). Entre los soportes más utilizados, destaca la alúmina debido a su elevada superficie específica, estabilidad mecánica y su bajo costo (Sepehri *et al.*, 2016).

El catalizador Ni/Al₂O₃ es uno de los más utilizados para la reacción de Sabatier (H. Lu *et al.*, 2016) (L. A. B. *et al.*, 2021), debido a que combina las ventajas del Ni como fase activa con las propiedades de la γ -Al₂O₃ como soporte. Sin embargo, durante la reacción de Sabatier en presencia de Ni/Al₂O₃, es común observar la formación de monóxido de carbono (CO) como subproducto principal, especialmente a temperaturas elevadas (Chung Hong Tan *et al.*, 2022). Por ejemplo, entre 350-550 °C, la selectividad hacia el CH₄ varía entre 90-93%, mientras que la selectividad hacia el CO se mantiene entre 7-9%, en contraste a temperaturas más bajas donde no se presenta formación detectable de CO (Garbarino *et al.*, 2015). Este fenómeno se debe a que la reacción de metanación compite con la reacción inversa del gas al agua (RWGS, por sus siglas en inglés), que favorece la formación de CO a temperaturas más elevadas debido a su endotermicidad (Gabriella Garbarino *et al.*, 2014), ver ecuación 2.



La producción de CO puede incrementar cuando el catalizador presenta partículas grandes, debido a, que estas partículas tienen una menor área superficial, lo que dificulta la conversión completa del CO en CH₄ (Zhao *et al.*, 2012). Por el contrario, se ha reportado que las partículas pequeñas de Ni generan una mayor selectividad hacia CH₄, sin embargo, estas son propensas a

cubrirse fácilmente de carbono, provocando la desactivación del catalizador (Zhao *et al.*, 2012). Aun así, autores como Beierlein *et al.* (2019) prepararon catalizadores de Ni/Al₂O₃ con tamaños de partículas entre 5 y 9 nm, observando que la frecuencia de recambio (TOF, en inglés) se mantenía constante, mientras la conversión de CO₂ aumentaba linealmente con el área superficial del Ni. Así, evidenciaron que la metanación en estos sistemas es insensible a la estructura, debido a que no depende del tamaño de partícula, sino la cantidad de área activa disponible. En este sentido, analizar la sensibilidad estructural se vuelve importante en el momento de diseñar catalizadores más eficientes (Vogt *et al.*, 2018). No obstante, esto no descarta la importancia de controlar la distribución del tamaño de las partículas metálicas, ya que diferentes tamaños pueden afectar tanto la exposición de sitios activos como la susceptibilidad a la desactivación por depósito de carbono. Por lo tanto, este trabajo se centró en establecer si catalizadores de Ni con diferentes distribuciones de tamaño de partícula podrían generar comportamientos catalíticos distintos en la reacción de Sabatier. Como soporte para estos catalizadores se propuso el uso de una Al₂O₃ modificada con sílice, Al₂O₃-SiO₂, la cual permite mantener el área superficial de la alúmina (100-300 m²/g) y, con ello, una alta dispersión de las partículas metálicas; y a la vez disminuir la acidez Lewis de la alúmina, la cual puede provocar la formación de coque y desactivación del catalizador (Barragán y Márquez *et al.*, 2025).

En la literatura se ha reportado que el uso de diferentes atmósferas en los procesos térmicos involucrados en la síntesis de los catalizadores, e.g., secado y calcinación, permite controlar el tamaño de las partículas metálicas (Figueredo *et al.*, 2019). Por ejemplo, Camellone *et al.* (2022) demostraron que en catalizadores de Pt/CeO₂ el uso de atmósferas reductoras y oxidantes de calcinación influyen en la dinámica y el tamaño de las nanopartículas de Pt. Los autores demostraron que, en atmósferas oxidantes, las especies de Pt lograban estabilizarse como átomos

individuales, a diferencia de la atmósfera reductora la cual inducía al crecimiento de las nanopartículas, alcanzando tamaños de hasta aproximadamente 1,1 nm. Por otro lado, Van de Reijen *et al.* (2017) reportaron que ajustar las condiciones de preparación, como la temperatura y la atmósfera de tratamiento, permitió optimizar la distribución de los tamaños de partículas metálicas, influyendo en su estructura final y estabilidad catalítica. En este estudio se observó que los tamaños de las partículas podían variar en un amplio rango, aproximadamente entre 20 y 500 nm, dependiendo de las condiciones de síntesis y tratamientos aplicados. Por lo tanto, de estos trabajos se concluye que cambiar tanto la atmósfera como la temperatura del tratamiento térmico permite modificar las distribuciones de tamaño de las partículas metálicas en un catalizador sólido.

En este contexto, este trabajo se enfocó en explorar diferentes estrategias de síntesis para la obtención de distribuciones heterogéneas de tamaños de partículas en catalizadores de Ni/Al₂O₃-SiO₂ con el fin de obtener una perspectiva más completa entre las interacciones de las partículas grandes y pequeñas en la reacción de Sabatier, y su impacto tanto en la actividad como la selectividad de la reacción. Adicionalmente se buscó evaluar si esta variación en los tamaños de partículas puede contribuir en minimizar la formación de subproductos como CO.

1. Objetivos

1.1. Objetivo General

Analizar el efecto de las distribuciones heterogéneas de tamaño de partícula metálica de un catalizador Ni/Al₂O₃-SiO₂ en la hidrogenación de CO₂

1.2. Objetivos Específicos

Estudiar estrategias para la obtención de catalizadores Ni/Al₂O₃-SiO₂ con distribuciones de tamaño de partícula metálica heterogéneas.

Evaluar el comportamiento catalítico de los catalizadores sintetizados en la reacción de hidrogenación de CO₂.

2. Estado del arte

En las últimas dos décadas, las concentraciones de CO₂ en la atmósfera han experimentado un incremento del 11,4 %, según un informe de la Organización Meteorológica Mundial (OMM, 2023). Este aumento se ha producido a una velocidad sin precedentes en la historia, superando el 10 % en solo veinte años, lo que genera una gran preocupación debido a sus posibles efectos adversos sobre el calentamiento global (OMM, 2024). Las emisiones de CO₂ han contribuido significativamente al deterioro de la capa de ozono, la cual desempeña un papel fundamental en la absorción de la radiación ultravioleta (Capa de Ozono y Radiación Ultravioleta, 2022). Además, este gas intensifica el efecto invernadero al impedir que el calor escape de la atmósfera, exacerbando el calentamiento global (Collection, J. B. N. G. I, 2025). Como evidencia de esta tendencia, los días 3 y 4 de julio de 2024 se registraron las temperaturas promedio más altas de la historia (Statista, 2025). Este aumento en la temperatura global ha acelerado el deshielo en el Ártico, poniendo en riesgo la biodiversidad de este ecosistema y contribuyendo a la elevación del nivel del mar (Statista, 2024). A nivel industrial, se estima que aproximadamente el 80% de las emisiones de CO₂ provienen de procesos que utilizan combustibles fósiles, así como de la calcinación y la fermentación. Además, sectores como la industria del cemento, la producción de aluminio y acero, también representan un aporte significativo en este balance de emisiones (Cuenca, A, 2024) (Pérez, N. A, 2023). Debido a esta problemática, se han planteado diversas estrategias para la captura y reutilización del CO₂, promoviendo su transformación en productos de valor agregado (Arnedt, 2020). Una de las rutas más prometedoras es la reutilización del CO₂ por medio de la reacción de Sabatier, siendo una alternativa de gran interés por su potencial para el almacenamiento químico de la energía en forma de metano (Arnedt, 2020).

La metanación o reacción de Sabatier, es una reacción exotérmica en la que el H₂ reacciona con el CO₂ para producir CH₄ y H₂O, ver ecuación 1. Sin embargo, esta reacción compite junto a la reacción inversa por desplazamiento del gas al agua (RWGS), la cual es endotérmica y favorecida a temperaturas superiores de 500 °C, lo que ocasiona que la reacción de Sabatier sea menos eficiente (Stangeland *et al.*, 2017). Uno de los catalizadores más reportados para esta reacción es el de Ni/Al₂O₃, sin embargo, la presencia de los sitios ácidos tipo Lewis en la Al₂O₃ puede generar la formación de coque y, en consecuencia, la desactivación del catalizador. Con el objetivo de mitigar esta acidez, Redondo *et al.* (2017) propusieron la modificación del soporte con la incorporación de SiO₂, lo cual puede disminuir esta acidez del soporte. A pesar de ello, estudios espectroscópicos DRIFTS realizados por Barragán y Márquez *et al.* (2025) revelaron que la adición de sílice aumenta la producción de CO en el catalizador, probablemente debido a una redistribución en el tamaño de las partículas metálicas del catalizador.

Un factor determinante en el comportamiento catalítico de la reacción de Sabatier es la distribución de tamaño de partícula de la fase metálica del catalizador, debido a que modifica el rendimiento hacia CH₄, la velocidad de reacción y estabilidad del material (Szczęśniak *et al.*, 2021). Esto es debido a que las partículas pequeñas presentan una mayor dispersión de los sitios activos, sin embargo, pueden sufrir de envenenamiento por recubrimiento con coque, llevando a la desactivación del catalizador (Samaterials *et al.*, 2024). Por ejemplo, Jagadesh *et al.* (2018) estudiaron el efecto del tamaño de partícula del Ni en catalizadores de Ni/YSZ sobre la conversión de CO₂, usando diferentes métodos de síntesis los cuales fueron: impregnación húmeda, impregnación con complejo EDTA, deposición por platinado químico, mezcla mecánica con NiO nanoparticulado y micrométrico, también mantuvieron la misma carga metálica (10 % p/p). Estos catalizadores presentaban tamaños de 19, 32, 46, 20-500 y 500-2000 nm. Los autores determinaron

que el catalizador preparado por impregnación húmeda con un complejo Ni(EDTA)₂⁻ presentó el tamaño de partícula más pequeño, 19 nm, y generó una conversión del CO₂ de 60% a temperaturas entre 375 y 500 °C con selectividad hacia CH₄ de 98%-75%, respectivamente, a diferencia de los otros catalizadores los cuales reportaron menores resultados de conversión y selectividad. Visser *et al.* (2022) confirmaron que las partículas pequeñas favorecen la producción de CH₄. En su estudio, aumentaron el diámetro de partícula promedio de 4 a 8 nm por medio de la impregnación húmeda incipiente, lo cual generaba un aumento en la frecuencia de recambio (TOF, en inglés) de entre 2 y 3 veces. Además, las partículas de ~8 nm (consideradas como partículas “grandes” dentro de su escala) beneficiaron la selectividad del CH₄ y conversión del CO₂ en una condición de temperatura de 240-340°C. Lo que sugiere que, dentro del rango de partículas pequeñas, existe un punto óptimo que maximiza la actividad catalítica. No obstante, su estudio no explora tamaños mayores, a pesar de que el trabajo anteriormente discutido sí, mostrando que la actividad aumenta con el tamaño de partícula hasta cierto punto (~19 nm), y luego disminuye nuevamente, reforzando la idea de que existe un tamaño óptimo para la metanación de CO₂.

Vogt *et al.* (2018) concluyó en su investigación con catalizadores de Ni/SiO₂ al aumentar su tamaño de partícula de 1-7 nm que la metanación de CO₂ es una reacción estructuralmente sensible, y su mecanismo se puede controlar al cambiar el tamaño de partícula metálica, debido al aumento de rendimiento que presentó hacia el CH₄ al aumentar el tamaño hasta 2 nm, y al seguirlo aumentando presentó una posterior disminución. Se han propuesto dos rutas principales: una disociativa, con CO como intermedio y otra asociativa, donde especies como el formiato o carbonato conducen a CH₄ (Leal *et al.*, 2021). En este contexto, Wu *et al.* (2015) descubrieron que la selectividad en la hidrogenación de CO₂ usando catalizadores de Ni/SiO₂ se ve influenciada por la carga metálica y tamaño de partícula metálica. En su estudio, realizaron reacciones a presiones

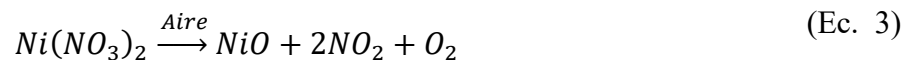
atmosféricas, con rangos de temperatura entre 300 y 400 °C, empleando una mezcla reactiva con una relación molar H₂/CO₂ de 1:1 respectivamente y un flujo total de 100mL/min. Determinaron que el catalizador con 10 %p/p de Ni, cuyas partículas tienen un tamaño de 9 nm, favorecieron la formación de CH₄ a través de rutas de reacción mixtas, tanto consecutivas como paralelas. También presentó mayor selectividad hacia el CH₄, ya que, presenta una mayor cobertura de H₂ en la superficie del Ni, permitiendo que el intermedio de m-HCOO se hidrogene directamente en metano o se disocie en CO. Por el contrario, el catalizador con carga de 0,5 %p/p, con partículas significativamente menores de 9 nm, seguían una ruta de reacción consecutiva, formando rápidamente el CO, por la baja cobertura de H₂.

