

Influencia de la carga metálica en el comportamiento de catalizadores Ni/ZrO₂ en la
reacción de dióxido de carbono con isopropanol

Joana Daniela Velasco Caceres y Heidy Dayana Rodriguez Medina

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 Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2024

Dedicatoria

La culminación de mi etapa de pregrado está dedicada principalmente a mis padres, Yorlady y Saul, quienes con su esfuerzo y sacrificio han dispuesto todos los escenarios para convertir a su hija en una profesional, mi eterno y amoroso agradecimiento para ellos. Son todo en mi vida.

A mi hermano Nicolás por su amor y calidez, porque ha sido siempre el responsable de mi energía y disposición para seguir adelante.

A la familia que siempre ha estado presente y me ha apoyado desde todas sus posibilidades, este logro es también para ustedes por llenarme de amor cada día.

A mis amigos más cercanos, quienes, me apoyaron en todo este proceso, siempre me hicieron reír, se quedaron a oírme llorar y me escucharon hablar por horas de las cosas que dolían y de las que llenaban el corazón de felicidad, los amigos son la familia que se elige y no he podido escoger mejor.

A mis compañeros de universidad, que me brindaron aprendizaje durante todo este tiempo. A mis compañeros y mentores del Parque Tecnológico Guatiguará, su enseñanzas técnicas y calidez humana me permitieron crecer como persona además de profesional.

JOANA DANIELA VELASCO CACERES

Este logro es principalmente para mi madre, porque más que un logro mío es de ella, ya que, gracias a su gran esfuerzo, su amor y perseverancia he podido cumplir uno de mis sueños.

A mi prima, Jessica Medina, por su apoyo incondicional, por impulsarme a ser cada vez mejor y confiar en cada momento de mis capacidades.

A mi hermanito, porque con su amor y alegría le dieron luz a mis días.

A mis dos ángeles, mi abuela y mi tío, que permanecerán siempre en mi corazón.

A mi familia por siempre creer.

A Ángel Guevara, porque me dio de su amor incondicional y confió en mi en cada momento.

A mi compañera de tesis Daniela Velasco, por su dedicación y la fe que tuvo en este proceso.

A mi director Víctor Baldovino y a mi codirectora Julieth García, por su amor por la enseñanza y la ciencia, porque eso nos llevó a realizar este magnífico trabajo.

A los amigos que fui haciendo en la universidad, porque sus chistes, abrazos y sonrisas hicieron los días más llevaderos y dejaron momentos imborrables en mi vida.

A Rodrigo Valderrama, porque siempre tuvo gran disposición para enseñarnos, y colaborarnos.

Al profesor Benavides, por su tiempo, su ayuda y escucha.

HEIDY DAYANA RODRIGUEZ MEDINA

Agradecimientos

A Dios, por la bondad que ha tenido en proporcionarnos los medios, la fuerza y las capacidades para alcanzar nuestras metas, aprender del proceso y avanzar favorablemente.

A nuestras familias y amigos, por alentarnos y apoyarnos en cada etapa de ejecución de este proyecto y de nuestra formación como ingenieras químicas.

A Julieth García, por su apoyo incondicional. Su disposición para ayudarnos, orientarnos y motivarnos fue fundamental para la culminación de este trabajo de investigación.

A nuestro director Víctor Baldovino por su disposición para enseñarnos y guiarnos vigorosamente para culminar nuestra investigación de la mejor manera.

Al Centro de Investigación en Catálisis CICAT, por propiciar los espacios para que pudiéramos conocer el mundo de la catálisis y así, motivarnos a realizar investigación en esta hermosa y completa rama de la ingeniería química.

A nuestros compañeros del Parque Tecnológico Guatiguará, por permitirnos su amistad, apoyo, enseñanzas técnicas y personales, por acompañarnos y propiciar espacios que nos ayudaron a crecer como personas y profesionales, desde el aprendizaje.

Tabla de contenido

Introducción	11
1. Objetivos	15
1.1 Objetivo General	15
1.2 Objetivos Específicos.....	15
2. Estado del arte	16
3. Metodología	20
3.1 Síntesis de los catalizadores	20
3.2 Caracterización de los catalizadores	24
3.2.1 <i>Morfología y composición</i>	24
3.2.2 <i>Propiedades estructurales de los materiales</i>	24
3.2.3 <i>Propiedades texturales</i>	25
3.2.4 <i>Reducibilidad</i>	26
3.2.5 <i>Propiedades ácido-base de los materiales</i>	26
3.3 Pruebas catalíticas	27
4. Resultados y discusión	28
4.1 Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores	29
4.1.1 <i>Morfología y composición</i>	29
4.1.2 <i>Propiedades estructurales</i>	32
4.1.3 <i>Propiedades texturales</i>	33
4.1.4 <i>Reducibilidad del NiO</i>	35
4.1.5 <i>Propiedades ácido-base</i>	36
4.2 Comportamiento catalítico de los materiales	38
5. Conclusiones	41
Referencias bibliográficas	42
Apéndices	53

Lista de tablas

Tabla 1. Contenido metálico medido del catalizador Ni/ZrO ₂ y eficiencia de impregnación.	29
Tabla 2. Tamaño de cristales de los catalizadores Ni/ZrO ₂	33
Tabla 3. Propiedades texturales de los catalizadores Ni/ZrO ₂ y soporte ZrO ₂	35
Tabla 4. Cantidad de sitios ácidos y básicos en los catalizadores Ni/ZrO ₂	37

Lista de figuras

Figura 1. Mecanismo de adsorción electrostática; (a) Carga superficial, adsorción de metal y transferencia de protón and (b) Cobertura de la monocapa de aniones de Ni sobre una superficie hidratada. Adaptado de (R. Valderrama, 2020).....	14
Figura 2. Etapas metodológicas desarrolladas durante el proyecto.	20
Figura 3. Diseño del proceso de síntesis de catalizadores Ni/ZrO ₂	20
Figura 4. Micrografías TEM de los catalizadores Ni/ZrO ₂ a)0.5% Ni/ZrO ₂ b)2.3% Ni/ZrO ₂ c)8.0% Ni/ZrO ₂ d)9.8% Ni/ZrO ₂	31
Figura 5. Histogramas ASH (Average Shifted Histogram) de la distribución de tamaño de partícula para cada catalizador: a)0.5% Ni/ZrO ₂ b)2.3% Ni/ZrO ₂ c)8.0% Ni/ZrO ₂ d)9.8% Ni/ZrO ₂	31
Figura 6. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores Ni/ZrO ₂ y el soporte ZrO ₂	33
Figura 7. Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores Ni/ZrO ₂ y soporte ZrO ₂	34
Figura 8. Perfiles de reducción (TPR) de los diferentes catalizadores a) 0.5 % Ni/ZrO ₂ , a) 2.3 % Ni/ZrO ₂ , a) 8.0 % Ni/ZrO ₂ y a) 9.8 % Ni/ZrO ₂	36
Figura 9. Propiedades ácido-base de los diferentes materiales a) TPD de NH ₃ b) TPD de CO ₂	37
Figura 10. Conversión de isopropanol y CO ₂ para los catalizadores. a)0.5% Ni/ZrO ₂ b)2.3% Ni/ZrO ₂ c)8.0% Ni/ZrO ₂ d)9.8% Ni/ZrO ₂	39
Figura 11. Señales monitoreadas para los diferentes productos durante cada reacción.	40

Lista de apéndices

Apéndice A. Cuantificación de hidroxilos	53
Apéndice B. Cálculo de la monocapa	54
Apéndice C. Volumen impregnaciones	55
Apéndice D. Resultados análisis Termogravimétrico	56
Apéndice E. Absorción atómica.....	57
Apéndice F. Medición de micrografías TEM.....	58
Apéndice G. Reacción realizada con ZrO ₂	60

Resumen

Título: Influencia de la carga metálica en el comportamiento de catalizadores Ni/ZrO₂ en la reacción de dióxido de carbono con isopropanol¹

Autoras: Joana Daniela Velasco Caceres y Heidy Dayana Rodriguez Medina²

Palabras clave: Hidrogenación por transferencia, isopropanol, carga metálica, CO₂, ZrO₂

Descripción: El uso de CO₂ como reactivo para la producción de compuestos de valor agregado es una de las estrategias más estudiadas para disminuir las emisiones de este gas a la atmósfera. La hidrogenación de CO₂ es una de las estrategias más usadas. Sin embargo, el uso de hidrógeno molecular trae consigo problemas de seguridad y su producción por reformado de gas natural con vapor de agua conlleva una altísima producción de emisiones de CO₂. Por lo tanto, en este trabajo se exploró la conversión de CO₂ usando isopropanol como molécula donadora de hidrógeno, como alternativa a la hidrogenación convencional. Sin embargo, debido a la escasez de literatura sobre el diseño de catalizadores sólidos para estas reacciones de hidrogenación por transferencia de hidrógeno, no se ha determinado si el contenido metálico de los catalizadores usados tiene influencia sobre la actividad catalítica y selectividad de la reacción. Por ello, en este trabajo se diseñó una ruta de síntesis para cuatro catalizadores de Ni/ZrO₂ con contenidos de Ni entre 0.5 %p/p y 9.8 %p/p, empleando el método de impregnación electrostática fuerte (SEA). Los materiales fueron caracterizados en términos de su morfología, contenido de Ni, propiedades estructurales, texturales, reducibilidad y propiedades ácido-base. Finalmente, se evaluaron en la reacción de CO₂ con isopropanol en un reactor automatizado de flujo continuo acoplado a un espectrómetro de masas, a una temperatura de 320 °C y presión atmosférica. Los resultados indicaron que la conversión y la selectividad hacia los productos de hidrogenación del CO₂ (CO y CH₄) aumentó con el incremento de la carga metálica de Ni.

¹ Trabajo de grado

² Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano. Ingeniero Químico, PhD. Codirectora: Julieth Tatiana García Sánchez. Ingeniera Química.

Abstract

Title: Influence of the metal charge on the behavior of Ni/ZrO₂ catalysts in the reaction of carbon dioxide with isopropanol³

Authors: Joana Daniela Velasco Caceres y Heidy Dayana Rodriguez Medina⁴

Keywords: Hydrogenation by transfer, isopropanol, metal load, CO₂, ZrO₂

Description: The use of CO₂ as a reagent to produce value-added compounds is one of the most studied strategies to reduce emissions of this gas into the atmosphere. CO₂ hydrogenation is one of the most used methods. However, the use of molecular hydrogen brings with it safety problems and its production by reforming natural gas with water vapor entails a very high production of CO₂ emissions. Therefore, in this work the conversion of CO₂ was explored using isopropanol as a hydrogen donor molecule, as an alternative to conventional hydrogenation. However, due to the scarcity of literature on the design of solid catalysts for these hydrogen transfer hydrogenation reactions, it has not been determined whether the metal content of the catalysts used has an influence on the catalytic activity and selectivity of the reaction. Therefore, in this work a synthesis route was designed for four Ni/ZrO₂ catalysts with Ni contents between 0.5% w/w and 9.8% w/w, using the strong electrostatic impregnation (SEA) method. The materials were characterized in terms of their morphology, Ni content, structural and textural properties, reducibility and acid-base properties. Finally, they were evaluated in the reaction of CO₂ with isopropanol in an automated continuous flow reactor coupled to a mass spectrometer, at a temperature of 320 °C and atmospheric pressure. The results indicated that the conversion and selectivity towards the hydrogenation products of CO₂ (CO and CH₄) increased with increasing Ni metal loading.

³ Degree Work

⁴ Faculty of Physical Chemical Engineering. Chemical Engineering Department. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano. Chemical engineer, PhD. Codirector: Julieth Tatiana García Sánchez. Chemical engineer.

Introducción

Uno de los principales gases de efecto invernadero es el dióxido de carbono (CO₂), el cual corresponde aproximadamente al 65% del total de estas emisiones a nivel mundial (Environment, 2020). Por lo cual, se han empezado a crear estrategias de mitigación como la captura y utilización de CO₂ que permiten usar estas emisiones como materia prima para la generación de compuestos de alto valor agregado, por ejemplo, mediante conversión química (Burkart et al., 2019). Una de las rutas de transformación química más atractivas es la hidrogenación de CO₂ que permite la obtención de metanol, metano, ácido fórmico, pequeñas olefinas (C₂₊), ácido oxálico, formaldehído, dimetil éter, entre otros (Portillo et al., 2023) (Fan & Tahir, 2022) (Ra et al., 2020). Sin embargo, el hidrógeno molecular (H₂) usado como materia prima de estas reacciones de hidrogenación tiene un costo elevado y su transporte, almacenamiento y uso representan peligros físicos debido a su alta inflamabilidad, 4% v/v en aire (Coward, H., Jones, G., 1952), y la necesidad de trabajar a presiones altas de hasta 60 bar (Kayfeci et al., 2019) (Office of Energy Efficiency and Renewable). Sumado a ello, el H₂ se produce principalmente por reformado de gas natural (CH₄) con vapor de agua (Llera S. & Zabalza B., 2011), el cual produce alrededor de 830 millones de toneladas de emisiones de CO₂ al año (BBVA, s. f.). Así mismo, el reformado con vapor requiere un alto consumo de energía debido a la fuerte endotermicidad de la reacción, $\Delta H^\circ=206$ kJ/mol (Ayodele et al., 2020) (Angeli et al., 2014). Además, el proceso demanda etapas de purificación del hidrógeno producido. A pesar de que existen otras rutas de obtención de H₂ como la electrólisis del agua y procesos termoquímicos y biológicos con biomasa, estos procesos siguen siendo menos eficientes y más costosos que el reformado con vapor, con lo cual aún no se han implementado masivamente. Además, dentro de lo que cabe, estos nuevos procesos también resultan en emisiones de CO₂ (Kumar et al., 2019).

Una alternativa para disminuir el uso de H₂ en la hidrogenación catalítica de CO₂ es emplear moléculas donadoras de hidrógeno como los alcoholes; por ejemplo, isopropanol, (Kumar et al., 2022). La hidrogenación de CO₂ con alcoholes, conocida como hidrogenación por transferencia de hidrógeno (D. Wang & Astruc, 2015) permite la reducción de la presión de reacción (Kumar et al., 2022). Además, el isopropanol puede ser producido de manera sostenible a partir de la fermentación de desechos como la cascarilla de arroz, desechos agrícolas o glicerol (Shi et al., 2024) (Ko et al., 2022). En general, el iso-propanol (así como otros bio-alcoholes) es una materia prima de menor costo que representa menor riesgo físico, mayor facilidad de transporte y almacenamiento, baja toxicidad y alta capacidad de producción a nivel industrial, 3 Mt/año (Kumar et al., 2022).

Recientemente han sido reportados catalizadores sólidos basados en Pt, Ru y Pd para la hidrogenación de CO₂ mediante transferencia de hidrógeno usando glicerol como molécula donadora y llevando a cabo la reacción en fase acuosa (Su et al., 2015) (Deng et al., 2021). Sin embargo, estos metales son poco abundantes y costosos (Valekar et al., 2021). Adicionalmente, la reacción se hace por lotes con un medio líquido básico que contiene NaOH o KOH, lo que genera un ambiente altamente corrosivo dentro del reactor y hace la separación de los productos más compleja (Treigerman & Sasson, 2019). En general, estos estudios evidencian que el catalizador debe estar provisto de fases metálicas altamente hidrogenantes. Sin embargo, los estudios no han sido sistemáticos en establecer una relación entre la concentración metálica y el comportamiento en la reacción. En reacciones de hidrogenación con H₂ molecular, es típico hallar que un aumento de la carga metálica del catalizador aumenta la conversión en la reacción (Martínez Salcedo et al., 2016) (Carrillo Delcorto, J., 2013). También se ha encontrado que la carga metálica puede afectar la selectividad. Particularmente, se ha hallado para la hidrogenación de CO₂ sobre catalizadores

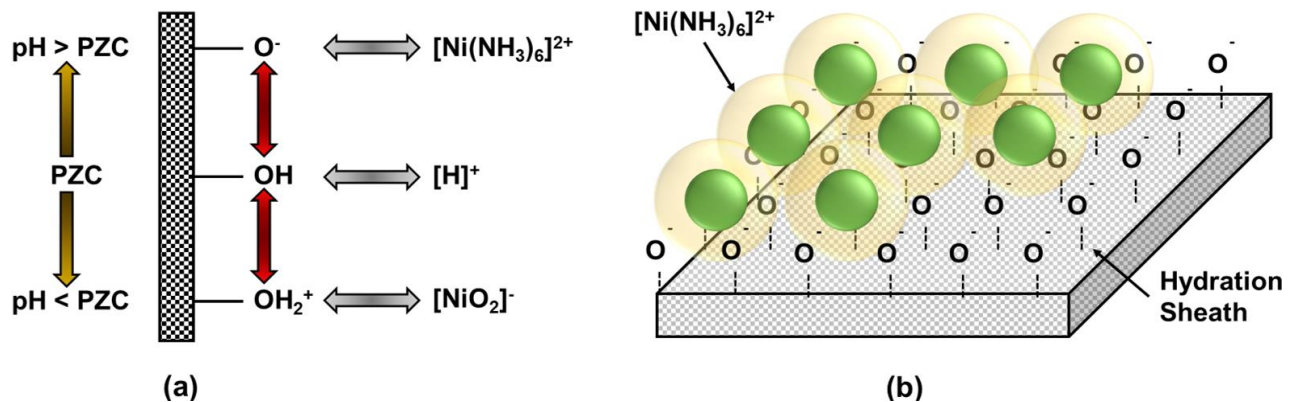
basados en níquel que una mayor cantidad del metal conlleva una mayor selectividad hacia CH₄ (Garbarino et al., 2014) (Riani et al., 2023). Sin embargo, hasta donde sabemos, no se ha reportado si este tipo de comportamiento se presenta para la hidrogenación de CO₂ por transferencia de hidrógeno.

Considerando lo arriba expuesto, este trabajo se centró en analizar el efecto del contenido metálico sobre la reacción de hidrogenación de CO₂ por transferencia de hidrógeno usando isopropanol como potencial molécula donadora de hidrógeno. Específicamente, se sintetizó una serie de catalizadores de níquel; metal muchísimo más abundante que los metales nobles (Guo et al., 2021), de diversos contenidos metálicos y soportados en óxido de circonio (ZrO₂); el cual, al presentar vacancias de oxígeno en su estructura (Islamov et al., 2021), puede favorecer las reacciones necesarias para activar los enlaces C=O del CO₂ (F. Wang et al., 2016). Además, por su naturaleza anfótera, i.e., presencia de sitios básicos y ácidos (Tanabe, 1985) (Gilkey & Xu, 2016) y, pares ácido-básico de Lewis (Kumar et al., 2022) (Guillena, G., Ramón, D., 2016), permite que las reacciones de hidrogenación por transferencia sobre catalizadores homogéneos se lleven a cabo de manera concertada. Estas características generan interés por el ZrO₂, debido a que pueden ser de utilidad dentro de esta reacción como un catalizador sólido. Adicionalmente, el ZrO₂ ha sido previamente reportado como soporte en reacciones de hidrogenación de biomasa por transferencia de hidrógeno usando alcoholes (Kuno et al., 1990) (Liu et al., 2002). Los materiales se sintetizaron por el método de adsorción electrostática fuerte (SEA, por sus siglas en inglés), el cual ha permitido obtener catalizadores con alta dispersión de la fase metálica en trabajos previos del Centro de Investigaciones en Catálisis UIS (CICAT) (Valderrama Zapata, 2020) (Redondo Serrano, 2017) (Espinosa Lobo, 2021). Este método se basa en la interacción electrostática entre iones precursores de metal cargado y un óxido de carga opuesta (Navas-Cárdenas et al., 2023). El

óxido es suspendido en una solución acuosa a la cual se le ajusta el pH en relación con su punto de carga cero (PZC, por sus siglas en inglés) (Kyriakopoulos et al., 2010), de tal manera que esta quede cargada de forma opuesta al ion que se desea adsorber, ver Figura 1. Finalmente, los catalizadores de Ni/ZrO₂ sintetizados fueron probados en la reacción de hidrogenación usando un reactor de flujo continuo operado a presión atmosférica. Esto último es importante para una eventual aplicación futura de procesos de hidrogenación por transferencia de hidrógeno que podrían llevar a una reducción en el consumo global de hidrógeno molecular en la industria química.

Figura 1.

Mecanismo de adsorción electrostática; (a) Carga superficial, adsorción de metal y transferencia de protón (b) Cobertura de la monocapa de aniones de Ni sobre una superficie hidratada. Adaptado de (R. Valderrama, 2020)



1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Identificar la influencia de la carga metálica del níquel en un catalizador Ni/ZrO₂ para la reacción dióxido de carbono con isopropanol

1.2 Objetivos Específicos

Diseñar un proceso de síntesis de catalizadores Ni/ZrO₂ para diversas cargas metálicas.

Establecer una relación entre el contenido metálico de níquel de los catalizadores con su comportamiento catalítico en la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono con isopropanol.

2. Estado del arte

El aumento de emisiones de gases de efecto invernadero, especialmente el CO₂, está causando el calentamiento global y fenómenos climáticos extremos (Huang & Ren, 2024). Para paliar las consecuencias de estos fenómenos, se busca capturar y utilizar el CO₂ como materia prima en la fabricación de productos valiosos (Burkart et al., 2019). La hidrogenación catalítica de CO₂ es una estrategia clave para este fin. En esta investigación se estudió el uso de isopropanol como molécula donadora de hidrógeno, para llevar a cabo esta reacción, con el fin de reducir la dependencia del hidrógeno gaseoso y mitigar las dificultades que representa su uso, transporte, almacenamiento y costo, además de evitar las emisiones de CO₂ producidas durante su síntesis (BBVA, s. f.).

La hidrogenación de CO₂ con alcoholes, conocida como hidrogenación por transferencia de hidrógeno (D. Wang & Astruc, 2015), permite la reducción de la presión de reacción, disminuyendo el consumo energético de la misma así como una valorización de los reactivos empleados. Por ejemplo, en sistemas de reacción que utilizan catalizadores disueltos (homogéneos), el uso de isopropanol como donador de hidrógeno produce acetona y propeno (Kumar et al., 2022). La viabilidad de estas reacciones de hidrogenación de CO₂ por transferencia de hidrógeno se ha demostrado con diferentes catalizadores homogéneos, basados principalmente en complejos de Ru e Ir con varios ligandos que incorporan grupos nitrogenados ligandos bis-NHC y llevando a cabo la reacción a temperaturas entre 110 y 200 °C y presiones superiores a 4800 kPa, en presencia de KOH (Sanz, Azua, et al., 2010) (Sanz, Benítez, et al., 2010) (Sanz, Benítez, y Peris, 2010). Además de los problemas relacionados con la toxicidad y corrosividad del medio de reacción, los catalizadores homogéneos presentan inconvenientes como su difícil separación de los productos obtenidos, su limitada estabilidad térmica y su alto costo de

producción (Baleizão & Garcia, 2006). Por lo anterior, el uso de catalizadores sólidos es de interés tanto para la operatividad del proceso como por el hecho de que estos permiten el diseño de procesos continuos en contraste con la producción por lotes que es típica para catalizadores homogéneos.

Recientemente, algunos catalizadores heterogéneos basados en Pd, Ru y Pt han sido evaluados para la hidrogenación de CO₂ por transferencia de hidrógeno (Sanz, Benítez, y Peris, 2010). Sin embargo, los únicos reportes encontrados usan glicerol como fuente de hidrógeno y realizan la reacción por lotes y en fase acuosa (Deng et al., 2021). Además, en la mayoría de estos estudios se utilizan carbonatos o bicarbonatos como fuente de CO₂, debido a que para usar directamente este gas como reactivo se requieren altas presiones dentro del reactor (1000-2800 kPa) (Valekar et al., 2021) (Deng et al., 2021). Por ejemplo, Valekar et al. (Valekar et al., 2021) reportaron el uso de catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃ con 2.73 %p/p de Pt, empleando glicerol como donador de hidrógeno y carbonatos de potasio y sodio como fuentes de CO₂. La reacción se llevó a cabo entre 180 y 400 °C obteniendo rendimientos de hasta 25 % para los productos de hidrogenación, que en este caso correspondían a sales de formiato de K y Na. Los autores asociaron el mejor comportamiento del catalizador a la alta dispersión de las partículas de Pt en el soporte y a la mayor acidez de la alúmina, lo que se presume ayudó a formar fuertes interacciones entre el glicerol y las moléculas de carbonato. Sin embargo, ninguno de los estudios reportados presenta evidencias que permitan establecer las características requeridas por un catalizador sólido para llevar a cabo la reacción de hidrogenación de CO₂. Adicionalmente, las condiciones desfavorables del medio de reacción (fase acuosa y altas presiones) generan desactivación del catalizador por lixiviación, lo que impide hacer un análisis confiable de la influencia de los componentes del

catalizador sobre sus propiedades catalíticas. Por lo cual, en este trabajo se llevó a cabo la reacción en fase gaseosa usando un reactor continuo operado a presión atmosférica.

Dentro de los catalizadores que despiertan nuestro interés para la conversión de CO₂ mediante transferencia de hidrógeno con isopropanol se encuentran los de Ni/ZrO₂, esto debido a la alta capacidad hidrogenante del Ni, su abundancia y economía en comparación a otros metales y la capacidad de activación de CO₂ que presenta el ZrO₂ en las reacciones de hidrogenación convencionales (Schilke et al., 1998) (K. Li & Chen, 2019) (Islamov et al., 2021) (F. Wang et al., 2016). Se ha establecido que el comportamiento de los catalizadores basados en Ni en las reacciones convencionales de hidrogenación de CO₂ depende de la cantidad del metal impregnado en el catalizador. Por ejemplo, Du et al. (Du et al., 2007), estudiaron la hidrogenación de CO₂ hacia metano (CH₄) a presión atmosférica y 300 °C, sobre catalizadores de Ni/MCM-41 con cargas metálicas entre 1.0 y 3.0 %p/p. Los resultados mostraron que el aumento de la carga metálica incrementa la selectividad hacia metano y la conversión de CO₂ de 85.1 % y 4.7% en el catalizador de 1.0 %p/p a 96.1 % y 16.8% en el de 3.0 %p/p, respectivamente. Por otro lado, Ocampo et al. (Ocampo et al., 2009), estudiaron tres catalizadores de Ni/Ce_{0.72}Zr_{0.28}O₂ con contenidos de Ni entre 5 y 15 %p/p en una reacción de hidrogenación de CO₂ a presión atmosférica y 350 °C. Los resultados mostraron que al cambiar la carga metálica entre 5, 10 y 15% p/p de Ni se incrementaba la conversión de CO₂ entre 71.5, 85.2 y 82.3%, respectivamente, y la selectividad entre 98.5, 99.7 y 99.5%, respectivamente. Estos resultados muestran que los catalizadores de mayor contenido de níquel presentan mayores conversiones de CO₂. En consideración de lo anterior, se puede presumir que el contenido metálico de níquel en catalizadores para la hidrogenación de CO₂ por transferencia de hidrógeno puede también ser clave para el desempeño en la reacción.

Un situación que puede presentarse durante las reacciones de hidrogenación por transferencia de hidrógeno es que la molécula donadora, en este caso el isopropanol, puede descomponerse durante la reacción, ya sea por deshidrogenación, produciendo acetona, o por deshidratación, produciendo agua y propeno (Kumar et al., 2022) (Cooper et al., 2020) (Gilkey & Xu, 2016). En este sentido, Bedia et al. (Bedia et al., 2010) determinaron que la reacción de deshidratación se ve favorecida en presencia de sitios ácidos, mientras que los sitios básicos favorecen la deshidrogenación (López Goerne et al., 1998). Sin embargo, trabajos previos desarrollados en el CICAT-UIS demostraron que los productos de descomposición del alcohol también dependen de la fuerza de los sitios ácidos y básicos del soporte (Arenas García, 2024). Así, Arenas determinó que el ZrO₂ presenta mayor selectividad hacia la deshidratación debido a la presencia de sitios básicos de fuerza moderada (Arenas García, 2024).