Aunque en muchos casos se ha reportado que el tamaño de partícula tiene un efecto significativo sobre la actividad catalítica, esto no siempre es así. Sin embargo, hay estudios que demuestran que el tamaño de partícula metálica no siempre va a tener un efecto. Por ejemplo, Simons *et al.* (2023) estudió catalizadores de Ni/SiO₂ que presentaban tamaños de partículas entre 2-12 nm, observando que la reacción de metanación ocurría en 2 etapas: primero la conversión del CO₂ a CO por medio de la RWGS, seguida por la metanación del CO. La primera etapa se mostró insensible al tamaño y la segunda fue dependiente de la estructura, con una caída de actividad en partículas menores a 5 nm. Estos estudios se llevaron a cabo a una temperatura de 220 °C, con un flujo de Ar a 50 mL/min y presiones parciales para el CO₂ y H₂ de 0,2 y 0,8 atm respectivamente. Por otro lado, Beierlein *et al.* (2019) evaluó el efecto del método de preparación, la carga del Ni y el tamaño de partícula de este en catalizadores de Ni/Al₂O₃, observando que cuando el Ni se encuentra confinado en los mesoporos, el tamaño de partícula es constante, independiente de la carga y que el área superficial es a causa de una mayor cantidad de partículas. Los resultados de la evaluación catalítica que se realizó en un rango de temperatura de 250-400 °C evidenciaron que la

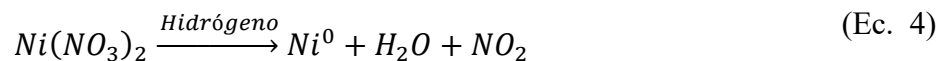
conversión de CO₂ a CH₄ se correlacionó linealmente con el área superficial del Ni y no con el tamaño de la partícula. Teniendo en cuenta lo anterior, no se ha encontrado un consenso sobre si el tamaño de partícula de Ni afecta la actividad y selectividad de la reacción de metanación. Este efecto parece depender no solo de la fase metálica, sino del soporte usado y las condiciones de operación de la reacción. Esto indica que debe establecerse bajo cada sistema la posible influencia del cambio en los tamaños de partícula. Por lo tanto, este estudio plantea establecer el efecto del cambio en las distribuciones de tamaño de partícula metálica usando como soporte una alúmina impregnada con sílice, el cual, hasta el conocimiento de las autoras de esta tesis, no se ha reportado en la literatura.

Diversos autores han reportado la posibilidad de modificar los tamaños de las partículas metálicas mediante el control de las variables de síntesis. Por ejemplo, Reijen *et al.* (2017) estudiaron el efecto de los tamaños de partículas de Ag/ α -Al₂O₃ en la epoxidación del etileno sin modificar la carga metálica de los catalizadores. Para ello, usaron diferentes atmósferas de gas en los tratamientos de reducción y oxidación a temperaturas de 215 y 350 °C, obteniendo un rango de tamaños entre 20-500 nm, donde el tratamiento térmico con H₂ generó un tamaño de 20 nm y en una atmósfera oxigenada se conseguía tamaños mayores a 150 nm. Por otro lado, Kikhtyanin *et al.* (2018), evaluaron el efecto de tres diferentes atmósferas de calcinación: oxidante (aire), inerte (N₂) y reductora (H₂) a tres diferentes temperaturas (220, 350 y 500 °C) sobre el tamaño del cristalino y las fases formadas a partir del hidroxicarbonato de CuZn. Por el contrario, los catalizadores calcinados en aire mantuvieron una selectividad relativamente alta hacia productos deseados, mientras que los calcinados en N₂ o H₂ (a 350 y 500 °C) mostraron selectividades hacia dicho producto por debajo del 2%. Estos resultados demuestran que la elección de la atmósfera de calcinación y la temperatura son clave para controlar tanto el tamaño como la naturaleza de los

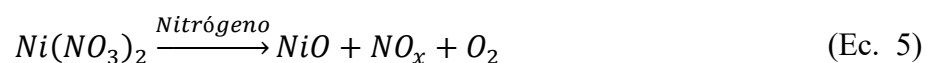
sitios activos en el catalizador. Además, ejerce un efecto determinante sobre la transformación química y la dispersión del metal en el soporte. En atmósfera de aire, el nitrato metálico se descompone térmicamente, generando óxido metálico y liberando gases como dióxido de nitrógeno (NO₂) y oxígeno (O₂). Este proceso conduce a la formación de óxido metálico disperso sobre el soporte, lo cual puede influir en la superficie activa y la estabilidad térmica del catalizador, ver ecuación 3.



En contraste, en atmósfera de hidrógeno se favorece la eliminación directa del oxígeno ligado al metal, evitando la formación intermedia del óxido metálico y favoreciendo la reducción completa. Esta reducción es favorecida por la capacidad del hidrógeno para interactuar y romper los enlaces metálico-oxígeno, resultando en un material con metálico bien disperso y anclado en el soporte, lo que puede mejorar las propiedades catalíticas del material, ver ecuación 4.



Por otro lado, la calcinación en atmósfera de nitrógeno, al ser una condición inerte, no favorece ni la descomposición completa del nitrato ni su reducción, lo que puede dar lugar a fases intermedias y favorecer la formación de especies de níquel poco cristalinas o mal distribuidas, limitando la disponibilidad de sitios activos o generar una estructura menos estable térmicamente (ver ecuación 5) (Wolters *et al.*, 2010).



Dentro de los métodos de síntesis reportados controlar la distribución del tamaño de partícula se ha destacado la impregnación asistida con aminas (Lee *et al.*, 2023). Este método emplea una amina orgánica, como la trietanolamina, que actúa como agente quelante. Su función principal es promover una dispersión homogénea del metal activo, reduciendo la formación de agregados metálicos. Después de la impregnación, el material es sometido a un proceso de secado y calcinación, donde la amina se elimina térmicamente, permitiendo que el metal activo quede anclado de manera controlada en el soporte (Aguilera *et al.*, 2023). Por ejemplo, Van Dillen *et al.* (2003), sintetizó catalizadores de Ni/SiO₂ mediante impregnación con complejos metálicos quelados con aminas. Demostrando que esta técnica facilita la formación de partículas de NiO pequeñas de aproximadamente 3nm, dispersas y cristalinas, debido al efecto estabilizador de las aminas durante el secado y eliminación térmica.

Una vez obtenida la distribución inicial de tamaño de partícula es posible realizar ajustes adicionales en el tamaño de estas mediante métodos post sintéticos. Entre estas estrategias destacan las mezclas mecánicas de materiales catalíticos (Szczeńniak *et al.*, 2021). Este enfoque consiste en la combinación física de dos o más catalizadores con propiedades deseadas, mejorando así las características individuales de cada uno (Miedziak *et al.*, 2013). Por ejemplo, Garrido *et al.* (2000) demostraron que la mezcla mecánica de MoO₃ y Sb₂O₄ permitía mantener fases bien definidas de ambos óxidos, lo que influía positivamente en la actividad catalítica hacia la selección de etanol. De manera similar, Collins *et al.* (2005) y Garrido *et al.* (2000), evidenciaron que las mezclas mecánicas de Pd/SiO₂ y Ga₂O₃/SiO₂ permitían controlar el tamaño de los cristalitos de Pd y mejoraban significativamente su desempeño catalítico en la síntesis de metanol a partir de CO₂ y H₂. Estas mejoras se observaron bajo condiciones de reacción de 250 °C, 29,6 atm de presión y una relación molar H₂/CO₂ de 3:1. De este modo, las mezclas físicas constituyen una estrategia

complementaria que permite ajustar y combinar propiedades catalíticas específicas, las cuales no siempre se logran mediante la síntesis directa o impregnación convencional. Por lo tanto, es razonable pensar que el uso de molienda permitiría mezclar catalizadores con distintos tamaños de partícula metálica para generar distribuciones heterogéneas del metal en el catalizador final.

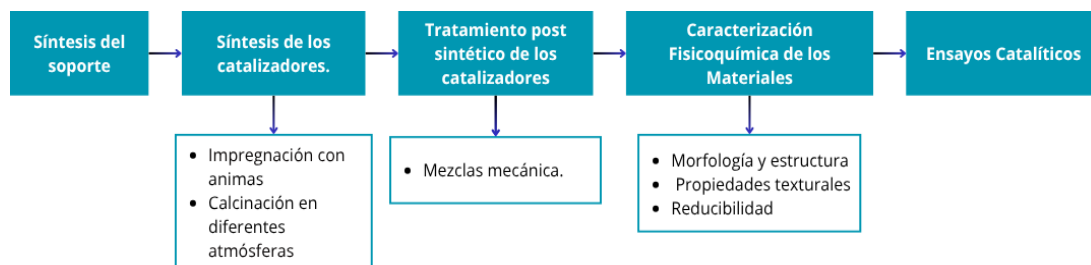
En consecuencia, este trabajo buscó generar un control del tamaño y la distribución de las partículas metálicas en catalizadores de Ni/Al₂O₃-SiO₂ mediante la modificando las etapas de síntesis para establecer el efecto del cambio en las distribuciones de tamaño de partícula de Ni en la reacción de Sabatier. Para ello, sintetizaron los materiales mediante impregnación asistida por aminas, favoreciendo una mayor dispersión del metal activo gracias a la formación de complejos estables con los iones metálicos. Posteriormente, los materiales se trataron térmicamente bajo diferentes atmósferas: oxidante, reductora e inerte a diferentes temperaturas para modificar los tamaños de partícula. Finalmente, se llevaron a cabo mezclas mecánicas de los catalizadores para generar distribuciones homogéneas de tamaño de partícula de Ni.

3. Metodología

La metodología desarrollada en este trabajo se estructuró en cinco etapas principales: síntesis del soporte, síntesis de los catalizadores, tratamiento post sintético de los catalizadores, caracterización fisicoquímica de los materiales y ensayos catalíticos, tal como se ilustra en la Figura 1.

Figura 1

Etapas metodológicas desarrolladas durante el proyecto

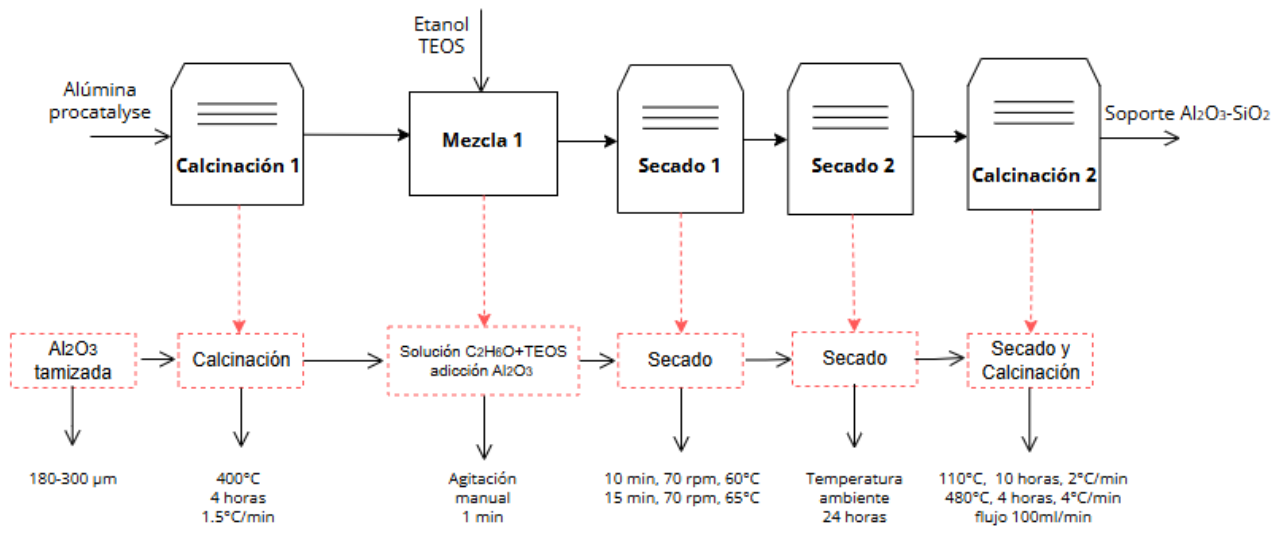


3.1. Síntesis del soporte

El soporte utilizado en esta investigación se sintetizó mediante un procedimiento descrito en el método establecido por Raúl Redondo (Redondo et al., 2017), el cual se centra en la modificación de la alúmina (Al₂O₃) con la impregnación de sílice (SiO₂) para disminuir la acidez Lewis del material. Esta modificación se realizó por medio del método de síntesis electrostática fuerte (SEA, por sus siglas en inglés). El proceso de síntesis se dividió en 5 etapas, ilustrado en la Figura 2: (i) calcinación de la alúmina de tipo comercial procatalyse (calcinación 1), (ii) mezcla la alúmina procatalyse con la solución de etanol (Merck, 99%) y tetraetil ortosilicato (TEOS, Merck, 99%), (iii) secado en el sistema de rotoevaporación (secado 1), (iv) secado al aire libre (secado 2) y (v) secado y calcinación en el horno tubular (calcinación 2). El soporte obtenido se rotuló como Al₂O₃-SiO₂.