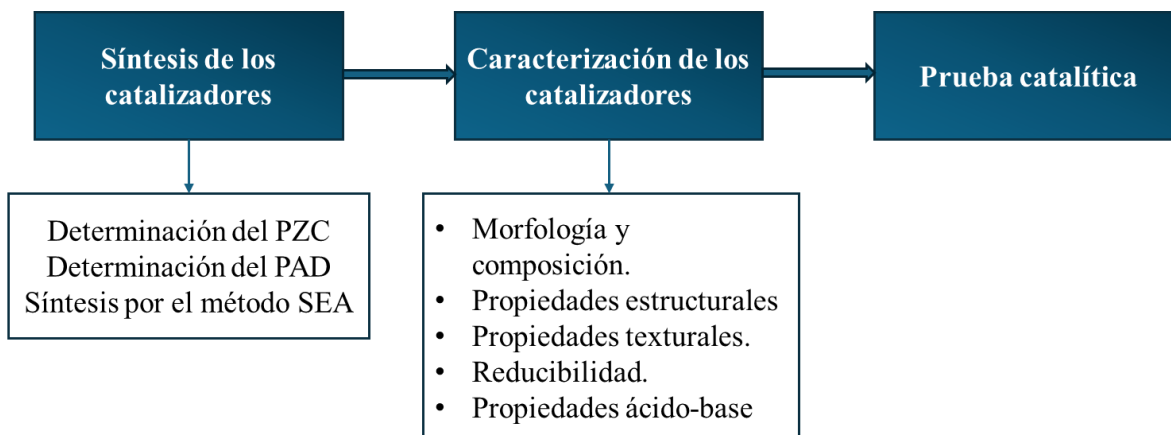
Considerando lo anterior, en este trabajo se sintetizaron catalizadores de Ni/ZrO₂ con diferentes contenidos de Ni para estudiar la influencia de la carga metálica del catalizador sobre la reacción de CO₂ con isopropanol. El método de síntesis utilizado se diseñó para obtener una mayor dispersión de la fase metálica sobre el soporte. Por lo cual, se usó como base la impregnación electrostática fuerte. Adicionalmente, se establecieron de forma racional los parámetros de las diferentes operaciones unitarias involucradas en el proceso de síntesis.

3. Metodología

La metodología de este trabajo fue dividida en tres etapas, como se presenta en la Figura 2 .

Figura 2.

Etapas metodológicas desarrolladas durante el proyecto.



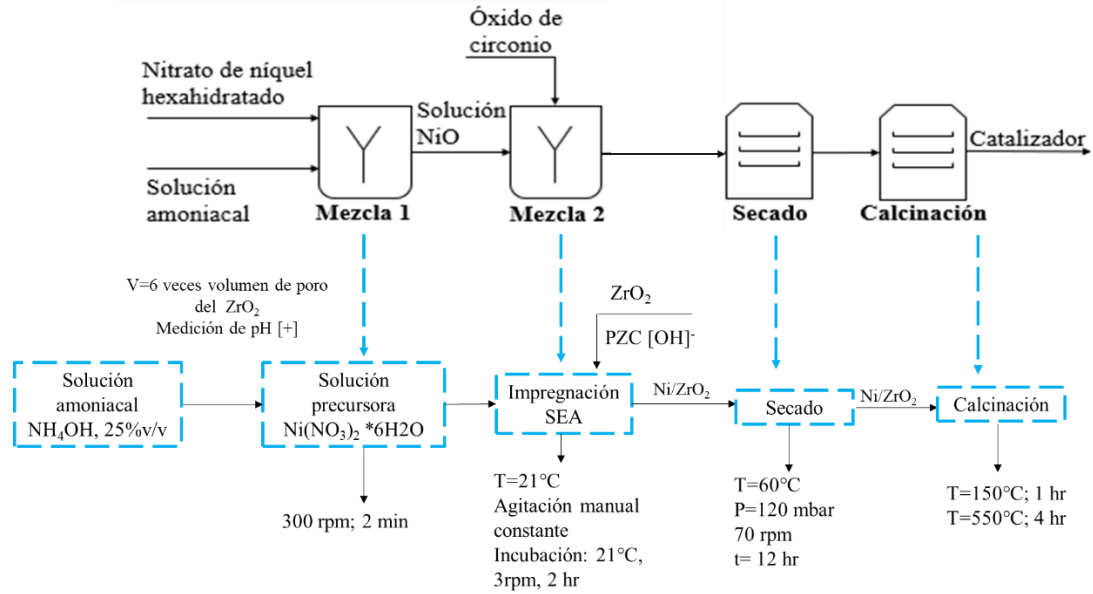
Nota. Nomenclatura: PZC (Punto de cero carga), PAD (Distribución de afinidad de protones), SEA (Impregnación electrostática fuerte).

3.1 Síntesis de los catalizadores

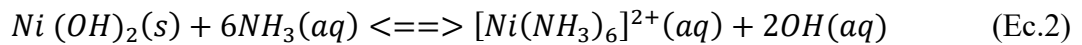
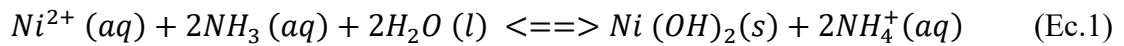
La selección de las condiciones de síntesis de los catalizadores de Ni/ZrO₂ se realizó mediante la evaluación de las propiedades del material obtenido en cada una de las etapas del proceso, con el fin de realizar una selección racional de las técnicas y condiciones más convenientes para obtener catalizadores con alta dispersión de la fase metálica en el soporte. El proceso de síntesis se dividió en cuatro etapas, Figura 3, a saber: (i) preparación de la solución precursora de níquel (Mezcla 1), (ii) mezcla de la solución precursora con el soporte (Mezcla 2), (iii) secado y (iv) calcinación.

Figura 3.

Diseño del proceso de síntesis de catalizadores Ni/ZrO₂.



La síntesis de catalizadores fue realizada por el método de adsorción electrostática fuerte (SEA, por sus siglas en inglés). Debido a que en este caso se desea adsorber cationes de Ni (ver ecuaciones 1 y 2), se debe asegurar que la superficie del óxido de zirconio esté cargada negativamente durante la etapa de mezcla de la solución de níquel con las partículas sólidas de ZrO₂.



Por lo tanto, el proceso de síntesis se inició con la determinación del punto de carga cero del soporte (PZC, por sus siglas en inglés). Para ello se usó una solución de NaCl (Merck) al 0.01 M, la cual fue dividida en 8 vasos, cada uno con 30 g de solución. Posteriormente, se usó una solución de HCl (Merck, 37%) con una concentración del 5 %v/v y una solución de NaOH (Merck) 1 M. Estas fueron adicionadas gota a gota en cada vaso dependiendo del pH requerido, el cual fue medido durante la agitación de la solución. Después de tener los 8 vasos con diferente pH se procedió a agregar ~ 0.0300 g de ZrO₂ (ZrO₂ comercial RC-100, Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo

CO., LTD.) y se dejó en agitación magnética por 24 h. Para las mediciones se usó un medidor de pH HI 5522 (Hanna Instruments).

Seguido a la medición anterior, se procedió a determinar la concentración de hidroxilos en la superficie del soporte (ZrO₂) mediante mediciones potenciométricas para hallar la distribución de afinidad de protones, PAD (por sus siglas en inglés), (Contescu et al., 1995) del óxido. Para las mediciones, se usó un equipo de titulación automatizado 867 pH Module (Metrohm). Las titulaciones se realizaron en pH ácido y básico. Para cada titulación se tomaron ~ 30.0000 g de una solución de nitrato de sodio (NaNO₃, Merck, 99.5%) al 0.1 M, se le añadieron ~0.1000 g de ZrO₂ y se homogeneizó la suspensión con agitación magnética por 5 min. Para la titulación en medio básico se usó una solución de hidróxido de sodio (NaOH, Merck) al 0.05 M, de la cual se dosificaron 0.05 mL cada 20 - 90 s, hasta alcanzar un pH de 10.9. Para la titulación en pH ácido se empleó el mismo procedimiento, pero usando una solución de ácido nítrico (HNO₃, Merck, 65 %v/v) al 0.037 M, dosificada hasta alcanzar un pH de 3. En el Apéndice A se muestran los cálculos de concentración de OH a partir de los datos de la titulación. La densidad de hidroxilos en superficie se calculó dividiendo la concentración de OH entre el área superficial BET obtenida mediante datos de fisisorción de nitrógeno, ver sección 4.1.3. Con esto, se determinó cuánto debía ser la concentración de níquel necesaria para formar una monocapa del metal sobre la superficie del soporte, ver Apéndice B.

Teniendo en cuenta la cantidad de Ni para formar una monocapa sobre el ZrO₂ aquí usado, se impregnaron sobre este último cantidades equivalentes para obtener varios números de monocapas teóricas sobre el soporte. Para los porcentajes de níquel se seleccionaron valores aleatorios, 0.6, 3.0, 11.0 y 15.0 %p/p, a los cuales les correspondieron las siguientes capas de níquel teóricas sobre el soporte: 3, 15, 55 y 75, respectivamente. En la etapa de mezcla 1, Figura 3, para

impregnar el Ni en el soporte se usó como sal precursora nitrato de níquel (Ni (NO₃)₂*6H₂O, Merck-99%), la cual se pesó y se disolvió en agua tipo I. El volumen de solución usada correspondió a 6 veces el volumen de poro del ZrO₂ (0.7 cm³/g). Posteriormente, de acuerdo a la estequiometría de las ecuaciones 1 y 2, donde, por cada mol de Ni se necesitan ocho de amoníaco, se le agregó gota a gota la cantidad de solución amoniacal necesaria (NH₄OH, Merck, 25 %v/v) según los datos obtenidos de los cálculos realizados ver Apéndice C, con el fin de obtener los iones complejos de $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ y un pH entre 10 y 10.5. En la siguiente etapa del proceso, mezcla 2, Figura 3, se adicionó gota a gota la solución obtenida al soporte. Esta se fue mezclando paulatinamente hasta la homogeneidad. La mezcla se mantuvo en agitación en una incubadora durante 2 h. En la etapa iii, secado (Figura 3), se rotaevaporó la mezcla a 70 rpm, 60 °C y 12 kPa por 24 h, esto debido a la uniformidad del calentamiento y la permisividad del vacío de retirar el agua tan pronto es evaporada.

Para definir las condiciones de la etapa iv, calcinación (Figura 3), se estableció la temperatura a la cual se eliminaban los iones de sal precursora. Esto se hizo estudiando la pérdida de masa en función de la temperatura mediante un análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés), usando el equipo Discovery 5500 (TA Instruments). Se analizaron los catalizadores de 0.6 % y 15 % Ni/ZrO₂ desde 25 °C hasta 700 °C con una rampa de 5 °C/min, bajo un flujo de aire de 25 mL/min, ver Apéndice D. A partir de estos resultados, se estableció una calcinación empleando dos rampas de calentamiento de 2 °C/min, la primera hasta 150 °C por 1 h y, la segunda a 550 °C durante 4 h, empleando un flujo de aire de 100 mL/min.

3.2 Caracterización de los catalizadores

3.2.1 Morfología y composición

La morfología de los materiales se estudió mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), utilizando un equipo JEOL JEM-1200 EX II, ubicado en la Universidad de Concepción, Chile. Previo al análisis, las muestras fueron reducidas *ex-situ* a 400 °C en 50 mL/min Ar (10 %v/v H₂, Messer Grado 5.0) durante 3 h. Las micrografías obtenidas fueron tratadas empleando la herramienta ImageJ (ImageJ, s. f.). Con ella, se midieron las partículas más oscuras observadas en los resultados, las cuales fueron aproximadamente 28 por cada catalizador. Posteriormente, se tomó un promedio de estas mediciones, se calculó una desviación estándar y un porcentaje de error en la medida, ver Apéndice F.

La concentración total de níquel en los catalizadores se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica. Esta se llevó a cabo usando un equipo Agilent SPECTRA 240 S operado en modo llama (aire-acetileno-óxido nítrico). Para la prueba, se disolvieron ~ 0.0800 g de cada catalizador en 3 mL de agua tipo I y se mantuvieron en una plancha de calentamiento a 60 °C. Posteriormente, se agregaron 2 mL de ácido nítrico (Merck, 99.5%) y 2 mL de una solución de ácido fluorhídrico (HF, Merck, 40%), con un tiempo de reposo entre cada adición de 15 a 20 min. Al obtener una solución traslúcida se aforó cada muestra con agua tipo I en un balón de 25 mL. El porcentaje de eficiencia en la impregnación se determinó usando la ecuación 3 (Apéndice E).

$$\% \text{Eficiencia de impregnación} = \frac{\text{Contenido experimental de níquel } [\% \text{ peso}]}{\text{Contenido teórico de níquel } [\% \text{ peso}]} * 100 \quad (\text{Ec. 3})$$

3.2.2 Propiedades estructurales de los materiales

La estructura cristalográfica de los materiales fue evaluada mediante la obtención de patrones de difracción de rayos X (DRX), utilizando un difractómetro avanzado D8 de rayos X

(Bruker), equipado con geometría DaVinci y un detector LynxEye. El instrumento se operó a 40 kV y 40 mA con radiación Cu K α 1. Los patrones se registraron en un intervalo de $2\theta = 2.0$ a 70° , con un tiempo de paso de 0.6 s. Con los datos obtenidos, se estimaron los tamaños de partícula de los cristalitas de NiO observados mediante la ecuación de Scherrer, Ecuación 4 (Sahadat Hossain & Ahmed, 2023).

$$D = \frac{(K * \lambda)}{(\beta * \text{COS}\theta)} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde, D representa el diámetro promedio de los cristalitas de las muestras, λ es la longitud de onda de la radiación empleada, β es el ancho del pico y θ es la posición del pico de difracción del NiO. K representa la constante de Scherrer con valor de 0.9 para formas esféricas.