Figura 2

Diseño del procedimiento de síntesis del soporte Al₂O₃-SiO₂

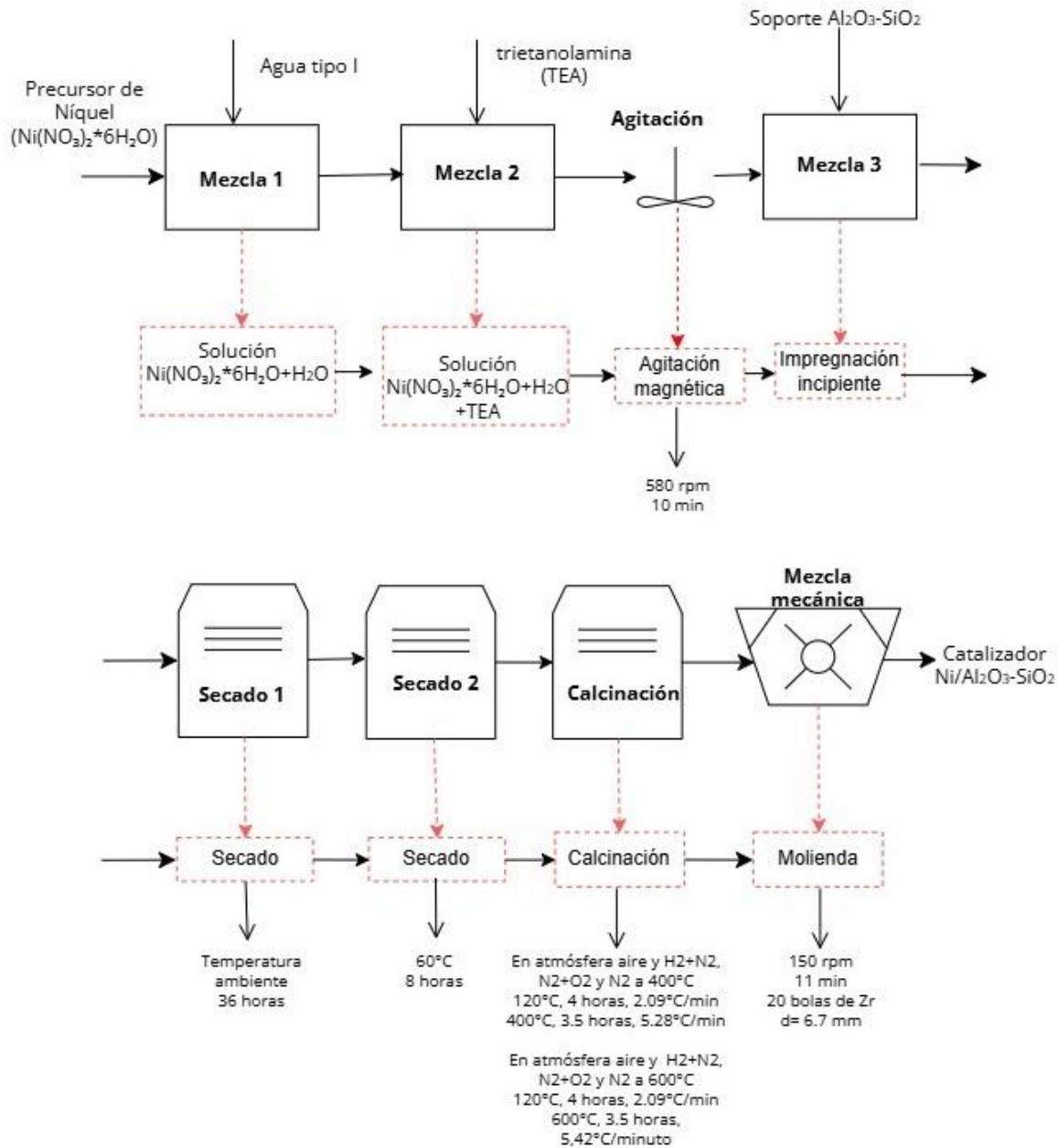


3.2. Síntesis de los catalizadores

La síntesis de los catalizadores se inició con el proceso de impregnación del precursor de Ni. La impregnación se realizó mediante el método asistido por aminas (Van Dillen *et al.*,2003). El método de síntesis se dividió en 8 etapas, como se representa en la Figura 3: (i) disolución de precursor de Ni (Ni(NO₃)₂*6H₂O, Merck) con agua tipo I (mezcla 1), (ii) mezcla de la solución del precursor con la trietanolamina (Merck, ≥99%) (mezcla 2), (iii) agitación magnética, (iv) impregnación del soporte (mezcla 3), (v) secado a temperatura ambiente (secado 1), (vi) secado en la mufla (secado 2), (vii) calcinación en flujo de aire 400 °C o H₂ a 600 °C, (viii) mezcla mecánica.

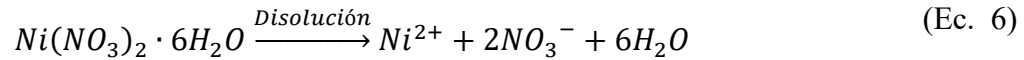
Figura 3

Diseño del procedimiento de síntesis del catalizador Ni/Al₂O₃-SiO₂



Para la primera etapa, mezcla 1, se pesaron los componentes principales: nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Merck, 99%) como precursor de níquel, agua tipo I ($\sim 0,055 \mu S \cdot cm^{-1}$ a 25 °C), trietanolamina y el soporte ($Al_2O_3-SiO_2$). En primer lugar, el precursor de níquel

se disolvió en agua tipo I. Durante esta disolución, los iones del níquel (Ni²⁺) se separaron de los iones nitrato (NO₃⁻) y del agua de hidratación, ecuación 6.



A continuación, se añadió la trietanolamina (TEA), una amina orgánica que actúa como ligando, formando un complejo de coordinación con el ion Ni²⁺ (Topcu et al., 2002). Este complejo se forma debido a la interacción de los pares de electrones libres en los átomos de nitrógeno de trietanolamina con el Ni²⁺, estabilizándolo y promoviendo una distribución homogénea del metal sobre el soporte en etapas posteriores, ecuación 7. Se utilizó una proporción de 1:1.2 entre el metal y la amina. La cantidad de solución a impregnar se calculó tomando como referencia el 20% del volumen de poro del soporte, lo que permitió definir la cantidad adecuada de los reactivos.



Tras la formación del complejo, la mezcla resultante se agitó magnéticamente a 580 rpm durante 10 min para garantizar la homogeneidad de la mezcla. Una vez obtenida la mezcla, la solución de [Ni(TEA)]²⁺ se agregó al soporte (Al₂O₃-SiO₂) gota a gota, haciendo uso de una pipeta, mientras se mezclaba manualmente con una espátula de acero inoxidable de forma continua. El proceso se continuó hasta formar una pasta uniforme. Las interacciones electrostáticas y la afinidad química entre el complejo de níquel y la superficie del soporte permitieron que el complejo de níquel se adsorbiera sobre el soporte (Silva et al., 2024). Debido a que la mezcla obtenida presentaba un alto contenido de humedad y un exceso de líquido residual, se dejó secar a temperatura ambiente durante 36 h con el fin de facilitar la eliminación gradual del solvente sin

afectar la distribución del precursor en los poros del soporte. Posteriormente, el material resultante se sometió a un proceso de secado en una mufla (Thermo Scientific- FB1414M) a 60 °C durante 8 h, con una rampa de calentamiento de 0,06 °C/min. Durante el secado, se eliminó el exceso de solvente y la trietanolamina no coordinada, mientras que el complejo [Ni(TEA)] permaneció adherido al soporte. Como resultado, se obtuvo un material seco.

Tras el secado, el material fue sometido a un proceso de calcinación en un horno tubular bajo diferentes condiciones para modificar los tamaños de partícula. Esta etapa corresponde al proceso de calcinación presentado en la Figura 3. Las condiciones utilizadas se resumen en la Tabla 1. Para establecer las dos temperaturas de calcinación se tomó como referencia los perfiles de calcinación seguidos con espectrometría de masas para el catalizador calcinado en las diferentes atmósferas, ver Figura A.1 1 (Apéndice A). Las calcinaciones se realizaron en atmósferas de aire (Messer, 99,9%), H₂ (Cryogas, grado 5) y N₂ (Messer, 99,9%) cada una con un flujo de 100 mL/min, manteniendo el mismo perfil térmico en cada caso. Para la primera temperatura se usó una etapa inicial de calentamiento hasta 120 °C durante 4 h con una tasa de 2 °C/min, seguida de una rampa hasta 400 °C durante 3,5 h con una tasa de 5,3 °C/min. En la segunda condición de temperatura, la calcinación se efectuó con una rampa inicial idéntica de 120 °C durante 4 h a 2,09 °C/min y una rampa final a 600 °C durante 3,5 h con una tasa de calentamiento de 5,42 °C/min.

Tabla 1

Condiciones de calcinación usadas durante la síntesis de los catalizadores. Se establecieron tres atmósferas: aire, N₂+H₂ y N₂.

Catalizador	Atmósfera de calcinación	Temperatura [°C]
Ni/AlSi Aire-400	Aire	
Ni/AlSi N ₂ +H ₂ -400	N ₂ +H ₂	400
Ni/AlSi N ₂ -400	N ₂	
Ni/AlSi Aire-600	Aire	
Ni/AlSi N ₂ +H ₂ -600	N ₂ +H ₂	600
Ni/AlSi N ₂ -600	N ₂	

3.3. Tratamiento post sintético de los catalizadores

3.3.1. Mezclas mecánicas de catalizadores

Teniendo en cuenta los catalizadores obtenidos en la etapa anterior, ver Tabla 1, se seleccionaron dos catalizadores, el de menor tamaño (Ni/AlSi N₂+H₂-600 = 36,73 nm) y el mayor tamaño de partícula (Ni/AlSi Aire-400 = 48,85 nm). Como criterio para esto se usó el diámetro medio de cristalito obtenido mediante la ecuación de Scherrer, (ver sección 3.4.1). Posteriormente, se llevó a cabo la etapa de mezclas mecánicas (ver Figura 3), donde los catalizadores seleccionados, Ni/AlSi N₂+H₂-600 y Ni/AlSi Aire -400, fueron sometidos a un proceso suave de mezclado en un molino planetario de bolas (RETSCH). Este proceso se realizó bajo condiciones operativas de 150 rpm durante 11 min, con el propósito de homogeneizar las partículas y favorecer una distribución uniforme del tamaño. Para ello, se utilizaron 20 bolas de óxido de zirconio (ZrO₂) con diámetros de 6,7 mm en un vaso de 125 mL del mismo material. Se realizaron 3 mezclas con el fin de obtener diferentes distribuciones de tamaños. Las proporciones determinadas para las mezclas se presentan en la Tabla 2. Estas proporciones fueron calculadas a partir de la masa. Los catalizadores de referencia para las mezclas, Ni/AlSi_100p siendo el catalizador con tamaños de partículas pequeñas y Ni/AlSi_100g el cual contiene las partículas establecidas como las grandes,

también se sometieron al proceso de molienda para descartar el efecto atribuible únicamente al proceso de molienda

Tabla 2

Proporciones usadas en las mezclas post sintéticas de los catalizadores de Ni/Al₂O₃-SiO₂.

Catalizador	Partículas Pequeñas (Catalizador N ₂ +H ₂ -600)	Partículas Grandes (Catalizador Aire-400)
	[%p/p]	[%p/p]
Ni/AlSi_100p	100	0
Ni/AlSi_16p83g	16	83
Ni/AlSi_50p50g	50	50
Ni/AlSi_66p33g	66	33
Ni/AlSi_100g	0	100

3.4. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores

3.4.1. Morfología y estructura

La morfología de los catalizadores de la Tabla 1 se estudió por imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), haciendo uso del equipo JEOL JEM-1200 EX II ubicado en la Universidad de Concepción, Chile. La estructura química de los materiales se estudió mediante difracción de rayos X (DRX) usando un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci. El equipo fue operado a 40 kV y 40 mA, un tamaño de paso de 0,02035° (2θ) y un tiempo de paso de 0,6 s. Se registraron valores de 2θ entre 5,0 a 7,0 y radiación Cu Kα1. Los catalizadores para analizar también se sintetizaron bajos las condiciones de calcinación de la Tabla 1, sin embargo, el catalizador Ni/AlSi Aire 600, se cambió su condición de calcinación a 500°C, siendo ahora el catalizador de Ni/AlSi Aire 500. Para el montaje, las muestras se molturaron y se mezclaron con parafina. Antes del análisis las muestras fueron sometidas a un tratamiento de reducción *ex-situ*. Este tratamiento se llevó en un

reactor de cuarzo en forma de U que posee acoples rápidos para evitar el contacto de la muestra con la atmósfera. Inicialmente, se realizó una etapa de secado con un flujo N₂ (Messer, 99,9%) a 120°C por 30 minutos, después la reducción se llevó cabo a 400, 500 y 600 °C durante 4 h, bajo un flujo continuo de H₂ (Messer, ultra alta pureza, grado 5) a una velocidad de 100 mL/min. Finalmente se realiza un proceso de pasivación con un flujo de 2 mL/min de O₂ (Linde, grado 5.0, 99.99%) y 98 mL/min de N₂ (Merck, 99,9%) por 1 h. La temperatura de reducción seleccionada se definió con base en los perfiles de reducción a temperatura programada, considerando la temperatura máxima de reducción de cada muestra. Se empleó la ecuación de Scherrer (Scherrer *et al.*, 1918) para determinar el tamaño medio de los cristales de Ni, ver ecuación 8.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde D representa el tamaño promedio de los cristalitos, λ es la longitud de la onda de los rayos X, β es el ancho a la mitad de la altura máximo (FWHM) de un pico de difracción en radianes y θ es el ángulo de Bragg.

3.4.2. *Propiedades texturales*

Las propiedades texturales de las 5 mezclas de Ni/Al₂O₃-SiO₂ se evaluaron mediante isotermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K, las cuales se registraron en un equipo 3Flex (Micromeritics, versión 6,03). Se utilizaron ~0,1400 g de muestra, las cuales se desgasificaron a 120 °C durante 2 h y luego a 300 °C por 6 h con una rampa de 5 °C/min. Las isotermas se obtuvieron en función de la presión relativa (P/P₀) y la cantidad absorbida (cm³/g STP) con un intervalo de 10 s por punto. La medición se realizó en baño de N₂ líquido a una temperatura de -196 °C. El volumen de poro y distribución de tamaño de poros se obtuvieron a partir del método BJH (Barrett-Joyner-Halenda). Por medio del método BET (Brunauer-Emmett-Teller) se estimó la

superficie específica de los materiales. Todos los datos se procesaron mediante el software MicroActive que proporciona el equipo.

3.4.3. Reducibilidad

Para la obtención de los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR, por sus siglas en inglés) se usó un sistema combinado de espectrómetro de masas/microreactor CATLAB (Hiden Analytical). Para cada prueba se cargaron ~0,1000 g de muestra en un reactor tubular de cuarzo que contenía un lecho de 1,1 cm de altura de lana de cuarzo sobre la que se depositaba el catalizador. Durante la prueba, el tratamiento se llevó a cabo en tres etapas controladas. En primer lugar, la muestra se secó a 300 °C durante 90 minutos bajo un flujo controlado de argón, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Posteriormente, el sistema se enfrió hasta 70 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 15 min. A partir de este punto, se inició la etapa de reducción, calentando la muestra hasta 800 °C con una rampa de 5 °C/min, bajo un flujo de H₂ constante de 12 mL/min durante 146 minutos. El programa de temperatura fue gestionado mediante el software del sistema, y los productos gaseosos fueron monitoreados en línea con espectrometría de masas.

3.5. Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se realizaron en el microreactor CATLAB en flujo continuo, el cual se encuentra a un espectrómetro de masas (QGA Gas Analyzer) y un cromatógrafo de gases GC 2014 (Shimadzu), permitiendo el monitoreo en tiempo real de los productos gaseosos. Para cada reacción, se cargó una mezcla de ~0,4000 g de carburo de silicio (usado como inerte para dilución) y ~0,1000 g de catalizador entre dos lechos de lana de cuarzo de 1 cm de altura cada uno. Tanto el SiC como el catalizador tenía un tamaño granulométrico entre 75-180 µm. Esta selección se realizó de acuerdo con las recomendaciones de Daurzenberg (Dutzenberg, 1989), para eliminar las posibles limitaciones de transferencia de calor, las cuales se asocian a las paredes del reactor y a

gradientes axiales. De igual manera, se procuró que las partículas del catalizador fueran diez veces menor al diámetro interno del reactor, y que la relación entre la longitud del lecho y el tamaño de partícula no superara un valor de 50.

Las reacciones para los cinco catalizadores mantenían las mismas condiciones de operación. Cada catalizador se sometió a un tratamiento térmico a una temperatura de 150 °C con un flujo de Ar (99,9%) por 90 min, presentando una rampa de 5 °C/min para eliminar la humedad residual. Luego de estar seco el material, se realizó la activación de este por medio de una reducción del catalizador a 400 °C durante 4 h, empleando un flujo de 30 mL/min de H₂ (Cryogas, grado 5) y 20 mL/min de Ar (Messer, grado 5). Estas condiciones se basaron en los resultados obtenidos de los perfiles de reducción, ver sección 4.2.3. Para eliminar cualquier residuo de gas reductor y lograr la estabilización de la muestra, se hizo un proceso de purga con un flujo de Ar a 100°C durante 1 h. Para iniciar la etapa de reacción, el sistema fue dispuesto en modo de operación “by pass” por 2 h a 100 °C con el propósito de analizar el alimento de la reacción. La reacción de metanación se llevó a cabo con una mezcla gaseosa compuesta por Ar (19 mL/min) (Messer, grado 5), H₂ (15 mL/min) (Cryogas, grado 5), He (2 mL/min, como gas estándar) (Linde Colombia SA, 99.99%) y una corriente de 7,5 mL/min de una mezcla de CO₂ al 5% en Ar (Messer). Tras este análisis, se activó el modo de operación de “analysis” y se inició la etapa de reacción, llevándose a cabo en tres temperaturas secuenciales: 260 °C, 320 °C y 380 °C, con una duración de 2 h para cada condición.

La cuantificación de los productos se llevó a cabo mediante cromatografía en línea según el método estableció por Sandoval-Bohorquez *et al.* (2020). Los productos de reacción se analizaron en línea por medio de un cromatógrafo de gases (GC-2014, Shimadzu) el cual está equipado con columnas empacadas y detectores TCD y FID. Este último viene acoplado a un metanizador con

lecho de Ni a 374,8 °C el cual detecta CO y CO₂ como CH₄. Se emplearon ecuaciones específicas para cuantificar los flujos molares de cada compuesto, tomando en cuenta los factores de respuesta y corrección por acercamiento al equilibrio termodinámico.

La conversión y la selectividad se estimó por medio de la ecuación 9 y 10, según lo establecido por Sandoval-Bohorquez et al. (2020).

$$X_A = \frac{A_r^0 - A_r}{A_r^0} \quad (\text{Ec. 9})$$

$$S_p = v \frac{\gamma_p}{\gamma_r} \frac{A_p}{(A_r^0 - A_r)} \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde A_r^0 es el área del pico en el alimento, A_r es el área del pico del compuesto producido, γ_p y γ_r representa los factores de respuesta.

4. Resultados y discusión

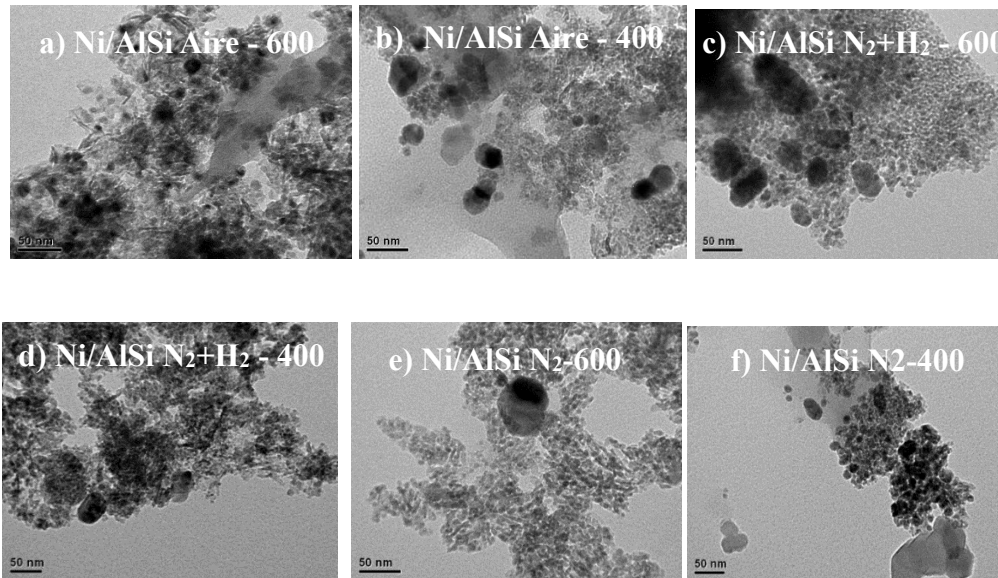
A continuación, se presentan los resultados y discusión divididos en tres sesiones: (i) efecto de la atmósfera y temperatura de calcinación sobre el tamaño de partícula de Ni, (ii) propiedades fisicoquímicas de las mezclas mecánicas y (iii) resultados catalíticos.

4.1. Efecto de la atmósfera y temperatura de calcinación sobre el tamaño de partícula de Ni

La Figura 4 presenta las imágenes TEM de los catalizadores sintetizados usando las diferentes atmósferas y temperaturas de calcinación. Debido al bajo contraste entre el Ni y la alúmina en las imágenes TEM, no fue posible medir directamente los tamaños de las partículas metálicas a través de esta técnica. Sin embargo, a partir de las imágenes, se observó que todos los catalizadores presentan distribuciones heterogéneas de tamaño de partículas, evidenciando tanto partículas pequeñas como otras de mayor tamaño. En este caso, no es posible apreciar un cambio considerable en las distribuciones de tamaño, comportamiento que se mantuvo constante en todos los materiales evaluados. Por lo tanto, el cálculo del diámetro medio de las partículas se realizó utilizando la ecuación de Scherrer, a partir de los difractogramas de rayos X.

Figura 4

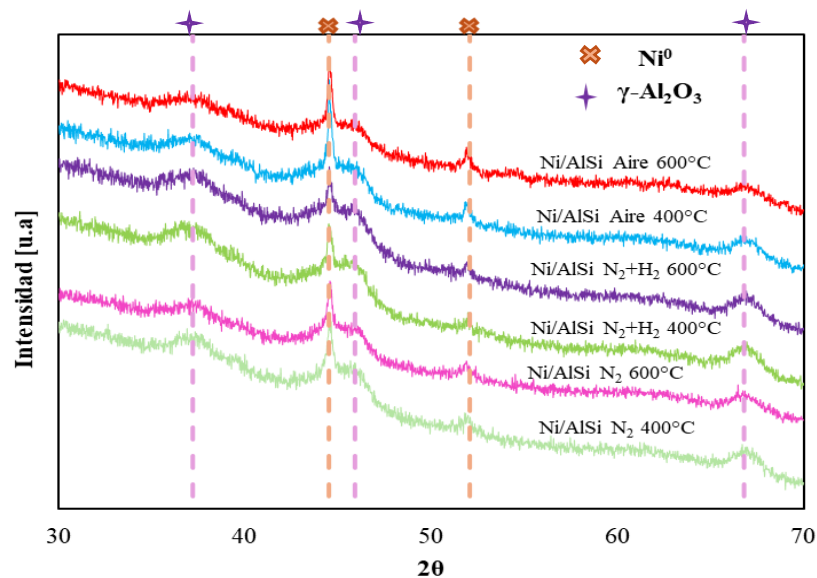
Micrografías TEM de los catalizadores Ni/Al₂O₃-SiO₂ a) Ni/AlSi Aire - 600 b) Ni/AlSi Aire - 400 c) Ni/AlSi N₂+H₂ - 600 d) Ni/AlSi N₂+H₂ - 400 e) Ni/AlSi N₂ - 600 f) Ni/AlSi N₂ - 400



La Figura 5 presenta los difractogramas de los catalizadores de Ni/Al₂O₃-SiO₂ y la Tabla 3 registra los tamaños de partícula obtenidos mediante la ecuación de Scherrer. Todos los catalizadores presentaron picos de difracción en los ángulos de 44,5° y 52,1° pertenecientes a los planos cristalinos (111) y (200) de la estructura FCC de Ni metálico, respectivamente (Chen *et al.*, 2022). Esto confirma la reducción del Ni bajo las condiciones usadas en este trabajo. Adicionalmente, se observaron picos en 37,2°; 45,9° y 66,8° correspondientes a los planos cristalinos (104), (400) y (440) de γ -Al₂O₃, respectivamente (Prins *et al.*, 2020) (Mendoza Reales, 2013). No se observaron picos asociados a la SiO₂, ver Figura 5.