3.2.3 *Propiedades texturales*

La textura y la porosidad de los materiales fueron evaluadas mediante la obtención de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -195.8°C . Estas isotermas se registraron utilizando un equipo 3FLEXTM (Micromeritics). Para la prueba, se pesaron ~ 0.1500 g de los materiales y se desgasificaron a 120°C durante 2 h y luego a 300°C durante 6 h con una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, utilizando un equipo Vac Prep 061 (Micromeritics) donde alcanzaron una presión de vacío de ~ 5 Pa. Las mediciones se llevaron a cabo en un intervalo de presión relativa (P/P_0) entre ~ 0.0026 y ~ 0.9900 , con un tiempo de equilibrio de 10 s. La superficie específica de los materiales se determinó mediante el método BET (Brunauer, Emmett, y Teller, 1938). El área superficial de los mesoporos se estimó mediante el método gráfico t-plot (Lippens & de Boer, 1965) mientras que la distribución de tamaño de poro y el volumen del poro fueron estimados por el método BJH (Barrett, Joyner, y Halenda, 1951) y con el modelo Non-Local Density Functional Theory

(NLDFT), N₂-DFT Model, (Jaroniec et al., 2000). Todos los métodos se encuentran disponibles en el software MicroActive® del equipo.

3.2.4 Reducibilidad

Los perfiles de reducción de los catalizadores fueron medidos mediante reducción a temperatura programada (TPR, por sus siglas en inglés). Estas pruebas se llevaron a cabo utilizando un sistema automatizado de microrreactor (CATLAB, Hiden Analytical), conectado en línea con un espectrómetro de masas QGA-MS (Hiden Analytical). El espectrómetro de masas cuenta con un detector multiplicador de electrones dual interno, SEM, y un detector de Faraday, junto con una interfaz de muestreo de capilar calentado con entrada de cuarzo (QIC) de precisión. En cada prueba se adicionó en el tubo de muestra de cuarzo lana de cuarzo, hasta alcanzar 1.1 cm de altura, para luego cargar ~ 0.1000 g de muestra del catalizador. Este último se sometió a una etapa inicial de secado con flujo de argón (Messer, Grado 5.0, 99.9%) de 50 mL/min a 150 °C a 5 °C/min durante 1 h, luego un enfriamiento hasta 50 °C. Posteriormente, se introdujo una mezcla de 2 %v/v de H₂ en Ar (50 mL/min) en el reactor, mientras se aumentaba la temperatura a 5 °C/min hasta alcanzar los 700 °C. El consumo de hidrógeno y la producción de agua se monitorearon en línea con el espectrómetro de masas.

3.2.5 Propiedades ácido-base de los materiales

La acidez y basicidad de los materiales fueron caracterizadas utilizando desorción a temperatura programada (TPD, por sus siglas en inglés) de NH₃ y CO₂, respectivamente. Para ello, se usó el sistema CATLAB descrito anteriormente. Inicialmente se realizó un secado de la muestra hasta 150 °C con una rampa de 5 °C/min por 1 h. Luego se redujo el material con una mezcla de 2 %v/v de H₂ en Ar (50 mL/min) a 450 °C durante 3h. Posteriormente, se ingresó un flujo de la molécula sonda (NH₃ o CO₂), siendo para el NH₃ (5% v/v) mezclado con 20 mL de He o para el

CO₂ un flujo de 2 mL/min, a una temperatura de 50 °C durante 40 min. Se realizó una purga a 50 °C por 15 min para eliminar el gas que no se adsorbió. Por último, se realizó la desorción de la molécula sonda mediante un calentamiento a 5 °C/min en flujo de Ar de 50 mL/min desde 50 °C hasta los 700 °C. El perfil de desorción se obtuvo mediante espectroscopía de masas. Además, la cantidad de NH₃ y CO₂ desorbido se estimó mediante una deconvolución gaussiana de cada curva de desorción mediante el software libre Fityk (Wojdyr, 2010). Los datos obtenidos se normalizaron con base en el dato de mayor intensidad de señal de la molécula sonda en la etapa de adsorción, esto con el fin de poder eliminar el efecto de la presión de vacío en la intensidad de las señales (Acevedo-Córdoba et al., 2024).

3.3 Pruebas catalíticas

El comportamiento catalítico de los materiales se evaluó usando el mismo sistema CATLAB descrito con anterioridad. A diferencia de las anteriores pruebas se adicionaron ~ 0.1200 g de catalizador con granulometría de entre 75 y 180 µm, diluido con cuarzo inerte, con tamaño de partícula de entre 75 y 180 µm. Este tamaño fue seleccionado bajo las recomendaciones de Dautzenberg (Dautzenberg, 1989), con el fin de minimizar la presencia de limitaciones de transferencia de energía que pueden darse por las paredes del reactor y los gradientes axiales. Se buscó que el diámetro del reactor fuese al menos diez veces el diámetro de las partículas del catalizador. Además, se fijó una relación entre la longitud del lecho y el diámetro de las partículas superior a 50. La etapa de reacción estuvo compuesta por otras etapas de proceso que permitieron llevar a cabo las pruebas catalíticas. En primer lugar, se llevó a cabo un secado de los catalizadores con 50 mL/min de argón (99.9%) durante 90 min a una temperatura de 150 °C con una rampa de 5 °C/min. Posteriormente, se redujo el catalizador a 450 °C en 35 mL/min Ar (30 %v/v H₂) durante 3 h. Luego de ello, empezó el calentamiento, durante el cual, manteniendo el flujo de inerte, se

llevó el sistema a la temperatura de reacción: 320 °C. Para iniciar esta etapa se dispuso el reactor en modo de operación “bypass” durante 40 min, con el fin de analizar el alimento de reacción, el cual consistió en una corriente de Ar saturada a 30 °C con isopropanol (C₃H₈O, Merck, 99.8%) mezclado con una corriente de 4.9 %v/v CO₂ en Ar y He como estándar interno de MS. Se ajustó una relación molar estequiométrica entre los reactivos, CO₂/Isopropanol de 0.25, para obtener presiones parciales de CO₂ = 0.67 kPa, isopropanol = 2.58kPa y Ar =90.09 kPa. Finalmente, el sistema se dispuso en modo de operación normal para empezar así la etapa de reacción que duró aproximadamente 5 h y 30 min, registrando datos de temperatura de saturación y presión de la bomba de vacío. La conversión de los reactivos se estimó mediante la ecuación 5, según lo establecido por Velasco-Rozo et al. (Velasco-Rozo et al., 2021).

$$X_r = \frac{\frac{I_r^0}{I_{He}^0} - \frac{I_r}{I_{He}}}{\frac{I_r^0}{I_{He}^0}} \quad (Ec. 5)$$

Donde, I_r^0 y I_{He}^r son las intensidades de señal para el reactivo y el estándar interno en la alimentación, respectivamente. I_r y I_{He} son las intensidades de señal para el reactivo y el estándar interno durante la reacción, respectivamente.

4. Resultados y discusión

A continuación, se presentan los resultados y discusión divididos en dos secciones: caracterización fisicoquímica de los catalizadores y evaluación catalítica.

4.1 Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores

4.1.1 Morfología y composición

La Tabla 1 presenta los contenidos de níquel impregnado medidos en los catalizadores, obtenidos mediante absorción atómica. Además, se muestra la eficiencia de impregnación en la síntesis considerando los valores teóricos impregnados. Como se puede observar en la Tabla 1, el porcentaje de eficiencia en la impregnación disminuyó al aumentar la cantidad de Ni impregnado, siendo el material con menor contenido de Ni (0.5 %p/p) el que presentó la mayor eficiencia, 84.3%. Esto se debe a que durante la impregnación SEA se genera una interacción fuerte entre el metal y la primera monocapa del soporte (Valderrama Zapata, 2020). Esta interacción va disminuyendo a medida que se aumenta el número de monocapas impregnadas, generando un menor anclaje del precursor metálico al soporte y, por ende, una menor eficiencia en la impregnación. Sin embargo, se logró retener más del 60% del metal impregnado en cada catalizador.

Tabla 1.

Contenido metálico medido del catalizador Ni/ZrO₂ y eficiencia de impregnación.

Contenido teórico de Ni [%p/p]	Contenido experimental de Ni [%p/p]	%Eficiencia de impregnación SEA
0.6	0.5	84.3
3.0	2.3	77.3
11.0	8.0	73.1
15.0	9.8	65.6

La Figura 4 muestra algunas micrografías de los materiales sintetizados. Adicionalmente, en la Figura 5 se presentan los histogramas de las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas para cada catalizador. Se observó en este trabajo que los catalizadores, a pesar de tener diferentes cargas de Ni, presentan tamaños promedio de partícula similares, entre 21.3 y 22.9 nm, y

distribuciones de tamaño de partícula semejantes. En general, los catalizadores presentan 3 familias diferentes de tamaños de partícula, con excepción del catalizador de 0.5 %p/p, el cual solo presenta dos. Esta similitud entre las distribuciones de tamaño de partícula puede deberse al método de impregnación, impregnación electrostática fuerte (SEA), que, en este caso, genera una alta dispersión de las partículas preservando su tamaño promedio, pero modificando la cobertura de las partículas metálicas sobre la superficie del soporte. La literatura previa muestra que variar el contenido del metal en el catalizador, lleva a un incremento de su tamaño de partícula debido a la formación de aglomerados (Fragoso-Montes-de-Oca et al., 2023) (Leguizamón Aparicio et al., 2017). Por lo tanto, es posible que el método de síntesis establecido en este trabajo, permita aumentar la interacción metal-soporte porque las partículas metálicas están más cerca entre sí (Xie et al., 2023).

Figura 4.

Micrografías TEM de los catalizadores Ni/ZrO₂ a) 0.5% Ni/ZrO₂ b) 2.3% Ni/ZrO₂ c) 8.0% Ni/ZrO₂ d) 9.8% Ni/ZrO₂.

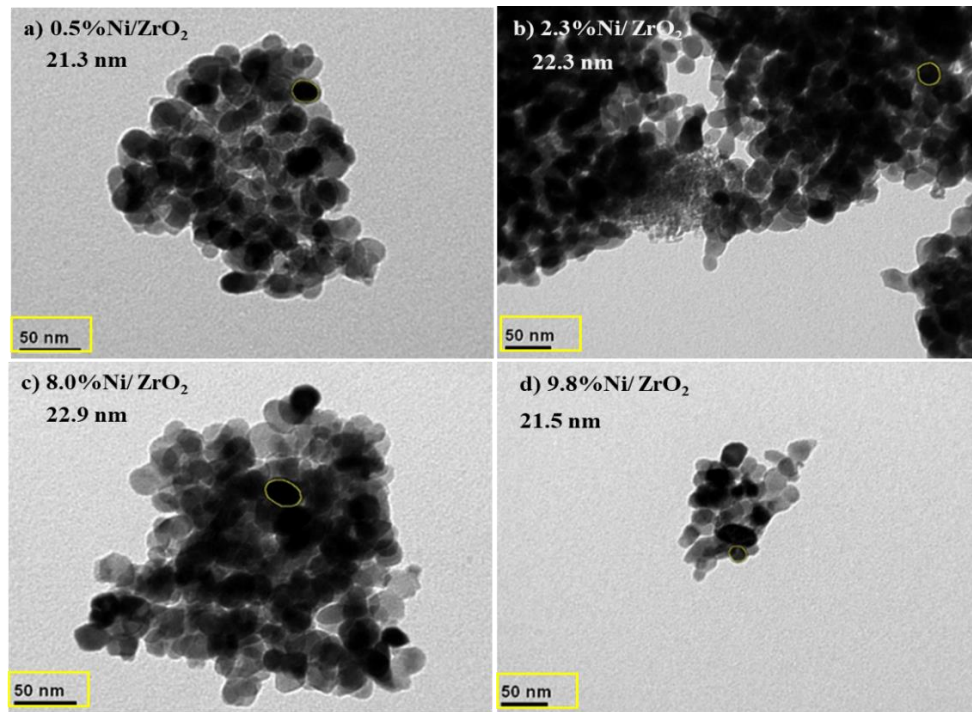
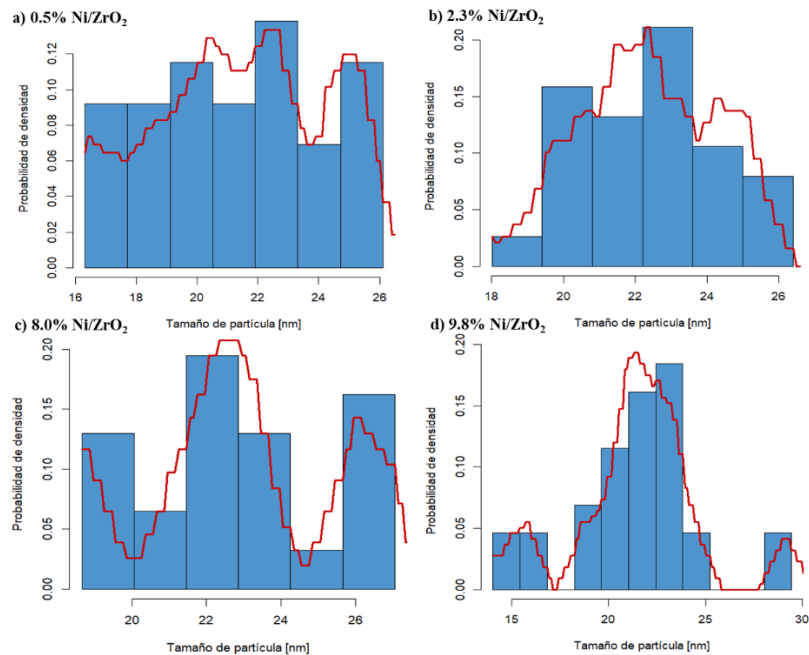


Figura 5.

Histogramas ASH (Average Shifted Histogram) de la distribución de tamaño de partícula para cada catalizador: a) 0.5% Ni/ZrO₂ b) 2.3% Ni/ZrO₂ c) 8.0% Ni/ZrO₂ d) 9.8% Ni/ZrO₂.