Figura 5

Difractogramas de rayos X de los catalizadores de Ni/Al₂O₃-SiO₂ sintetizados bajo diferentes atmósferas y temperaturas de calcinación.

**Tabla 3**

Tamaño de medio de cristalito de Ni obtenido a partir del análisis de DRX para cada catalizador según la atmósfera y temperatura de calcinación.

Condiciones de calcinación	Aire-600	Aire-400	N ₂ +H ₂ -600	N ₂ +H ₂ -400	N ₂ -600	N ₂ -400
Tamaño de partícula DRX [nm]	45,2	48,8	36,7	40,2	45,1	32,9

Los resultados evidenciaron que los catalizadores calcinados en aire, Ni/AlSi Aire-400 y Ni/AlSi Aire-600, presentaron los mayores tamaños de partículas, alcanzando 48,8 nm a 400 °C y 45,2 nm a 600 °C, lo que indicó que la atmósfera oxidante favorece el crecimiento de los cristalitos de Ni. Por el contrario, el catalizador Ni/AlSi N₂-400 presentó el menor tamaño con 32,9 nm, mientras que, al aumentar la temperatura a 600 °C, se pudo evidenciar un incremento a 45,1 nm,

confirmando que la temperatura promueve el crecimiento del cristalino, como ha sido reportado previamente por Reijen *et al.* (2017). Por su parte, los catalizadores tratados en atmósferas reductoras “N₂+H₂” presentaron tamaños intermedios de 36,7 y 40,2 nm, lo que sugiere que la presencia de hidrógeno limita la sinterización, posiblemente debido a la formación de especies más estables que restringen la movilidad superficial del Ni (Yang et al., 2023).

Estos resultados confirman que tanto la atmósfera como la temperatura de calcinación son variables determinantes en el control del tamaño de partícula. Se evidenció que temperaturas más altas favorecen el crecimiento de los cristalitos, mientras que atmósferas reductoras permite obtener partículas pequeñas con distribuciones más estrechas y mejor dispersión del metal. Cabe resaltar que el tamaño calculado por la ecuación de Scherrer corresponde al promedio de los cristalitos metálicos y no a un tamaño absoluto de las partículas individuales. Esto se evidencia en las imágenes TEM, Figura 4, donde, aunque no fue posible medir directamente los tamaños, se observó cualitativamente una distribución heterogénea de partículas.

A partir de los análisis de DRX, se seleccionaron dos catalizadores como referencia para generar las distribuciones heterogéneas de tamaño de partícula: el catalizador calcinado en atmósfera reductora a la mayor temperatura, N₂+H₂ – 600, como el de menor tamaño de partícula y el catalizador calcinado en aire a 400 °C, Ni/AlSi Aire - 400, que corresponde al de partículas de mayor tamaño. A pesar de que el catalizador de Ni/AlSi N₂-400 presenta el menor diámetro de cristalito, 32,9 nm, se seleccionó el catalizador Ni/AlSi N₂+H₂ - 600, 36,7 nm, debido a que presenta una distribución más homogénea de partículas, ver Figura 4.

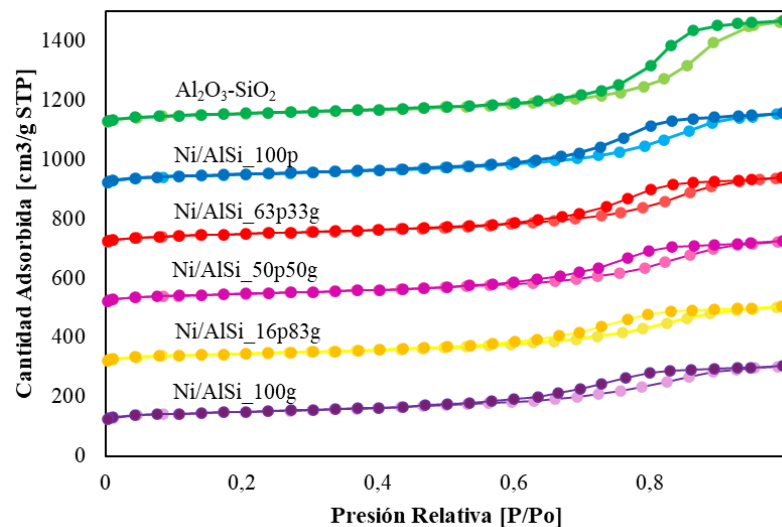
4.2. Propiedades fisicoquímicas de las mezclas mecánicas

4.2.1. Propiedades texturales

En la Figura 6 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores obtenidos tras el proceso de mezcla por molienda, ver sección 3.3.1. Adicionalmente, la Tabla 4 presenta el resumen de las propiedades texturales y la Figura 7 presenta la distribución del tamaño del poro para cada catalizador sintetizado. Las isotermas obtenidas para los catalizadores corresponden al tipo IV, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, indicando la presencia de una estructura mesoporosa (Thommes *et al.*, 2015), lo cual es consistente con lo reportado por Redondo *et al.* (2017) y Barragán y Márquez *et al.* (2025) para los catalizadores de Ni/Al₂O₃-SiO₂.

Figura 6

Isotermas de adsorción-desorción de N₂ para los catalizadores sintetizados a partir de las mezclas mecánicas.



Se observó que el cambio en la proporción de partículas grandes y pequeñas de los catalizadores influye en sus propiedades texturales. A medida que aumenta la cantidad de

partículas grandes van disminuyendo el volumen y el diámetro de poro, ver Tabla 4, lo cual se atribuye a la obstrucción parcial de los poros por dichas partículas. El catalizador que se compone totalmente de partículas pequeñas, Ni/AlSi_100p, obtuvo la mayor área superficial y el mayor volumen de poro, 176,9 m²/g y 0,40 cm³/g, respectivamente, con poros más grandes de ~8,2 nm. Mientras que la muestra con mayor proporción de partículas grandes, Ni/AlSi_100g, presentó la menor área superficial, 172,7 m²/g, y el menor volumen de poro, 0,31 m³/g. Los catalizadores con mayor proporción de partículas grandes obtuvieron bucles de histéresis más cerrados, y, en consecuencia, una menor capacidad de adsorción. Por otra parte, al aumentar las proporciones de partículas pequeñas, el pico de distribución se desplaza de 6,5 a 8,2 nm y su intensidad aumenta, reflejando una mayor presencia de poros anchos, debido a que estas partículas ocupan un menor espacio dentro de la estructura porosa. El pequeño pico en 3-4 nm, corresponde a poros finos los cuales están presentes ambos materiales, donde su área disminuye al tener un aumento en las proporciones de partículas pequeñas. Esto indica que es probable que los catalizadores con mayor presencia de partículas grandes tapen parcialmente los poros más grandes del soporte, desplazando la distribución y generando un bucle de histéresis más cerrado. Lo anterior confirma que el cambio en la distribución de tamaño de partícula del Ni genera cambios en las propiedades texturales del catalizador debido a un cambio en la distribución de las partículas metálicas dentro de los poros del soporte.

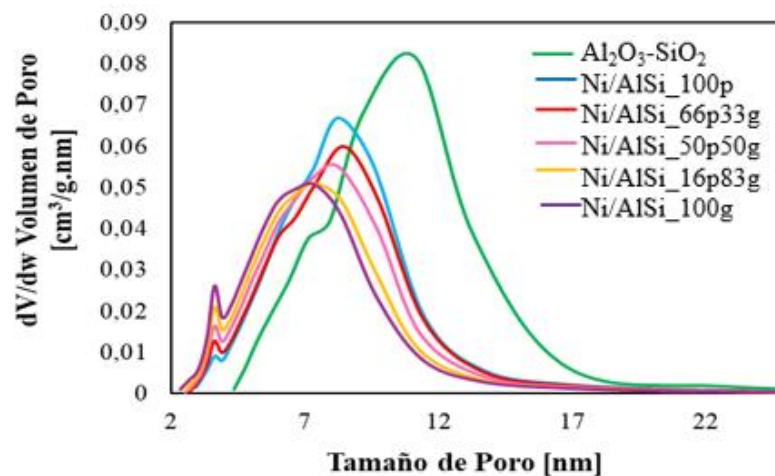
Tabla 4

Propiedades texturales de los catalizadores Ni/Al₂O₃-SiO₂ con distintas distribuciones de tamaños de partículas

Catalizador	S _{BET} [m ² /g]	Volumen de poro [m ³ /g]	Diámetro de poro [nm]	C _{BET}
Al ₂ O ₃ -SiO ₂	192,5	0,55	10	153
Ni/AlSi_100p	176,9	0,40	8,2	124
Ni/AlSi_66p33g	132,9	0,37	8,0	131
Ni/AlSi_50p50g	165,6	0,35	7,7	120
Ni/AlSi_16p83g	158,2	0,32	7,3	124
Ni/AlSi_100g	172,7	0,31	7,0	133

Figura 7

Distribución del tamaño de poro de los catalizadores con diferentes tamaños de partículas.



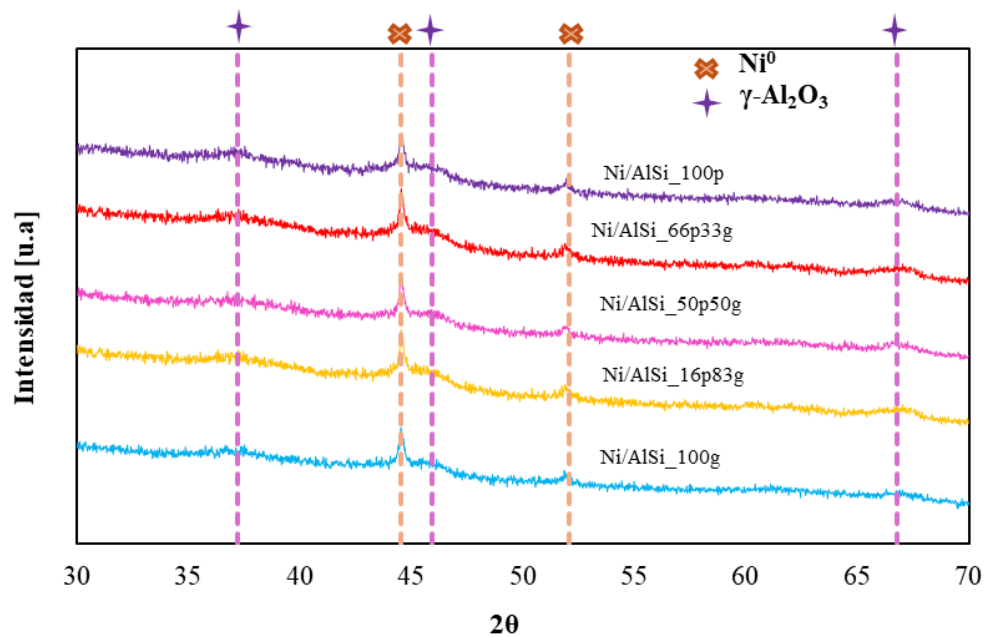
4.2.2. Morfología y estructura

La Figura 8 presenta los difractogramas de rayos X para los catalizadores de Ni/Al₂O₃-SiO₂ con distintas distribuciones de tamaño de partícula obtenidos por medio de las mezclas mecánicas. Sigue el mismo comportamiento en el patrón de difracción descrito en la Figura 5, en la cual, los catalizadores exhiben picos a 44,5° y 51,6° siendo característicos del Ni⁰ con su estructura cúbica

centrada en las caras (FCC) (Chen *et al.*, 2022). De igual manera, se presentaron picos correspondientes a la fase de γ -Al₂O₃. Se observó una disminución en la intensidad de los picos, en comparación con los patrones registrados antes del proceso de molienda, ver Figura 5. Esto puede indicar una pérdida de cristalinidad del material debido al proceso de molienda y una redistribución del Ni dentro de la alúmina durante el mismo proceso (Schreyer *et al.*, 2019). Comparando los resultados con la Tabla 5, se observa que, a pesar de que los valores de diámetro medio determinados a partir de la ecuación de Scherrer son relativamente similares, los datos obtenidos por fisisorción muestran variaciones en la distribución de tamaños de partícula. Esto sugiere que, si bien la ecuación de Scherrer entrega un valor promedio que puede parecer similar, en realidad sí se presenta una redistribución en el tamaño de las partículas. Esta diferencia también se refleja en los perfiles de TPR presentados (ver sección 4.2.3) donde se observaron variaciones en las temperaturas de reducción, sugiriendo cambios en la interacción metal-soporte asociados a una modificación estructural del catalizador.

Figura 8

Difractogramas de los catalizadores Ni/Al₂O₃-SiO₂, los cuales presentan diferentes tamaños de partículas.

**Tabla 5**

Tamaños de los diámetros de las partículas por DRX

Catalizadores de Ni/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Tamaño de partícula DRX [nm]
Ni/AlSi_100p	45,8
Ni/AlSi_66p33g	45,0
Ni/AlSi_50p50g	38,0
Ni/AlSi_16p83g	49,5
Ni/AlSi_100g	40,1

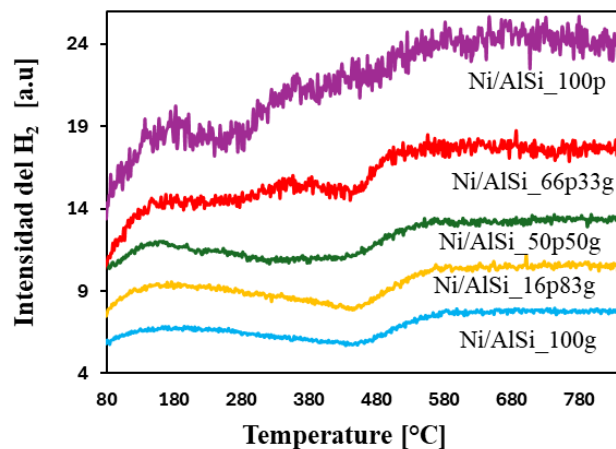
4.2.3. Reducibilidad

La Figura 9 muestra los patrones de reducción de los catalizadores evaluados. Los picos observados en la Figura 9 corresponden a la reducción de NiO a Ni⁰ (Kuhaudomlap et al., 2024), lo que demuestra la reducibilidad del Ni soportado, previamente confirmada con los

patrones de difracción, ver sección 4.2.2. El catalizador Ni/AlSi_100p muestra un pico de alta intensidad alrededor de los 340 °C, reflejando una mayor facilidad de reducción asociada a la presencia de partículas pequeñas y mejor distribuidas, por tanto, una alta actividad reductora bajo atmósfera completamente reductora. Por su parte, los catalizadores generados a partir de las mezclas presentaron picos de reducción intermedios en cuanto a intensidad y con ligeros desplazamientos hacia temperaturas más altas, con máximos cercanos a los 350 °C, 360 °C y 370 °C, lo cual podría estar relacionada con una distribución de tamaños más variada, producto de la mezcla de partículas grandes y pequeñas. De hecho, se observó que a medida que disminuye la proporción de partículas pequeñas, el pico de reducción se desplaza a temperaturas más elevadas. Lo que sugiere, una mayor dificultad para reducir dichas especies, tal como ha sido reportado por Z. Li et al. (2012). Esto confirma, que si existe un cambio en la reducibilidad del catalizador al cambiar la distribución de tamaños de partícula metálica. Por otro lado, en el catalizador Ni/AlSi_100g, se puede observar un pico de Ni⁰ de menor intensidad, lo que sugiere una dispersión más amplia de tamaños y difícil reducción, requiriendo temperaturas más elevadas para ser reducidas. Este comportamiento es característico de partículas de mayor tamaño. Liu et al. (2018) ha observado este mismo comportamiento en catalizadores de Ni/SiO₂, los cuales presentaron perfiles de reducción con picos anchos y desplazados en presencia de partículas con diferentes tamaños y niveles de interacción con el soporte. Estos resultados confirman lo observado en las micrografías TEM, las cuales muestran distribuciones heterogéneas de partículas.

Figura 9

Señal de H₂ durante el perfil de reducción a temperatura programada de las mezclas mecánicas.



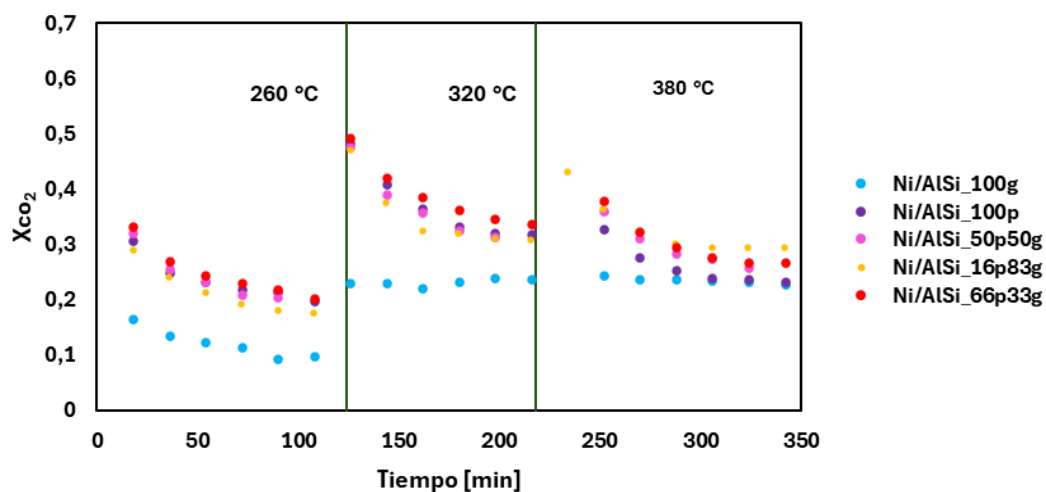
4.3. Ensayos catalíticos

La Figura 10 presenta el comportamiento en la conversión de CO₂ durante la reacción de metanación a diferentes temperaturas de reacción evaluadas, las cuales fueron de 260°C, 320°C y 380°C. De acuerdo con la figura, se observa una clara influencia de las proporciones de partículas grandes y pequeñas en la conversión de CO₂. Donde el catalizador de Ni/AlSi_100p, el cual contiene exclusivamente partículas pequeñas obtuvo conversiones mayores entre ~0,35 y ~0,39 en comparación con el catalizador de Ni/AlSi_100g, presentando en su totalidad partículas grandes, el cual obtuvo la conversión más baja entre los 5 catalizadores siendo de ~0,20 y ~0,27. El catalizador Ni/AlSi_66p33g, el cual tiene la mayor proporción de partículas pequeñas, presentó una buena actividad en todas las temperaturas, alcanzando conversiones máximas de CO₂ a lo largo de toda la prueba con valores cercanos a 0,50-0,52. Eso muestra que el aumento en la conversión de CO₂ es proporcional al aumento en la proporción de partículas pequeñas de Ni en el material. Sugiriendo que una distribución mixta, en la cual predominen las partículas pequeñas y conservando algunas grandes, puede generar una sinergia catalítica favorable. Además, se

confirma que el tamaño de partícula limita significativamente la actividad catalítica, probablemente por una menor área superficial metálica activa y una menor cantidad de sitios activos expuestos.

Figura 10

Conversión de CO₂ en función del tiempo a diferentes temperaturas para catalizadores de partículas grandes y pequeñas.



En cuanto, a la selectividad de los productos, la Figura 11 expresa la relación de los flujos molares correspondientes al CH₄ y CO, respectivamente. Destacando el catalizador de Ni/AlSi_100g, fue el más selectivo hacia el CH₄ en comparación con las otras muestras, a pesar de presentar la menor conversión de CO₂. Este resultado se puede atribuir a la distribución homogénea de partículas grandes y la alta cobertura superficial de H₂. Siendo semejante a lo reportado por Wu et al. (2015), quien en su estudio observó, que, en su rango de tamaños de

partículas, las que clasificaban como partículas grandes, tenían una alta cobertura de H₂, lo que permitió la rápida formación de CH₄.

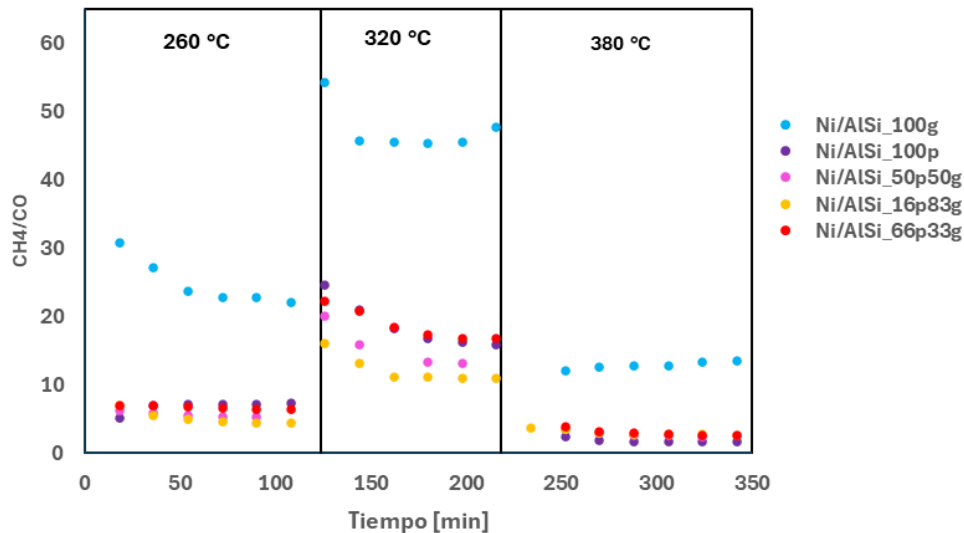
En contraste, los catalizadores mezclados que presentaban mayores proporciones de partículas pequeñas y el catalizador Ni/AlSi_100p, registraron una mayor formación de metano, sugiriendo que las partículas pequeñas alcanzaron las mejores conversiones y favoreció la selectividad hacia este producto. Esto ha sido previamente reportado por Jagadesh *et al.* (2018) donde los autores demuestran que partículas de tamaños menores a 46 nm generan un incremento en la conversión de CO₂ hacia metano.

Por otro lado, no se observó un cambio apreciable de la producción de CO con el cambio en la distribución de tamaño de las partículas, indicando que, contrario a la formación de metano, la distribución de partículas no modifica la selectividad hacia este producto. Como se puede observar en las Figuras 10 y 11, tanto la conversión como la producción de metano es similar en todas las temperaturas, contrario a la de CO que es considerablemente menor. Esta diferencia en la producción de ambos compuestos resalta la existencia de un desequilibrio en el balance de carbono. Es decir, existen más especies que no se están cuantificando. De acuerdo con Wang *et al.* (2019) la formación de coque a través de la reacción de Boudouard, ecuación 11, se favorece a temperaturas bajas, menores a 400 °C. Por lo cual, es coherente pensar que la disminución en el balance de carbono a bajas temperaturas se debe a la formación de depósitos carbonosos que pueden llevar a la desactivación del catalizador.



Figura 11

Relación en la producción de CH₄/CO en función del tiempo a diferentes temperaturas para catalizadores de partículas grandes y pequeñas.



5. Conclusiones

En este estudio se concluye que las condiciones de calcinación, particularmente la atmósfera y la temperatura, influyen directamente en el tamaño de partícula del Ni, reflejando que una atmósfera oxidante a altas temperaturas genera las partículas más grandes. El uso de mezclas mecánicas permitió controlar la distribución de los tamaños de partícula, generando sistemas intermedios que combinan la alta actividad catalítica de las partículas pequeñas con la estabilidad estructural de las grandes.

El catalizador producido a partir de las mezclas mecánicas, como el Ni/AlSi_66p33g, reflejó los mejores resultados de conversión y rendimiento hacia el CH₄, lo cual demuestra un buen efecto sinérgico entre los tamaños. En conjunto se confirma, que el control de la distribución de tamaños metálicos permite mejorar tanto la actividad catalítica como la estabilidad del catalizador

Ni/Al₂O₃-SiO₂, además, se confirma que la reacción de Sabatier es estructuralmente sensible y se ve favorecida por la presencia de partículas metálicas de Ni de menor tamaño.

Referencias

- A. Garrido-Schaeffera, MO-C. (2000). Síntesis, caracterización y actividad catalítica de los catalizadores Fe-Mo-Sb. *Revista peruana de química e ingeniería química*, 3 (1).
https://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtual/publicaciones/ing_quimica/v03_n1/sintesis.htm
- Abate S, Mebrahtu C, Giglio E, Deorsola F, Bensaid S, Perathoner S. "Catalytic performance of γ - Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂-CeO₂ composite oxide supported Ni-Based catalysts for CO₂ methanation". *Ind Eng Chem Res* 2016; 55: 4451-60
- Aguilera Palacios, E. X. (2023). Síntesis de bajo impacto ambiental de moléculas lipofílicas asociadas a nifedipina y monastrol a través de procesos multicomponentes empleando catalizadores basados en heteropoliácidos soportados en óxidos mesoporosos. *Investigación joven*.
- Alvarez, E. F. I., Moreno, O. V., Zacarías, E. L. R., León, H. O., Meza, E. T. C., & Bernuy, E. V. T. (2022). Evaluación de la temperatura y el tiempo de calcinación en la síntesis y caracterización de nanopartículas de TiO₂ para el uso como agente antibacterial. *Prospectiva Universitaria*, 17(1), 115-118.
<https://doi.org/10.26490/uncp.prospectivauniversitaria.2020.17.1384>
- Barney&Co, (202). *Capturar y reutilizar el CO₂: ¿Qué beneficios conlleva?*. Recuperado el 9 de junio de 2025, de <https://www.barneyandco.es/blog/capturar-y-reutilizar-el-co2-que-beneficios-conlleva/>
- Barragán, M., Márquez, J., (2025). *Análisis operando-DRIFTS del comportamiento de un catalizador Ni/Al₂O₃-SiO₂ en la reacción de Sabatier*. Universidad Industrial de Santander.