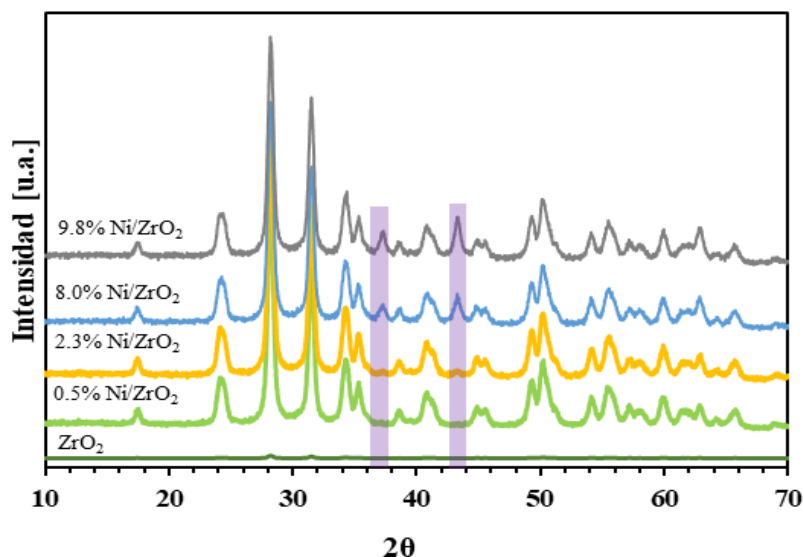


4.1.2 Propiedades estructurales

La Figura 6 muestra los patrones de difracción DRX correspondientes al ZrO₂ y los catalizadores Ni/ZrO₂ sin reducir. Se encontró que el soporte presentaba una fase monoclinica (PDF 00-065-0728), la cual se conserva en los catalizadores sintetizados. Adicionalmente, los difractogramas de los catalizadores mostraron dos picos en $2\theta=37.2^\circ$ y 43.2° , asociados a la presencia de una fase NiO (PDF 01-065-6920). La intensidad de estos picos aumentó a medida que se aumentó el contenido de níquel de los catalizadores. Esto sugiere que el tamaño de los cristalitos de NiO aumentó con el contenido metálico. A pesar de tener un aumento en la intensidad de los picos asociados a los cristalitos de NiO, 37.2° y 43.2° , en la Tabla 2 se muestra que sin importar la carga metálica el tamaño promedio de los cristalitos de NiO, determinado mediante la ecuación de Scherrer (Sahadat Hossain & Ahmed, 2023), está entre 13 y 18 nm. Estos resultados corroboran lo observado previamente en el TEM, donde todos los catalizadores presentan tamaños de partícula metálica similares, indiferente de su carga metálica. Las diferencias encontradas entre los tamaños obtenidos por TEM y DRX se pueden asociar a que en las pruebas de difracción no todas las partículas metálicas son visibles, por lo cual, no se consideran todos los tamaños en el cálculo del valor promedio (Wojcieszak et al., 2010).

Figura 6.

Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores Ni/ZrO₂ y el soporte ZrO₂.

**Tabla 2.**

Tamaño de cristales de los catalizadores Ni/ZrO₂.

Catalizador	Tamaño promedio del cristal NiO [nm]
0.5%	13.04
2.3%	18.82
8.0%	13.03
9.8%	16.95

4.1.3 Propiedades texturales

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ obtenidas para el soporte y los catalizadores se pueden observar en la Figura 7. Además, la Tabla 3 presenta las propiedades texturales de cada uno de los materiales. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, todos los materiales presentan isothermas tipo IV con histéresis mixta H1 y H3 (Thommes et al., 2015). Este tipo de histéresis se produce en materiales con mesoporos estrechos y uniformes, donde los efectos de la red son

mínimos, es decir, la estructura de la red cristalina del material no tiene gran impacto en las propiedades del mismo. También se presenta en redes de poros donde el ancho de la distribución del tamaño del cuello es similar al ancho de la distribución del tamaño de poros, característico de poros cilíndricos cerrados y abiertos (Thommes et al., 2015). Los ciclos de histéresis del soporte (ZrO₂) y de los catalizadores (Ni/ZrO₂) se presentan a P/P₀ altas, entre 0.80 y 0.99, indicando la presencia de poros grandes, mesoporos, lo cual se confirma con los tamaños reportados en la Tabla 3. Como se puede observar tanto en la Figura 7 y la Tabla 3, los catalizadores sintetizados mantuvieron la misma estructura porosa del soporte, manteniendo el área BET prácticamente constante, ~39.5 m²/g, siendo la del soporte 38.0 m²/g (ZrO₂) y disminuyendo en baja proporción el volumen y el tamaño de los poros, ver Tabla 3. Estos resultados indican que el metal impregnado no obstruye los poros del soporte y, considerando los resultados obtenidos en TEM, las partículas metálicas se distribuyen de manera relativamente homogénea sobre la superficie externa del ZrO₂. Teniendo esto en cuenta, es posible que el aumento en la carga metálica solo influya en el número de partículas de Ni depositadas en la superficie del soporte.

Figura 7.

Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores Ni/ZrO₂ y soporte ZrO₂.

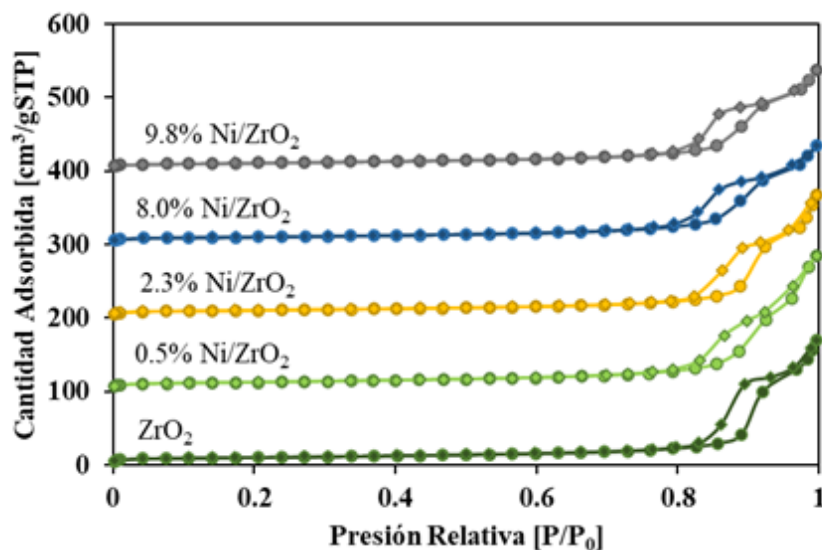


Tabla 3.*Propiedades texturales de los catalizadores Ni/ZrO₂ y soporte ZrO₂.*

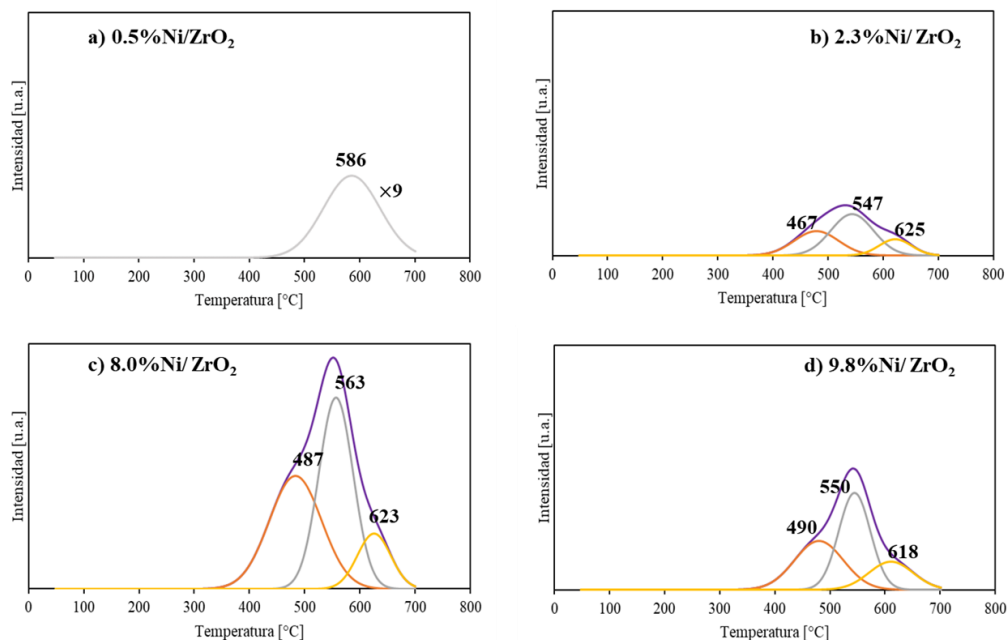
Catalizador	Área BET [m ² /g]	Volumen poro [cm ³ /g]	Tamaño poro [nm]	C _{BET}
ZrO ₂	38.0	0.25	19	531
0.5% Ni/ZrO ₂	44.8	0.22	17	659
2.3% Ni/ZrO ₂	38.1	0.24	19	604
8.0% Ni/ZrO ₂	37.0	0.17	14	552
9.8% Ni/ZrO ₂	39.7	0.17	14	718

4.1.4 Reducibilidad del NiO

La Figura 8 muestra los patrones de reducción de los catalizadores sintetizados con la deconvolución de los picos de reducción. Los catalizadores presentaron 3 picos de reducción a valores de ~ 460 °C, ~ 540 °C y ~620 °C, los cuales están asociados a la reducción de NiO a Ni (Wei et al., 2009) con tres tamaños de partícula diferente. Estas tres familias fueron observadas previamente en los resultados de la Figura 5, en los cuales se observan 3 picos asociados a 3 tamaños de partícula diferentes. Las partículas más grandes corresponden a los valores de reducción mayores, debido a que estas son más difíciles de reducir (Z. Li et al., 2012). Para el catalizador de 0.5% Ni no fue evidente un pico de reducción pronunciado, probablemente debido al bajo contenido metálico que posee. Sin embargo, se puede observar una curva en un intervalo de temperatura similar al de las demás muestras (380 -700°C), pero de baja intensidad. Lo anterior podría indicar que existen partículas de tamaños similares a la de los otros catalizadores, pero en cantidades más bajas. Estos resultados confirman lo observado en las caracterizaciones anteriores, mostrando que los materiales presentan distribuciones de tamaño similares.

Figura 8.

Perfiles de reducción (TPR) de los diferentes catalizadores a) 0.5 % Ni/ZrO₂, b) 2.3 % Ni/ZrO₂, c) 8.0 % Ni/ZrO₂ y d) 9.8 % Ni/ZrO₂.



4.1.5 Propiedades ácido-base

La Figura 9 muestra los perfiles de desorción a temperatura programa (TPD) de NH₃ y CO₂ de los catalizadores reducidos. Adicionalmente, la Tabla 4 presenta la cuantificación de sitios ácidos y básicos totales. En general, todos los materiales presentan sitios ácidos y básicos, siendo el soporte el material con mayor acidez. Esta acidez se debe a la presencia de los cationes metálicos Zr⁴⁺, mientras que la basicidad se da por la presencia de los sitios O²⁻ (Jia et al., 2019a). En la Figura 9a) se observa un pico intenso alrededor de 317 °C, correspondiente a sitios Zr⁴⁺ del soporte, indicando que estos sitios son de acidez moderadamente fuerte (Y. Wang et al., 2010). La intensidad de este pico disminuye en los catalizadores indicando una disminución de la acidez después de la impregnación. Esto también se ve reflejado en la acidez total reportada en la Tabla 4. Esta disminución es debida a que durante la impregnación SEA el complejo precursor del metal

se ancla a los hidroxilos formados sobre los sitios Zr⁴⁺, los cuales se pueden ver en el apéndice A, Figura A1, disminuyendo la cantidad de estos sitios ácidos disponibles (Valderrama Zapata, 2020).

Figura 9.

Propiedades ácido-base de los diferentes materiales a) TPD de NH₃ b) TPD de CO₂.

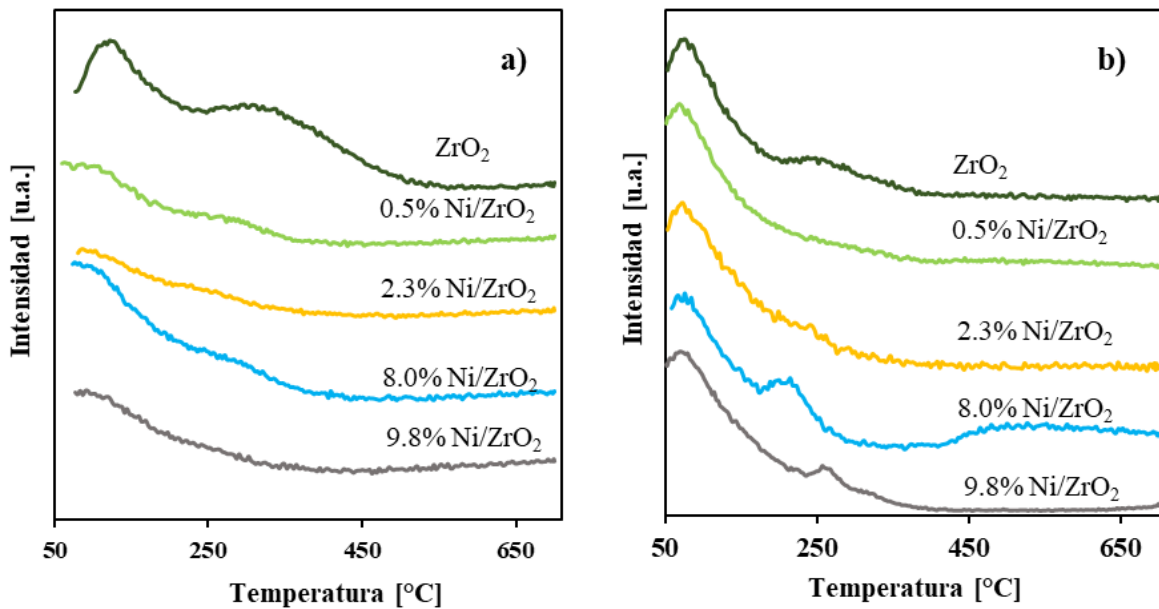


Tabla 4.

Cantidad de sitios ácidos y básicos en los catalizadores Ni/ZrO₂.

Catalizador	Sitios ácidos totales [μmol/g]	Sitios básicos totales [μmol/g]
ZrO ₂	23.40	49.31
0.5% Ni/ZrO ₂	4.19	20.42
2.3% Ni/ZrO ₂	3.14	47.84
8.0% Ni/ZrO ₂	5.37	43.58
9.8% Ni/ZrO ₂	3.05	28.91

Por otro lado, en cuanto a la basicidad, en la Figura 9b) se observa que todos los materiales presentan un pico de gran intensidad entre los 74 y 78 °C, asociado a sitios básicos débiles proporcionados por los grupos OH⁻ de la superficie (Jin et al., 2024). Adicionalmente, se identificó

un segundo pico de menor intensidad entre 217 y 270 °C, excepto para el catalizador de menor carga metálica (0.5% Ni/ZrO₂). Este pico está asociado a los sitios básicos moderadamente fuertes originados por los grupos O²⁻ (Unsihuay et al., 2016). El catalizador de 8.0 %p/p Ni/ZrO₂ muestra un tercer pico a 488 °C relacionado a sitios básicos fuertes (Zhao et al., 2016), el cual corresponde a la desorción de CO₂ de la superficie del níquel metálico. En la Tabla 4 se encuentra la estimación de la cantidad de los sitios básicos, donde entre el soporte y los catalizadores Ni/ZrO₂ existe una gran similitud, indicando que la impregnación del metal no afecta considerablemente estos sitios.

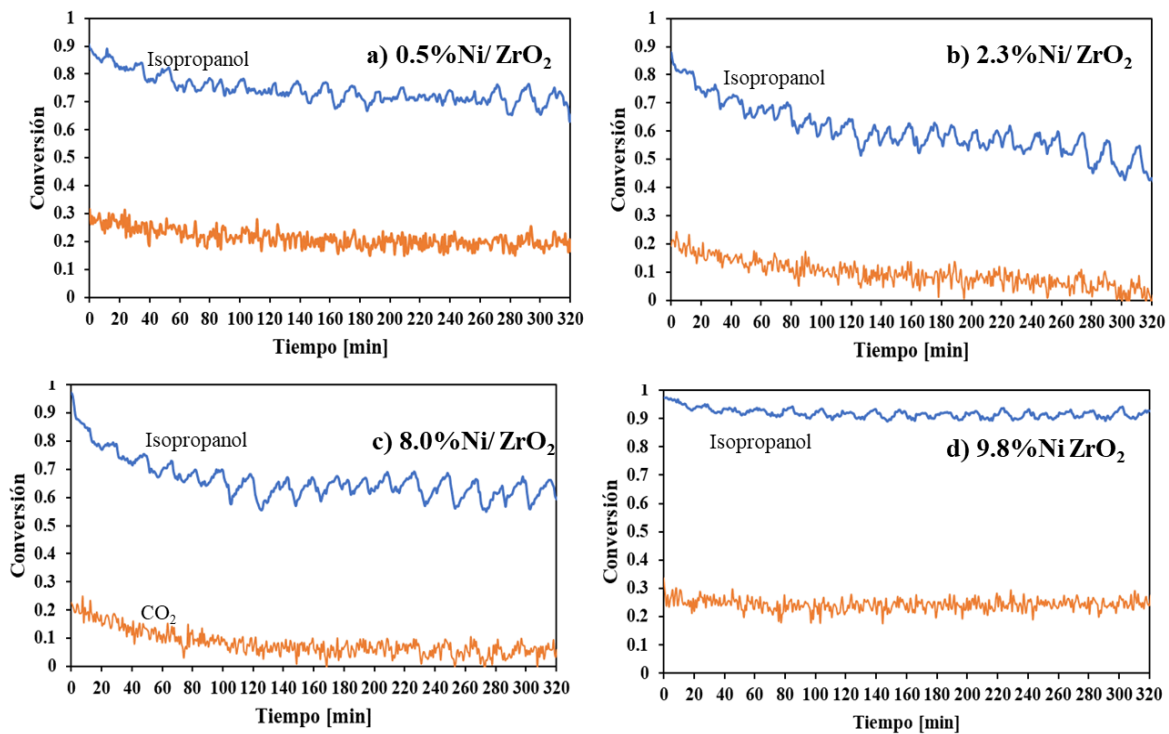
4.2 Comportamiento catalítico de los materiales

La Figura 10 presenta las conversiones de CO₂ e isopropanol para los catalizadores sintetizados. Con todos los materiales fue posible convertir tanto el alcohol como el CO₂, obteniendo en todos los casos una conversión más alta del isopropanol. Los catalizadores con mayor y menor contenido de Ni (0.5% Ni/ZrO₂ y 9.8% Ni/ZrO₂) mostraron una conversión de CO₂ de 0.3 siendo la mayor entre los catalizadores y mayor estabilidad, ya que fue prácticamente constante durante el tiempo de reacción. Adicionalmente, la Figura 11 muestra la intensidad normalizada de los productos obtenidos durante la reacción. Se observó la presencia de CO y CH₄, productos de la hidrogenación de CO₂, lo que sugiere que hubo una transferencia de hidrógeno desde el alcohol hacia el CO₂ dada la ausencia de hidrógeno molecular en el reactor. Las señales de estos productos de hidrogenación fueron más intensas en los catalizadores con mayor contenido de Ni (8.0% Ni/ZrO₂ y 9.8% Ni/ZrO₂), lo que indicó que el aumento de la carga metálica mejoró la selectividad hacia los productos de hidrogenación. Esto se ha reportado previamente por Ocampo et al. (Ocampo et al., 2009) en donde, en la metanación con CO₂ y H₂ se usaron catalizadores Ni/Ce_{0.72}Zr_{0.28}O₂, con cargas de Ni de 5, 10 y 15%, siendo los catalizadores de 10 y 15% los catalizadores con mayor selectividad hacia metano. Se observó que la señal de metano

aumenta al aumentar la señal de CO, lo que puede deberse a que la reacción de metanación se está llevando a cabo en dos pasos; primero se produce la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (reverse water gas shift, RWGS), seguida de la hidrogenación del CO hacia CH₄ como segunda etapa (Alves et al., 2021). Cada una de estas etapas se favorece por la presencia de Ni (Jia et al., 2019) con tamaños de partícula grandes, <15 nm (Ocampo et al., 2009), como los observados en este trabajo. Esto indicaría que para aumentar la producción de CH₄ en la reacción se requiere una mayor carga metálica a las usadas en este trabajo. En el caso del catalizador con menor contenido de Ni (0.5 %p/p), la alta conversión de CO₂ (~30%) no llevó a una mayor producción de compuestos de hidrogenación, lo que puede indicar que el CO₂ se está transformando en depósitos carbonosos (Pinto et al., 2023).

Figura 10.

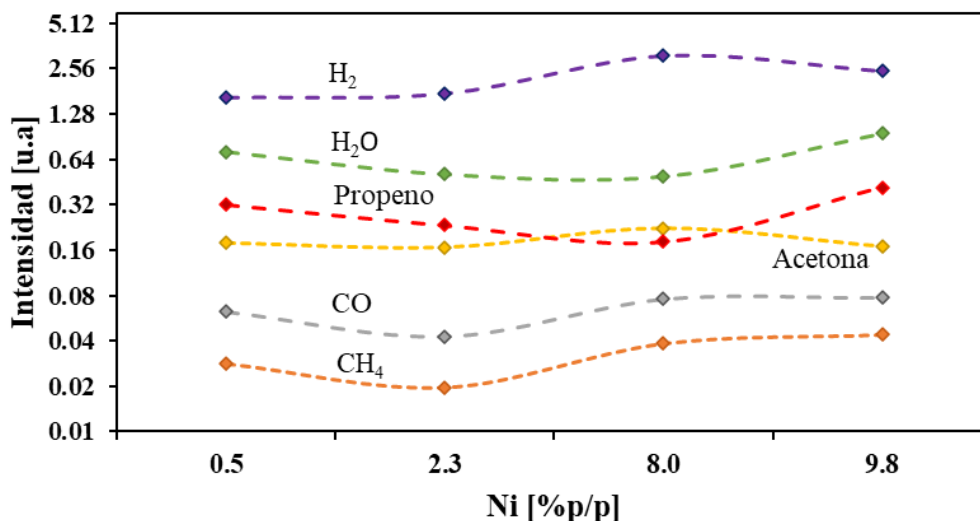
Conversión de isopropanol y CO₂ para los catalizadores. a) 0.5% Ni/ZrO₂ b) 2.3% Ni/ZrO₂ c) 8.0% Ni/ZrO₂ d) 9.8% Ni/ZrO₂.



Dentro de los productos de reacción se observaron también señales de H₂ y acetona, productos de la deshidrogenación del alcohol (Kumar et al., 2022) (Cooper et al., 2020) (Gilkey & Xu, 2016). La alta presencia de hidrógeno indica que a pesar de que el catalizador es capaz de deshidrogenar el alcohol, solo una parte de este hidrógeno puede ser transferido hacia el CO₂, lo que generaría la baja cantidad de CO₂ convertido. Además, que a medida que se aumentó la cantidad de Ni esta transferencia del hidrógeno pudo ser mayor, lo que se evidencia en una mayor producción de CO y CH₄. Adicionalmente, se observaron señales de propeno y agua, las cuales son debidas a la deshidratación del alcohol, que se da como reacción paralela a la deshidrogenación (Lopez Goerne et al., 1998). Esta reacción se da gracias a la interacción del alcohol con el soporte. Esto se comprueba en las señales de reacción obtenidas al usar solo el soporte como catalizador, Apéndice G, donde se obtuvieron como productos principales agua y propeno (L. Arenas, 2024). Esto también indicaría que la deshidrogenación del alcohol se da en las partículas de Ni y este H₂ liberado reacciona con el CO₂ adsorbido en los sitios básicos del soporte, similar a lo que se ha reportado en las reacciones de hidrogenación con hidrógeno molecular (H₂) (Jaroniec et al., 2000).

Figura 11.

Señales monitoreadas para los diferentes productos durante cada reacción



5. Conclusiones

El proceso de síntesis diseñado permitió obtener catalizadores de Ni/ZrO₂ con diferentes cargas metálicas que presentaron distribuciones de tamaño de partículas de Ni similares debido a la alta dispersión obtenida con el método de impregnación electrostática fuerte.

La evaluación de los catalizadores sintetizados en la reacción de CO₂ con isopropanol mostró que los catalizadores de Ni/ZrO₂ con altas cargas metálicas (~ 10%) son prometedores para la hidrogenación de CO₂ mediante transferencia de hidrógeno, debido a que presentan mayor selectividad hacia los productos de hidrogenación de CO₂ (CO y CH₄) que aquellos con menores contenidos de Ni. Con esto, también se evidencia la viabilidad de usar alcoholes como donadores de hidrógeno en las reacciones de hidrogenación de CO₂ realizadas a presión atmosférica y fase gaseosa.

Referencias bibliográficas

- Acevedo-Córdoba, L. F., Vargas-Montañez, O. J., Velasco-Rozo, E. A., Mora-Vergara, I. D., Díaz de León, J. N., Pérez-Martínez, D., Morales-Valencia, E. M., & Baldovino-Medrano, V. G. (2024). Mechanochemical approach for the preparation of technical catalysts. *Catalysis Today*, 429, 114474. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114474>
- Adsorption of Gases in Multimolecular Layers | *Journal of the American Chemical Society*. (s. f.). Recuperado 16 de marzo de 2024, de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01269a023>
- Alves, L. M. N. C., Almeida, M. P., Ayala, M., Watson, C. D., Jacobs, G., Rabelo-Neto, R. C., Noronha, F. B., & Mattos, L. V. (2021). CO₂ methanation over metal catalysts supported on ZrO₂: Effect of the nature of the metallic phase on catalytic performance. *Chemical Engineering Science*, 239, 116604. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116604>
- Angeli, S., Monteleone, G., Giaconia, A., & Lemonidou, A. (2014). State-of-the-art catalysts for CH₄ steam reforming at low temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 1979-1997. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.001>
- Arenas García, L. M. (2024). *Análisis del comportamiento de catalizadores ácido-base sobre la descomposición de alcohol isopropílico*. Universidad Industrial de Santander
- Ayodele, F., Mustapa, S., Ayodele, B., & Mohammad, N. (2020). An Overview of Economic Analysis and Environmental Impacts of Natural Gas Conversion Technologies. *Sustainability*, 12, 10148. <https://doi.org/10.3390/su122310148>
- Baleizão, C., & Garcia, H. (2006). Chiral salen complexes: An overview to recoverable and reusable homogeneous and heterogeneous catalysts. *Chemical Reviews*, 106(9), 3987-4043. <https://doi.org/10.1021/cr050973n>

- BBVA. (s. f.). *Descubre qué es el hidrógeno verde: Solución y desafío*. BBVA NOTICIAS.
<https://www.bbva.com/es/sostenibilidad/descubre-que-es-el-hidrogeno-verde-solucion-y-desafio/>
- Bedia, J., Ruiz-Rosas, R., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2010). A kinetic study of 2-propanol dehydration on carbon acid catalysts. *Journal of End-to-End-Testing*, 36(21), 35-44.
<https://doi.org/10.1016/j.endend.2010.04.044>
- Burkart, M., Hazari, N., Tway, C., & Zeitler, E. (2019). Opportunities and Challenges for Catalysis in Carbon Dioxide Utilization. *ACS Catalysis*, 9. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02113>
- Carrillo Delcorto, J. (2013). Estudio de catalizadores soportados en zirconia para la reacción de metanación de dióxido de carbono. <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/113908>.
- Contescu, Cr., Jagiello, J., & Schwarz, J. A. (1995). Proton affinity distributions: A scientific basis for the design and construction of supported metal catalysts. En G. Poncelet, J. Martens, B. Delmon, P. A. Jacobs, & P. Grange (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 91, pp. 237-252). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81760-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81760-X)
- Cooper, S., Mulvihill, C., Mathieu, O., & Petersen, E. (2020). Isopropanol dehydration reaction rate kinetics measurement using H₂O time histories. *International Journal of Chemical Kinetics*, 53.
<https://doi.org/10.1002/kin.21463>
- Coward, H. F.; Jones, G. W. (1952) Limit of Flammability of Gases and Vapors; 503; Bureau of Mines Bulletin
- 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>