Beierlein, D., Häussermann, D., Pfeifer, M., Schwarz, T., Stöwe, K., Traa, Y., & Klemm, E. (2019).

Is the CO₂ methanation on highly loaded Ni–Al₂O₃ catalysts structure-sensitive? *Applied Catalysis A: General*, 247, 33–44. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(18\)31217-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(18)31217-7)

Boletín de la OMM sobre gases de efecto invernadero n.º 20 (25 de octubre de 2023). Organización Meteorológica Mundial. <https://wmo.int/publication-series/wmo-greenhouse-gas-bulletin-no-20>

Bussi, J., Musso, M., Veiga, S., Bepalko, N., Faccio, R., Roger, A. C. (2013). *Catalysis Today*, 213, 42–49.

Camellone, M. F., Dvořák, F., Vorokhta, M., Tovt, A., Khalakhan, I., Johánek, V., Skála, T., Matolínová, I., Fabris, S., & Mysliveček, J. (2022). Adatom and nanoparticle dynamics on single-atom catalyst substrates. arXiv (Cornell University). <https://doi.org/10.48550/arxiv.2207.09749>

Catalizadores de metales preciosos: Un análisis más detallado de la influencia del tamaño de las partículas. Samaterials.Es. Recuperado el 13 de marzo de 2025, de <https://www.samaterials.es/precious-metal-catalysts-the-influence-of-particle-size.html>

Chen, Y., Guo, H., Yang, F., Wu, N., Zhang, J., Peng, L., Liu, B., Pan, Z., & Yang, W. (2022). Ni@NC@NiCo-LDH nanocomposites from a sacrificed template Ni@NC@ZIF-67 for high performance supercapacitor. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 47(69), 29636-29647. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.299>

Chung Hong Tan, Saifuddin Nomanbhay ,Abd Halim Shamsuddin, Park Young-Kwon, H. Hernández-Cocoletzi, Pau Loké Show, “Current Developments in Catalytic Methanation of Carbon Dioxide- A Review”, Sec. Carbon Capture, Utilization and Storage, vol. 9, ene. 2022.

Codam, S. A. (2023, junio 16). *Reacción de Sabatier: CO₂ a H₂O*. Codam S.A.
<https://codam.com.ar/2023/06/16/reaccion-de-sabatier-co2-a-h2o/>

Collection, J. B. N. G. I. (2025, 31 enero). Los gases de efecto invernadero tienen un impacto cada vez mayor en el día a día del mundo entero. Hacemos un recorrido por la ciencia para explicar qué es exactamente el calentamiento global que provoca el cambio climático y cuáles son sus consecuencias. National Geographic. <https://www.nationalgeographic.es/medio-ambiente/que-es-el-calentamiento-global>

Collins, S. E., Chiavassa, D. L., Bonivardi, A. L., & Baltanás, M. A. (2005). Hydrogen Spillover in Ga₂O₃–Pd/SiO₂ Catalysts for Methanol Synthesis from CO₂/H₂. *Catalysis Letters*, 103(1-2), 83-88. <https://doi.org/10.1007/s10562-005-6507-5>

Communications. (2025, marzo 4). Dióxido de carbono (CO₂): qué es y por qué su impacto es preocupante. BBVA. <https://www.bbva.com/es/sostenibilidad/que-es-el-dioxido-de-carbono-co2-y-como-impacta-en-el-planeta/>

Cuenca, A. (2024, 4 abril). Solo 57 empresas son responsables del 80% de las emisiones de CO₂ tras el Acuerdo de París. Climática, el Medio Especializado En Clima y Biodiversidad. <https://climatica.coop/emisiones-deco2-57-empresas/>

Dautzenberg, F. (1989). Ten Guidelines for Catalyst Testing. En ACS Symp. Ser. (Vol. 411, pp. 99-119). <https://doi.org/10.1021/bk-1989-0411.ch011>

de CO, M. (s/f). *Ederson Arnedt Osorio Restrepo*. Edu.co. Recuperado el 7 de marzo de 2025, de <https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/79365/1080185196.2020.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

- Figueredo, E., Linares, C. F., & Ocanto, F. (2019b). Efecto de la temperatura de calcinación en catalizadores FeMo/Zn-Hidroxiapatitas sobre la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno. *Ingeniare. Revista Chilena de Ingeniería*, 27(2), 268-279. <https://doi.org/10.4067/s0718-33052019000200268>
- Franz Koschany a b 1, David Schlereth a b 1, Olaf Hinrichsen a b, “On the kinetics of the Methanation of Carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O) x”, ELSEVIER, vol. 181, febrero de 2016.
- Gabal, MA, Hoff, D. y Kasper, G. Influence of the atmosphere on the thermal decomposition kinetics of the CaCO₃ content of PFBC coal flying ash. *J Therm Anal Calorim* **89**, 109–116 (2007). <https://doi.org/10.1007/s10973-005-7494-x>
- Gabriella Garbarino a , Paola Riani b , Loredana Magistri c , Guido Busca a,* , “A study of the methanation of carbon dioxide on Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure”, ELSEVIER, vol. n 39, pp. 11557–11565, jun. 2014
- Garbarino, G., Bellotti, D., Riani, P., Magistri, L., & Busca, G. (2015). Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure: Catalysts activation, behaviour and stability. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 40(30), 9171-9182. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.059>
- H. Lu, X. Yang, G. Gao, J. Wang, C. Han, X. Liang, C. Li, Y. Li, W. Zhang, X. Chen, Metal (Fe, Co, Ce or La) doped nickel catalyst supported on ZrO₂ modified mesoporous clays for CO and CO₂ methanation, *Fuel*. 183 (2016) 335–344. doi:10.1016/j.fuel.2016.06.084.
- H. Muroyama et al., Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides, *J. Catal.* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2016.07.018>

He, L., Ren, Y., Yue, B., Tsang, S. C. E., & He, H. (2021). Tuning Metal–Support Interactions on Ni/Al₂O₃ Catalysts to Improve Catalytic Activity and Stability for Dry Reforming of Methane. *Processes*, 9(4), 706. <https://doi.org/10.3390/pr9040706>

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.10.017>.

J. Geus, “Production of Supported Catalysts by Impregnation and (Viscous) Drying”, en *Catalyst Preparation Science and Engineering*, 2007, pp. 341-370, doi:

Jagadesh Kopula Kesavana , Igor Luisetto*, Simonetta Tutia , Carlo Meneghinia , Giovanna Iuccia , Chiara Battocchio , Settimio Mobilioa , Stefano Casciardi , Renata Sisto. (2018). Nickel supported on YSZ: The effect of Ni particle size on the catalytic activity for CO₂ methanation. *Journal of CO₂ Utilization*. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.11.015>

Jiajian Gao^{a,b}, Chunmiao Jia^a, Jing Lia, Meiju Zhanga, Fangna Gua*, Guangwen Xua, Ziyi Zhongc, Fabing Sua*. (2013). Ni/Al₂O₃ catalysts for CO methanation: Effect of Al₂O₃ supports calcined at different temperatures. *ELSEVIER* .

Kikhtyanin, O., Pospelova, V., Aubrecht, J., Lhotka, M., & Kubička, D. (2018). Effect of Calcination Atmosphere and Temperature on the Hydrogenolysis Activity and Selectivity of Copper-Zinc Catalysts. *Catalysts*, 8(10), 446. <https://doi.org/10.3390/catal8100446>

Kuhaulomlap, S., Srifa, A., Koo-Amornpattana, W., Fukuhara, C., & Ratchahat, S. (2024). Insight and comprehensive study of Ni-based catalysts supported on various metal oxides for CO₂ methanation. *Scientific Reports*, 14(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-73848-0>

L. A. B. Leal, “Estudio de catalizadores de níquel soportados en rgo para metanación de co”, universidad de chile, Chile, 2021.

Las concentraciones de gases de efecto invernadero se disparan una vez más: nuevo récord en 2023. (2024, 25 octubre). Organización Meteorológica Mundial.

<https://wmo.int/es/news/media-centre/las-concentraciones-de-gases-de-efecto-invernadero-se-disparan-una-vez-mas-nuevo-record-en-2023>

Leal, L. A. B. (2021). *Estudio de catalizadores de níquel soportados en rgo para metanación de co2*. universidad de chile facultad de ciencias físicas y matemáticas departamento de ingeniería química, biotecnología y materiales.

Lee, J. M., Kang, M., Kim, J., & Bae, J. Y. (2023). Amine-Impregnated Dendritic Mesoporous Silica for the Adsorption of Formaldehyde. *Micromachines*, 15(1), 30. <https://doi.org/10.3390/mi15010030>

Li, Z., Hu, X., Zhang, L., Liu, S., & Lu, G. (2012). Steam reforming of acetic acid over Ni/ZrO₂ catalysts: Effects of nickel loading and particle size on product distribution and coke formation. *Applied Catalysis A: General*, 417-418, 281-289.

Liu, J., Wu, X., Chen, Y., Zhang, Y., Zhang, T., Ai, H., & Liu, Q. (2022). Why Ni/CeO₂ is more active than Ni/SiO₂ for CO₂ methanation? Identifying effect of Ni particle size and oxygen vacancy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(9), 6089–6096. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.214>

Liu, Y., Sheng, W., Hou, Z., & Zhang, Y. (2018). Homogeneous and highly dispersed Ni–Ru on a silica support as an effective CO methanation catalyst. *RSC Advances*, 8(4), 2123-2131. <https://doi.org/10.1039/c7ra13147j>

M. C. S. Sánchez, “Desarrollo de catalizadores de Ni para la obtención de hidrógeno a partir del reformado de etanol con vapor de agua. Influencia del soporte y de la adición de Pt”, Universidad Autónoma de Madrid, España, 2008.

Meloni, E., Martino, M., & Palma, V. (2020). A short review on Ni based catalysts and related engineering issues for methane steam reforming. *Catalysts (Basel, Switzerland)*, 10(3), 352. <https://doi.org/10.3390/catal10030352>

Mendoza Reales, O. M. (2013). Efecto híbrido de los nanotubos de carbono y la nanosílice sobre las propiedades mineralógicas y mecánicas de morteros de cemento pórtland [Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia]. https://www.researchgate.net/publication/275659421_Efecto_hibrido_de_los_nanotubos_de_carbono_y_la_nanosilice_sobre_las_propiedades_mineralogicas_y_mecanicas_de_morteros_de_cemento_portland

Miedziak, P. J., Kondrat, S. A., Sajjad, N., King, G. M., Douthwaite, M., Shaw, G., Brett, G. L., Edwards, J. K., Morgan, D. J., Hussain, G., & Hutchings, G. J. (2013). Physical mixing of metal acetates: optimisation of catalyst parameters to produce highly active bimetallic catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 3(11), 2910. <https://doi.org/10.1039/c3cy00263b>

Mills, G. A., & Steffgen, F. W. (1974). Catalytic methanation. *Catalysis Reviews*, 8(1), 159-210. <https://doi.org/10.1080/01614947408071860>

Pandey D, Deo G. “Effect of support on the catalytic activity of supported Ni-Fe catalysts for the CO₂ methanation reaction”. *J Ind Eng Chem* 2016; 33: 99-107

- Pérez, N. A. (2023, 7 octubre). Los sectores que más contribuyen a las emisiones de carbono. *Diario la República*. <https://www.larepublica.co/ocio/sectores-que-mas-contribuyen-a-las-emisiones-de-carbono-del-mundo-3723479>
- Prins, R. (2020). On the structure of γ -Al₂O₃. *Journal Of Catalysis*, 392, 336-346. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.10.010>
- R. A. R. Serrano, “Síntesis de catalizadores nicu para hdo de guayacol usando como soporte alúmina y alúmina modificada con óxido de silicio”, universidad industrial de santander, Bucaramanga, Colombia, 2017.
- Rangel, R., JL, C. L., Espino, J., Núñez-González, R., Bartolo-Pérez, P., Gómez-Cortés, A., & Díaz, G. (2014). *Estudio del efecto de diferentes soportes mixtos en la actividad catalítica y las características estructurales de catalizadores de Bi₂Mo_xW_{1-x}O₆*. https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992014000400009
- Redondo, R. (2017). Síntesis de catalizadores NiCu para HDO de guayacol usando como soporte alúmina y alúmina modificada con óxido de silicio.
- REPSOL. ¿Qué es la transición energética y cómo impulsarla? (2023, septiembre 11). <https://www.repsol.com/es/energia-futuro/futuro-planeta/que-es-la-transicion-energetica/index.cshtml>
- Santiago Veigaa, Mariano Romerob , Ricardo Facciob , Darío Segobiac , Hernán Duarte , Carlos Apesteguía , Juan Bussia, “Hidrogenación de CO₂ sobre catalizadores de níquel para la producción de gas natural renovable”, sep. 2019.