- Deng, L., Liu, X., Xu, J., Zhou, Z., Feng, S., Wang, Z., & Xu, M. (2021). Transfer hydrogenation of CO₂ into formaldehyde from aqueous glycerol heterogeneously catalyzed by Ru bound to LDH. *Chemical Communications*, 57(42), 5167-5170. <https://doi.org/10.1039/D1CC01299A>
- Du, G., Lim, S., Yang, Y., Wang, C., Pfefferle, L., & Haller, G. L. (2007). Methanation of carbon dioxide on Ni-incorporated MCM-41 catalysts: The influence of catalyst pretreatment and study of steady-state reaction. *Journal of Catalysis*, 249(2), 370-379. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.03.029>
- Environment, U. N. (2020, enero 12). *Emissions Gap Report 2020*. UNEP - UN Environment Programme. <http://www.unep.org/emissions-gap-report-2020>
- Espinosa Lobo, C. B. (2021). *Characterization guided unit operations approach to the synthesis of Pt-Fe/SiO₂ catalysts by co-impregnation for the combustion of methane*. Universidad Industrial de Santander
- Fan, W. K., & Tahir, M. (2022). Recent developments in photothermal reactors with understanding on the role of light/heat for CO₂ hydrogenation to fuels: A review. *Chemical Engineering Journal*, 427, 131617. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131617>
- Fragoso-Montes-de-Oca, A., Angeles-Chavez, C., Cortés-Jácome, M., Toledo-Antonio, J., & Sánchez-Valente, J. (2023). Formación de nanopartículas de CuZn a partir de Cu-Zn-Al tipo-hidrotalcita. *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, 11, 7-11. <https://doi.org/10.29057/icbi.v11iEspecial5.11480>
- Garbarino, G., Riani, P., Magistri, L., & Busca, G. (2014). A study of the methanation of carbon dioxide on Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(22), 11557-11565. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.111>

- Gilkey, M., & Xu, B. (2016). Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation as an Effective Pathway in Biomass Upgrading. *ACS Catalysis*, 6. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02171>
- Guo, X., Gao, D., He, H., Traitangwong, A., Gong, M., Meeyoo, V., Peng, Z., & Li, C. (2021). Promotion of CO₂ methanation at low temperature over hydrotalcite-derived catalysts-effect of the tunable metal species and basicity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(1), 518-530. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.193>
- Huang, Z., & Ren, X. (2024). Impact of natural resources, resilient economic growth, and energy consumption on CO₂ emissions. *Resources Policy*, 90, 104714. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2024.104714>
- Hydrogen Transfer Reactions: Reductions and Beyond; Guillena, G., Ramón, D. J., Eds.; Topics in Current Chemistry Collections; Springer International Publishing: Cham, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-43051-5>.
- Islamov, D. R., Gritsenko, V. A., Perevalov, T. V., Yelisseyev, A. P., Pustovarov, V. A., Korolkov, I. V., & Lomonova, E. E. (2021). Oxygen vacancies in zirconium oxide as the blue luminescence centres and traps responsible for charge transport: Part I—Crystals. *Materialia*, 15, 100979. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100979>
- Jaroniec, M., Kruk, M., Oliver, J., & Koch, S. (2000). A new method for the accurate pore size analysis of MCM-41 and other silica based mesoporous materials. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 128, 71-80. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(00\)80010-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(00)80010-5)
- Jia, X., Zhang, X., Rui, N., Hu, X., & Liu, C. (2019a). Structural effect of Ni/ZrO₂ catalyst on CO₂ methanation with enhanced activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 244, 159-169. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.024>

- Jia, X., Zhang, X., Rui, N., Hu, X., & Liu, C. (2019b). Structural effect of Ni/ZrO₂ catalyst on CO₂ methanation with enhanced activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 244, 159-169. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.024>
- Jin, Q., Chen, S., Meng, X., Zhou, R., Xu, M., Yang, M., Xu, H., Fan, X., & Chen, H. (2024). Methanol steam reforming for hydrogen production over Ni/ZrO₂ catalyst: Comparison of thermal and non-thermal plasma catalysis. *Catalysis Today*, 425, 114360. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114360>
- Kayfeci, M., Keçebaş, A., & Bayat, M. (2019). Chapter 3—Hydrogen production. En F. Calise, M. D. D'Accadia, M. Santarelli, A. Lanzini, & D. Ferrero (Eds.), *Solar Hydrogen Production* (pp. 45-83). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814853-2.00003-5>
- Ko, Y. J., Cha, J., Jeong, W.-Y., Lee, M.-E., Cho, B.-H., Nisha, B., Jeong, H. J., Park, S. E., & Han, S. O. (2022). Bio-isopropanol production in *Corynebacterium glutamicum*: Metabolic redesign of synthetic bypasses and two-stage fermentation with gas stripping. *Bioresource Technology*, 354, 127171. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127171>
- Kumar, A., Bhardwaj, R., Mandal, S., & Choudhury, J. (2022). Transfer Hydrogenation of CO₂ and CO₂ Derivatives using Alcohols as Hydride Sources: Boosting an H₂-Free Alternative Strategy. *ACS Catalysis*, 12, 8886-8903. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c01982>
- Kumar, A., Semwal, S., & Choudhury, J. (2019). Catalytic Conversion of CO₂ to Formate with Renewable Hydrogen Donors: An Ambient-Pressure and H₂-Independent Strategy. *ACS Catalysis*, 9(3), 2164-2168. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04430>

- Kuno, H., Takahashi, K., Shibagaki, M., Shimazaki, K., & Matsushita, H. (1990). Oxidation of Secondary Alcohols over Hydrous Zirconium(IV) Oxide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 63(7), 1943-1946. <https://doi.org/10.1246/bcsj.63.1943>
- Kyriakopoulos, J., Panagiotou, G., Petsi, T., Bourikas, K., Kordulis, C., & Lycourghiotis, A. (2010). The influence of impregnation temperature on the pzc of titania and the loading of Ni upon preparation of Ni/TiO₂ catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 175, pp. 643-646). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(10\)75127-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(10)75127-2)
- Leguizamón Aparicio, M. S. del V., Ocsachoque, M. A., Barbelli, M. L., Gazzoli, D., & Lick, I. D. (2017). *Combustión catalítica de hidrocarburos en catalizadores de cobalto soportado sobre Al₂O₃-ZrO₂*. XX Congreso Argentino de Catálisis (CAC), Córdoba. <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/73233>
- Li, K., & Chen, J. G. (2019). CO₂ Hydrogenation to Methanol over ZrO₂-Containing Catalysts: Insights into ZrO₂ Induced Synergy. *ACS Catalysis*, 9(9), 7840-7861. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01943>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.002>
- Lippens, B. C., & de Boer, J. H. (1965). Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. *Journal of Catalysis*, 4(3), 319-323. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90307-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90307-6)
- Liu, S. H., Jaenicke, S., & Chuah, G. K. (2002). Hydrous Zirconia as a Selective Catalyst for the Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction of Cinnamaldehyde. *Journal of Catalysis*, 206(2), 321-330. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3480>

- Llera Sastresa, E. M., & Zabalza Bribian, I. (2011). *Hidrógeno: Producción, almacenamiento y usos energéticos* (1^a ed.). Prensas Universitarias de Zaragoza. <https://doi.org/10.26754/uz.978-84-15274-94-0>
- Lopez Goerne, T., Gomez, R., Navarrete, J., & López-Salinas, E. (1998). Evidence for Lewis and Brønsted Acid Sites on MgO Obtained by Sol-Gel. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 13, 1043-1047. <https://doi.org/10.1023/A:1008624718503>
- Martínez Salcedo, J., Hernández Ramírez, E., Alfaro Hernández, S., & Valenzuela Zapata, M. A. (2016). Estabilidad de catalizadores Ni soportados en ZrO₂ durante la hidrogenación selectiva de CO₂ hacia metano. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química. Año 2*. <http://zaloamati.azc.uam.mx/handle/11191/8470>
- Navas-Cárdenas, C., Wolf, E. E., Benito, N., & Gracia, F. (2023). Strong electrostatic adsorption of Pt over CoOx/TiO₂ dual-support: Effect of synthesis pH on the catalytic activity for the CO oxidation in presence of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(64), 24809-24825. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.022>
- Ocampo, F., Louis, B., & Roger, A.-C. (2009). Methanation of carbon dioxide over nickel-based Ce_{0.72}Zr_{0.28}O₂ mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method. *Applied Catalysis A: General*, 369, 90-96. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.005>
- Office of Energy Efficiency and Renewable Energy. Hydrogen Safety. https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/h2_safety_fsheets.pdf
- Pinto, D., Hu, L., & Urakawa, A. (2023). Enabling complete conversion of CH₄ and CO₂ in dynamic coke-mediated dry reforming (DC-DRM) on Ni catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 474, 145641. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145641>

- Portillo, A., Parra, O., Ereña, J., Aguayo, A. T., Bilbao, J., & Ateka, A. (2023). Effect of water and methanol concentration in the feed on the deactivation of In₂O₃-ZrO₂/SAPO-34 catalyst in the conversion of CO₂/CO to olefins by hydrogenation. *Fuel*, 346, 128298. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128298>
- Ra, E., Kim, K. Y., Kim, E., Lee, H., An, K., & Lee, J. S. (2020). Recycling Carbon Dioxide through Catalytic Hydrogenation: Recent Key Developments and Perspectives. *ACS Catalysis*, XXXX. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02930>
- Redondo Serrano, R. A. (2017). *Síntesis de catalizadores NiCu para HDO de guayacol usando como soporte alúminca y alúmina modificada con óxido de silicio*. Universidad Industrial de Santander.
- Riani, P., Spennati, E., Garcia, M. V., Escribano, V. S., Busca, G., & Garbarino, G. (2023). Ni/Al₂O₃ catalysts for CO₂ methanation: Effect of silica and nickel loading. *International Journal of Hydrogen Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.002>
- S. Sanz, M. Benítez, y E. Peris, *organometálicos*, 29 (2010) 275.
- Sahadat Hossain, Md., & Ahmed, S. (2023). Easy and green synthesis of TiO₂ (Anatase and Rutile): Estimation of crystallite size using Scherrer equation, Williamson-Hall plot, Monshi-Scherrer Model, size-strain plot, Halder- Wagner Model. *Results in Materials*, 20, 100492. <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2023.100492>
- Sanz, S., Azua, A., & Peris, E. (2010). '(H₆-arene)Ru(bis-NHC)' complexes for the reduction of CO₂ to formate with hydrogen and by transfer hydrogenation with iPrOH. *Dalton Transactions*, 39(27), 6339-6343. <https://doi.org/10.1039/C003220D>

- Sanz, S., Benítez, M., & Peris, E. (2010). A New Approach to the Reduction of Carbon Dioxide: CO₂ Reduction to Formate by Transfer Hydrogenation in *i* PrOH. *Organometallics*, 29(1), 275-277. <https://doi.org/10.1021/om900820x>
- Schilke, T. C., Fisher, I. A., & Bell, A. T. (1998). [No title found]. *Catalysis Letters*, 54(3), 105-111. <https://doi.org/10.1023/A:1019044425607>
- Shi, X., Chang, J., Kim, M., Lee, M.-E., Shin, H.-Y., & Ok Han, S. (2024). Isopropanol production using engineered *Corynebacterium glutamicum* from waste rice straw biomass. *Bioresource Technology*, 396, 130416. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2024.130416>
- Su, J., Yang, L., Yang, X., Lu, M., Luo, B., & Lin, H. (2015). Simultaneously converting carbonate/bicarbonate and biomass to value-added carboxylic acid salts by aqueous-phase hydrogen transfer. *ACS Química e Ingeniería Sostenible*, 3 SP-195 EP-203.
- Tanabe, K. (1985). Surface and catalytic properties of ZrO₂. *Materials Chemistry and Physics*, 13(3), 347-364. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(85\)90064-1](https://doi.org/10.1016/0254-0584(85)90064-1)
- The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms | *Journal of the American Chemical Society*. (s. f.). <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01145a126>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., Olivier, J., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (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. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

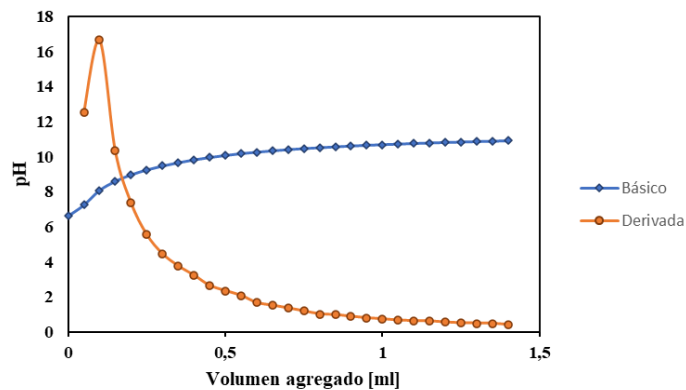
- Treigerman, Z., & Sasson, Y. (2019). Separation of Formate Ion from a Catalytic Mixture after a Hydrogenation Process of Bicarbonate Ion and Generation of Formic Acid—The Last Stage of the Formic Acid Cycle. *American Journal of Analytical Chemistry*, *10*, 296-315. <https://doi.org/10.4236/ajac.2019.108022>
- Unsihuay, D., Picasso, G., & Sun Kou, R. (2016). Síntesis de catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni-Ti para la producción de etileno a partir de la deshidrogenación catalítica del etano. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, *82*(4), 491-504.
- Valderrama Zapata, R. (2020). *Un análisis del rendimiento catalítico del Ni soportado en hidrotratamiento*. Universidad Industrial de Santander.
- Valekar, A. H., Oh, K.-R., Lee, S.-K., & Hwang, Y. K. (2021). Simultaneous production of lactate and formate from glycerol and carbonates over supported Pt catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *101*, 66-77. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.06.023>
- 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>
- Wang, D., & Astruc, D. (2015). The Golden Age of Transfer Hydrogenation. *Chemical Reviews*, *115*(13), 6621-6686. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00203>
- Wang, F., Wei, M., Evans, D. G., & Duan, X. (2016). CeO₂-based heterogeneous catalysts toward catalytic conversion of CO₂. *Journal of Materials Chemistry A*, *4*(16), 5773-5783. <https://doi.org/10.1039/C5TA10737G>

- Wang, Y., Wu, R., & Zhao, Y. (2010). Effect of ZrO₂ promoter on structure and catalytic activity of the Ni/SiO₂ catalyst for CO methanation in hydrogen-rich gases. *Catalysis Today*, *158*(3), 470-474. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.07.016>
- Wei, Z., Qiao, H., Yang, H., Zhang, C., & Yan, X. (2009). Characterization of NiO nanoparticles by anodic arc plasma method. *Journal of Alloys and Compounds*, *479*(1), 855-858. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.01.064>
- Wojcieszak, R., Genet, M. J., Eloy, P., Ruiz, P., & Gaigneaux, E. M. (2010). Determination of the Size of Supported Pd Nanoparticles by X-ray Photoelectron Spectroscopy. Comparison with X-ray Diffraction, Transmission Electron Microscopy, and H₂ Chemisorption Methods. *The Journal of Physical Chemistry C*, *114*(39), 16677-16684. <https://doi.org/10.1021/jp106956w>
- Wojdyr, M. (2010). *Fityk*: A general-purpose peak fitting program. *Journal of Applied Crystallography*, *43*(5), 1126-1128. <https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>
- Xie, Z., Hwang, S., & Chen, J. G. (2023). Reduction-induced metal/oxide interfacial sites for selective CO₂ hydrogenation. *SmartMat*, *4*(4), e1201. <https://doi.org/10.1002/smm2.1201>
- Zhao, K., Wang, W., & Li, Z. (2016). Highly efficient Ni/ZrO₂ catalysts prepared via combustion method for CO₂ methanation. *Journal of CO₂ Utilization*, *16*, 236-244. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.07.010>

Apéndices

Apéndice A. Cuantificación de hidroxilos

Para la cuantificación de la concentración de hidroxilos, se usó el volumen de la base alcanzada a un pH de 7.3, debido a que es el valor de pH donde se observa un comportamiento lineal en la gráfica de pH VS Volumen agregado en la prueba de PAD básica, donde encontramos esta curva de datos y su derivada con el fin de observar sus cambios, así:



A continuación, se empleó la siguiente ecuación:

$$C_{OH} = \frac{V_B * [B]}{w_s}$$

Donde,

C_{OH} es la concentración de hidroxilos.

V_B es el volumen de la base agregada.

$[B]$ es la concentración de la base.

w_s es el peso del soporte usado en la titulación.

La densidad de hidroxilos fue hallada con la siguiente fórmula.

$$\rho_{OH} = \frac{C_{OH} * NA}{AS_{BET}}$$

Donde,

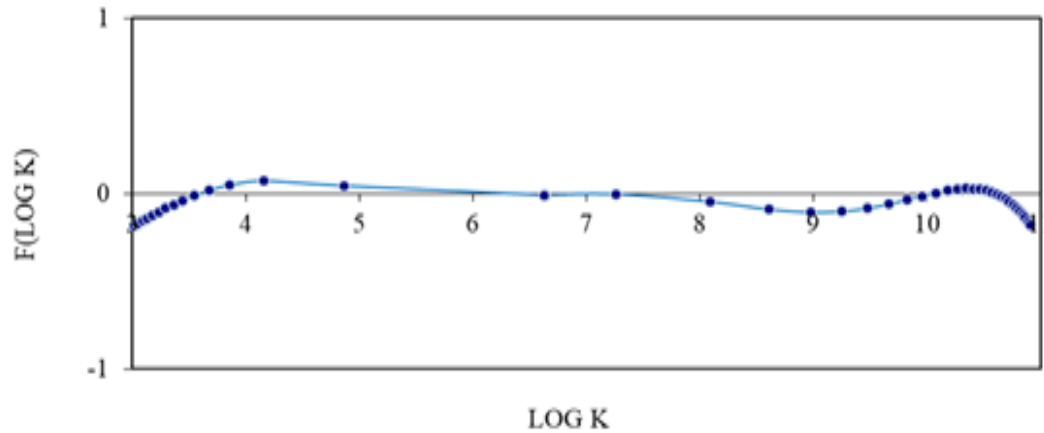
C_{OH} es la concentración de hidroxilos en mol/g.

NA es el número de Avogadro.

AS_{BET} es el área específica del soporte en nm².

Figura A1.

PAD del ZrO₂.



Apéndice B. Cálculo de la monocapa

Para hallar la máxima cantidad de níquel a impregnar en una monocapa de soporte se usaron las siguientes ecuaciones:

$$N^{\circ}OH = \rho_{OH} * AS_{BET} * w_s$$

Donde,

$N^{\circ}OH$ es el número de grupos hidroxilos disponibles en el soporte.

ρ_{OH} densidad de hidroxilos en el soporte.

AS_{BET} área específica del soporte en nm².

w_s peso del soporte a impregnar.

$$N^{\circ}Ni_{imp} = \frac{N^{\circ}OH}{2}$$

Donde,

$N^{\circ}Ni_{imp}$ es el número de átomos de níquel a impregnar.

$$w_{Ni}^{m\acute{a}x} = \frac{N^{\circ}Ni_{imp}}{NA} * wa_{Ni}$$

Donde,

$w_{Ni}^{m\acute{a}x}$ es el peso máximo de níquel a impregnar.

NA es el número de Avogadro.
 w_{Ni} Peso atómico del níquel.

$$\%w_{Ni}^{m\acute{a}x} = \frac{w_{Ni}^{m\acute{a}x}}{(w_{Ni}^{m\acute{a}x} + w_s)}$$

Donde,
 $\%w_{Ni}^{m\acute{a}x}$ es el porcentaje máximo de níquel impregnado en el soporte.

Apéndice C. Volumen impregnaciones

El volumen de la solución amoniacal fue hallado de la siguiente manera:

$$w_{sp} = \frac{w_m * M_{SP}}{\%P_{sp} * M_m}$$

Donde,
 w_{sp} y w_m es el peso de la sal precursora y del metal respectivamente.
 M_{sp} y M_m son el peso molecular de la sal precursora y el peso molecular del metal respectivamente.

$\%P_{sp}$ es el porcentaje de pureza de la sal precursora.

$$V_w = 6 * w_s * V_{ps}$$

Donde,
 V_w es el volumen de agua necesaria para impregnar.
 V_{ps} es el volumen del poro del soporte.

$$w_{sa} = RM * M_{sa} * \frac{w_m}{M_m}$$

Donde,
 w_{sa} es el peso de la solución amoniacal.
 RM es la razón molar entre el amoniaco y el níquel (8), encontrada en las ecuaciones 1 y

2.

M_{sa} es el peso molecular de la sal precursora.

$$V_{sa} = \frac{w_{sa}}{\%P_{sa} * \rho_{sa}}$$

Donde,
 V_{sa} es el volumen de la solución amoniacal.
 $\%P_{sa}$ es el porcentaje de pureza de la solución amoniacal.
 ρ_{sa} es la densidad de la solución amoniacal.

Tabla C.1.

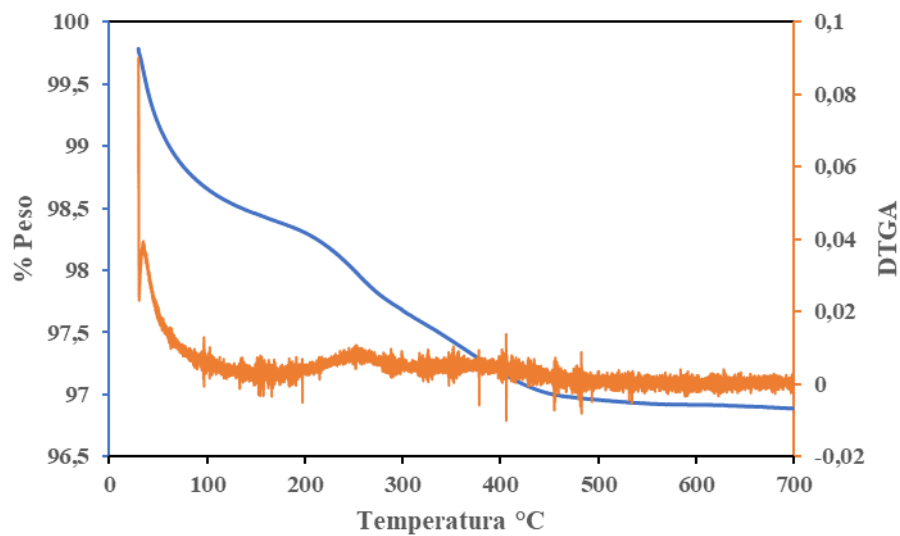
Volumen de solución amoniacal para cada catalizador.

%Ni	0.6	3.00	8.00	11.00	15.00
w _s [g]	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
w _{sp} [g]	0.11	0.54	1.52	2.16	3.09
V _w [ml]	14.24	12.35	8.09	5.31	1.29
V _{sa} [ml]	0.46	2.35	6.61	9.39	13.41

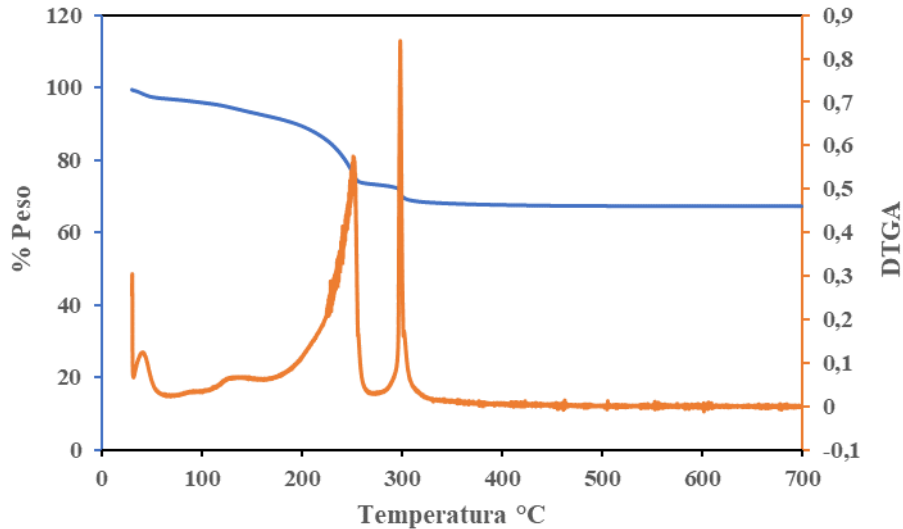
Apéndice D. Resultados análisis Termogravimétrico

Figura D1.

TGA de 0,6 % Ni/ZrO₂

**Figura D1.1.**

TGA de 15% Ni/ZrO₂



Se realizaron el análisis termogravimétrico (TGA) para los catalizadores sintetizados con 0,6% y 15% de Níquel, debido a que son los que menor y mayor porcentaje que de este metal poseen, con el fin de observar a qué temperatura estos tenían una mayor estabilidad másica, es decir, se observan pérdidas de masa muy bajas, con el fin, de seleccionar la temperatura de calcinación. Esta estabilidad se observó en el rango de 500 a 600 °C, por lo que, la temperatura de calcinación seleccionada fue 550°C.

Apéndice E. Absorción atómica

Los datos obtenidos de la absorción atómica fueron presentados como concentración en mg/L del metal en cuestión, níquel, así también, se obtuvo un factor de dilución, empleado a la hora de introducir la muestra en el equipo. Partiendo de ello, además conocer la masa de catalizador medida para cada muestra y los porcentajes de impregnación teórica se realizaron los siguientes cálculos:

$$\frac{mg\ Ni}{L\ sln} = \left(\text{Concentración de la sln} \left[\frac{mg}{L} \right] * \text{Factor de dilución} \left[\frac{mL}{mL} \right] \right)$$

Con ello se calcularon los mg de níquel haciendo uso del aforo empleado en la preparación de las muestras (0,025L)

$$\frac{mg Ni}{Lsln} * aforo [Lsln] = mg Ni$$

Se realizó la conversión a gramos de níquel, para poder calcular el contenido experimental de níquel y, posteriormente la eficiencia de impregnación en base al contenido teórico reportado en % P/P

$$mg Ni * \left(\frac{1 g Ni}{1000 mg Ni} \right) = g Ni$$

$$\left(\frac{g Ni}{Masa Catalizador} \right) * 100 = \text{contenido experimental de níquel } [\%P/P]$$

$$\left(\frac{\text{Contenido experimental de níquel}}{\text{Contenido teórico de níquel}} \right) * 100 = \text{Eficiencia de impregnación}$$

Apéndice F. Medición de micrografías TEM

Las medidas de las micrografías de TEM se realizaron empleando la herramienta libre ImageJ, se midieron alrededor de 28 partículas de cada catalizador, para micrografías de 50, 100, 200 nm, así, se calculó un promedio de estas medidas, empleando:

$$\frac{\sum \text{Tamaño partícula}}{\text{Cantidad de partículas medidas}}$$

Los datos reemplazados fueron:

- Para catalizador 9.8% Ni $\frac{664}{31} = 21.4$
- Para catalizador 8% Ni $\frac{504}{22} = 22.9$

- Para catalizador 2.3% Ni $\frac{602}{27} = 22.3$
- Para catalizador 0.5% Ni $\frac{659}{31} = 21.3$

Se calculó también la desviación estándar de la muestra para cada catalizador, con el fin de observar que tan lejos de la media se encontraba cada medición y entender que tan dispersos podrían estar los valores de tamaño de partícula, esta desviación se calculó empleando:

$$S = \sqrt{\frac{\sum(X - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Donde: X representa el tamaño de partícula medido, \bar{x} expresa la media de los datos de tamaño de partícula medidos, n es el número de datos registrados, en este caso, la cantidad de partículas a las que se les midió el tamaño de partícula por cada catalizador.

Las desviaciones estándar obtenidas fueron:

- Para catalizador 9.8% Ni, S= 3.37%
- Para catalizador 8.0% Ni, S= 2.68%
- Para catalizador 2.3% Ni, S= 1.94%
- Para catalizador 0.5% Ni, S= 2.84%

Posterior a ello se calculó un error de esta desviación estándar, empleando:

$$\varepsilon = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

Donde S representa la desviación estándar y n el número de partículas a las que se les midió el tamaño por catalizador.

Los errores obtenidos fueron:

- Para catalizador 9.8% Ni, $\varepsilon = 0.61\%$
- Para catalizador 8.0% Ni, $\varepsilon = 0.57\%$
- Para catalizador 2.3% Ni, $\varepsilon = 0.37\%$
- Para catalizador 0.5% Ni, $\varepsilon = 0.51\%$

Apéndice G. Reacción realizada con ZrO₂

Figura G.1.

Señales monitoreadas para los diferentes productos durante la reacción con el ZrO₂.