- Scherrer, P. "Bestimmung der Größe und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen". *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* 1918 (1918): 98-100. <<http://eudml.org/doc/59018>>
- Schreyer, H., Eckert, R., Immohr, S., De Bellis, J., Felderhoff, M., & Schüth, F. (2019). Milling Down to Nanometers: A General Process for the Direct Dry Synthesis of Supported Metal Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(33), 11262-11265. <https://doi.org/10.1002/anie.201903545>
- Sekine, Y., Mukai, D., Murai, Y., Tochiya, S., Izutsu, Y., Sekiguchi, K., Sugiura, Y. (2013). Applied Catalysis A: General, 451, 160–167.
- Sepehri, S., Rezaei, M., Garbarino, G., Busca, G., 2016. Facile synthesis of a mesoporous alumina and its application as a support of Ni-based autothermal reforming catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*. 41, 3456-3464.
- Siakavelas, G. I., Charisiou, N. D., AlKhoori, S., AlKhoori, A. A., Sebastian, V., Hinder, S. J., Baker, M. A., Yentekakis, I. V., Polychronopoulou, K., & Goula, M. A. (2021). Highly selective and stable nickel catalysts supported on ceria promoted with Sm₂O₃, Pr₂O₃ and MgO for the CO₂ methanation reaction. *Applied Catalysis. B, Environmental*, 282(119562), 119562. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119562>
- Silva, F. E., Salim, V., & Rodrigues, T. (2024). Controlled Nickel Nanoparticles: A Review on How Parameters of Synthesis Can Modulate Their Features and Properties. *AppliedChem*, 4(1), 86-106. <https://doi.org/10.3390/appliedchem4010007>

- Simons, J. F. M., de Heer, T. J., van de Poll, R. C. J., Muravev, V., Kosinov, N., & Hensen, E. J. M. (2023). Structure sensitivity of CO₂ hydrogenation on Ni revisited. *Journal of the American Chemical Society*, *145*(37), 20289–20301. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c04284>
- Stangeland, K., Kalai, D., Li, H., & Yu, Z. (2017). CO₂ methanation: The effect of catalysts and reaction conditions. *Energy Procedia*, *105*, 2022–2027. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.577>
- Statista. (2024, 28 octubre). *Extensión mínima del hielo marino del Ártico 2007-2024*. <https://es.statista.com/estadisticas/1269922/extension-minima-del-hielo-marino-del-artico/>
- Statista. (2025, 5 febrero). *Cambios de la temperatura terrestre y oceánica a nivel mundial 1880-2024*. <https://es.statista.com/estadisticas/1269561/variacion-de-las-temperaturas-globales-y-oceanica-mundiales/>
- Szczeńniak, B., Choma, J., & Jaroniec, M. (2021). Recent advances in mechanochemical synthesis of mesoporous metal oxides. *Materials Advances*, *2*(8), 2510-2523. <https://doi.org/10.1039/d1ma00073j>
- Tavorm, (2018) *Reacción de Sabatier para minimizar El Co₂ en la atmósfera*, Steemit. Available at: <https://steemit.com/spanish/@tavorm/reaccion-de-sabatier-para-minimizar-el-co2-en-la-atmosfera>.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure And Applied Chemistry*, *87*(9-10), 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

- Topcu, Y., Andac, O., Yilmaz, V., & Harrison, W. (2002). Synthesis, Characterization and Spectral Studies of Triethanolamine Complexes of Metal Saccharinates. Crystal Structures of [Co(TEA)₂](SAC)₂ AND [Cu₂(μ-TEA)₂(SAC)₂]₂(CH₃OH). *Journal Of Coordination Chemistry*, 55(7), 805-815. <https://doi.org/10.1080/0095897022000001557>
- Van den Reijen, J. E., Kanungo, S., Welling, T. A. J., Versluijs-Helder, M., Nijhuis, T. A., de Jong, K. P., & de Jongh, P. E. (2017). Preparation and particle size effects of Ag/α-Al₂O₃ catalysts for ethylene epoxidation. *Journal of Catalysis*, 356, 65–74. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.10.001>
- Van Dillen, A., Terörde, R. J., Lensveld, D. J., Geus, J. W., & De Jong, K. P. (2003). Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes. *Journal Of Catalysis*, 216(1-2), 257-264. [https://doi.org/10.1016/s0021-9517\(02\)00130-6](https://doi.org/10.1016/s0021-9517(02)00130-6)
- Velasco-Rozo, E. A., Ballesteros-Rueda, L. M., & Baldovino-Medrano, V. G. (2021). A Method for the Accurate Quantification of Gas Streams by Online Mass Spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 32(8), 2135-2143. <https://doi.org/10.1021/jasms.1c00090>
- Vidal, E., Universidad Industrial de Santander, Fontalvo, C., & Universidad Industrial de Santander. (2018). Alternativa para la generación de gas natural sintético a partir de una fuente de energía renovable mediante tecnología “Power to Gas” en Colombia. *Revista fuentes el reventón energético*, 16(1), 71–79. <https://doi.org/10.18273/revfue.v16n1-2018006>
- Visser, N. L., Daoura, O., Plessow, P. N., Smulders, L. C. J., de Rijk, J. W., Stewart, J. A., Vandegheuchte, B. D., Studt, F., van der Hoeven, J. E. S., & de Jongh, P. E. (2022). Particle

- size effects of carbon supported nickel nanoparticles for high pressure CO₂ methanation. *ChemCatChem*, 14(22). <https://doi.org/10.1002/cctc.202200665>
- Vogt, C., Groeneveld, E., Kamsma, G., Nachtegaal, M., Lu, L., Kiely, C. J., Berben, P. H., Meirer, F., & Weckhuysen, B. M. (2018). Unravelling structure sensitivity in CO₂ hydrogenation over nickel. *Nature Catalysis*, 1(2), 127-134. <https://doi.org/10.1038/s41929-017-0016-y>
- Wang, F., Zhang, J., Li, W., & Chen, B. (2019). Coke-resistant Au–Ni/MgAl₂O₄ catalyst for direct methanation of syngas. *Journal Of Energy Chemistry*, 39, 198-207. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.03.028>
- Wolters, M., Andrade, I. C. C., Munnik, P., Bitter, J. H., De Jongh, P. E., & De Jong, K. P. (2010). Impact of NO on the decomposition of supported metal nitrate catalyst precursors and the final metal oxide dispersion. En *Studies in surface science and catalysis* (pp. 69-76). [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(10\)75009-6](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(10)75009-6)
- Wu, H. C., Chang, Y. C., Wu, J. H., Lin, J. H., Lin, I. K., & Chen, C. S. (2015). Methanation of CO₂ and reverse water gas shift reactions on Ni/SiO₂ catalysts: the influence of particle size on selectivity and reaction pathway. *Catalysis Science & Technology*, 5(8), 4154–4163. <https://doi.org/10.1039/c5cy00667h>
- Yang, L., Pu, T., Tian, F., He, Y., & Zhu, M. (2023). Revealing the anti-sintering phenomenon on silica-supported nickel catalysts during CO₂ hydrogenation. *Journal Of Environmental Sciences*, 140, 270-278. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.08.028>
- Zhao, Weiyong Ying *, Haitao Zhang, Hongfang Ma, Dingye Fang, “Ni–Al₂O₃ catalysts prepared by solution combustion method for syngas methanation”, ELSEVIER, vol. n 17, pp. 34–38, 5 de enero de 2012.

- Zhu, M., Ge, Q., & Zhu, X. (2020). Catalytic reduction of CO₂ to CO via reverse water gas shift reaction: Recent advances in the design of active and selective supported metal catalysts. *Transactions of Tianjin University*, 26(3), 172–187. <https://doi.org/10.1007/s12209-020-00246-8>
- Zhu, S., Wang, Y., Lu, J., Lu, H., He, S., Song, D., Luo, Y., & Liu, J. (2021). Study of the Metal–Support Interaction and Electronic Effect Induced by Calcination Temperature Regulation and Their Effect on the Catalytic Performance of Glycerol Steam Reforming for Hydrogen Production. *Nanomaterials*, 11(11), 3149. <https://doi.org/10.3390/nano11113149>
- Zyga, L. (2016). Carbon dioxide captured from air can be directly converted into methanol fuel. *Phys.org*. <https://phys.org/news/2016-01-carbon-dioxide-captured-air-methanol.html>

Apéndices

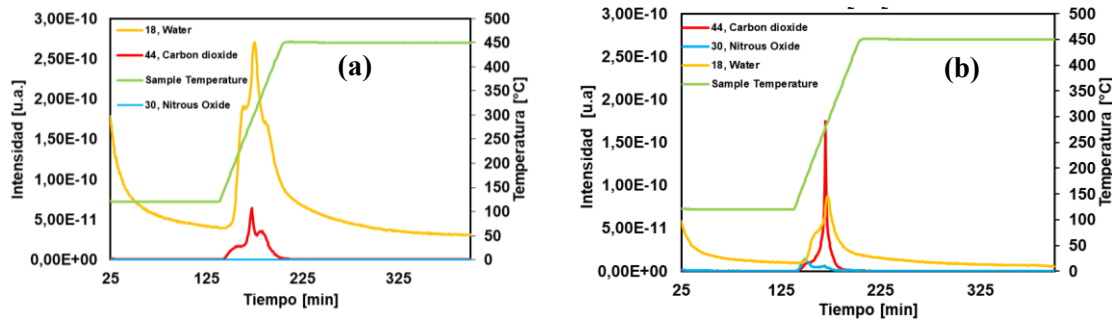
Apéndice A. Determinación de los parámetros de diseño

En las Figura 4, se presentan dos diferentes atmósferas de calcinación (N₂ y aire), las cuales se llevaron a cabo en el sistema integrado el microreactor CATLAB en flujo continuo, el cual se encuentra a un espectrómetro de masas (QGA Gas Analyzer) y un cromatógrafo de gases GC 2014 (Shimadzu). Para cada prueba, se cargó una mezcla de ~0,2000 g de carburo de silicio (usado como inerte para dilución) y ~0,0500 g de catalizador entre un lecho de lana de cuarzo de 1 cm de altura cada uno. Se pudo observar que en la atmósfera de N₂ se evidenció un pico significativo de agua, en el tiempo cercano al minuto 200, lo que demuestra la eliminación de agua en la superficie y la descomposición de aminas, a diferencia de la atmósfera de aire, donde el pico de agua alcanza una temperatura de 150 °C y menor intensidad de señal, provocando que los compuestos se descompongan en CO₂ de manera eficiente y así evitando que se libere agua. La descomposición de compuestos carbonatados se ve favorecido en una atmósfera de aire debido a que el oxígeno ayuda a oxidar estos compuestos beneficiando la producción de CO₂ (Gabal, Hoff & Kasper et al.,2007) en el mismo tiempo, pero requiriendo más temperatura. Sin embargo, el óxido nitroso no muestra cambios significativos, debido a que no se está produciendo de la calcinación independiente de la atmósfera que se utilice, indicando que las aminas nitrogenadas no produjeron N₂O en cantidades detectables.

Figura A.1 1

Perfiles de calcinación en atmósferas diferentes en función del tiempo y temperatura.

a) N₂ b) aire



De acuerdo con las gráficas, se estableció a 400 °C la temperatura mínima de calcinación dado que a esa temperatura garantiza la eliminación de compuestos en ambas atmósferas y se escogió una temperatura máxima a 600 °C para promover la aglomeración de las partículas metálicas, debido a que el efecto de la temperatura es directamente proporcional al diámetro de las partículas y a esta temperatura se producen diversidad en los tamaños (Álvarez et al.,2022) (Figueredo et al.,2019). A partir de estos resultados, se confirmó el uso de estas atmósferas de calcinación, agregando la atmósfera de N₂+H₂, ya que, esta decisión se respaldó con el estudio anteriormente mencionado de Reijen (Reijen et al, 2017) donde se evaluaron las mismas atmósferas. En dicho estudio, se evidenció que su catalizador Ag/ α -Al₂O₃ sometido a tratamiento térmico con la atmósfera de gas de H₂, obtuvo un tamaño de partícula de 20 nm.