

Análisis *operando*-DRIFTS del comportamiento de un catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> en la reacción  
de hidrogenación de CO<sub>2</sub>

Melissa Marina Barragán Sierra y Juan Diego Márquez Miranda

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero Químico

Director

Prof. Víctor Gabriel Baldovino Medrano

Doctor en Ingeniería química

Codirectores

Julieth Tatiana García Sánchez

Rodrigo Valderrama Zapata

Ingenieros químicos

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2025

### **Dedicatoria**

A Dios, por darme la vida, la fortaleza y la sabiduría para alcanzar esta meta tan importante en mi vida.

A mis padres, por su amor incondicional, su apoyo constante y por enseñarme el valor del esfuerzo y la dedicación.

A mi familia y amigos, quienes siempre creyeron en mí, me motivaron a seguir adelante y estuvieron a mi lado en cada momento de este camino.

Juan Diego Márquez Miranda

A Dios, por darme la fuerza en los momentos difíciles, por acompañarme en cada paso, llenar mi camino de fe, esperanza y por recordarme siempre que todo esfuerzo tiene su recompensa.

A mis padres, Marla y Álvaro, por su amor incondicional y por estar siempre presentes, con su apoyo, su ejemplo y su entrega total. Esta meta es tan mía como suya.

A mi familia, por su compañía, oraciones y su fe constante.

A mis amigos Vale Mendoza, Sara, Silvia, Vale Bueno, Juan Pablo, Julián, Juanfer, Sofía, Leo, Juanma y a todos aquellos con quienes compartí esta linda etapa, gracias por hacerla más alegre, más llevadera y por tantos momentos que atesoro con cariño.

Al grupo CICAT, en especial a Marcos, Santiago, Felipe, Leonela, Sebas y Lau, gracias por compartir frustraciones, desvelos, aprendizajes y alegrías. A Julieth y Rodrigo, que fueron mucho más que mentores, siempre estuvieron ahí para motivar a pesar de los obstáculos, brindando no solo su conocimiento, sino también su ejemplo, su paciencia y sus enseñanzas.

A quienes se cruzaron en algún momento y dejaron una huella grande o pequeña en este proceso, gracias.

Melissa Marina Barragán Sierra

### **Agradecimientos**

A la Universidad Industrial de Santander, por brindarnos la formación académica y humana que nos permitió llegar hasta este punto.

Al director de tesis, Prof. Víctor Gabriel Baldovino Medrano, por su valiosa guía, compromiso y apoyo a lo largo de este proceso.

A los codirectores Julieth García y Rodrigo Valderrama, por su orientación, paciencia, dedicación, por compartir con nosotros sus conocimientos y por motivarnos constantemente a pesar de las dificultades.

Al equipo de trabajo del grupo de investigación CICAT, gracias por abrirnos las puertas del laboratorio, por su apoyo técnico y humano, y por compartir con nosotros tantas jornadas de aprendizaje y alegrías.

A los profesores de la carrera, gracias por cada enseñanza, cada reto, y cada consejo que contribuyó a nuestra formación.

**Tabla de contenido**

	<b>Pág.</b>
Introducción .....	13
1. Objetivos .....	16
1.1 Objetivo general.....	16
1.2 Objetivos específicos .....	16
2. Estado del arte.....	17
3. Metodología .....	21
3.1 Síntesis y caracterización del catalizador .....	21
3.1.1 Síntesis del catalizador.....	21
3.1.1.1 Modificación del soporte. ....	21
3.1.1.2 Impregnación del metal.....	22
3.1.2 Caracterización fisicoquímica del catalizador .....	23
3.1.2.1 Contenido total de níquel .....	23
3.1.2.2 Propiedades texturales. ....	23
3.1.2.3 Reducibilidad. ....	24
3.1.2.4 Concentración de níquel expuesto en superficie.....	24
3.2 Ajuste y configuración del sistema de reacción.....	25
3.2.1 Puesta en marcha de la celda DRIFTS.....	25
3.3 Evaluación de la dinámica de reacción .....	29
3.4 Evaluación del efecto de la temperatura y la presión parcial de H <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub> .....	32
4. Resultados y discusión .....	32
4.1 Propiedades fisicoquímicas del catalizador .....	33

4.1.1 Contenido metálico .....	33
4.1.2 Propiedades texturales .....	34
4.1.3 Reducibilidad .....	35
4.2 Dinámica de la reacción.....	36
4.3 Efecto de las condiciones de operación .....	41
4.3.1 Efecto de la temperatura .....	41
4.3.2 Efecto de las presiones parciales de los reactivos.....	45
5. Conclusiones .....	48
Referencias.....	50
Apéndices.....	59

**Lista de Tablas**

Tabla 1. <i>Ejemplo de pasos de un mecanismo de la reacción de metanación por ruta asociativa. Adaptado de (Solis-García et al., 2017).</i> .....	18
Tabla 2. <i>Ejemplo de pasos de un mecanismo de la reacción de metanación por ruta disociativa. Adaptado de (Cerdá-Moreno et al., 2020).</i> .....	19
Tabla 3. <i>Flujos establecidos para la evaluación del efecto de las presiones parciales.</i> .....	32
Tabla 4. <i>Propiedades texturales del soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> y catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.</i> .....	34

**Lista de Figuras**

Figura 1. Posibles rutas de la reacción de metanación de CO <sub>2</sub> : (a) ruta de disociación de CO <sub>2</sub> en CO y (b) ruta con formación de formiato. Adaptado de (Li et al., 2020). .....	15
Figura 2. Etapas planteadas para el desarrollo del proyecto de investigación. ....	21
Figura 3. Esquema general del sistema DRIFTS. ....	26
Figura 4. Partes de la celda DRIFTS. ....	26
Figura 5. Partes fundamentales de la cámara de reacción. ....	27
Figura 6. Sistema de gases: (a) líneas de gases y sus respectivos controladores y (b) diagrama de flujo. ....	28
Figura 7. Montaje de la celda DRIFTS conectada al sistema de refrigeración, líneas de reactivos y controlador de temperatura. ....	29
Figura 8. Etapas del protocolo de reducción ex-situ. ....	30
Figura 9. Protocolo para las pruebas de evaluación de la dinámica de reacción. ....	31
Figura 10. Propiedades texturales del soporte Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> y catalizador Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> . a) Isotermas de adsorción-desorción. b) Distribución de tamaños de poro. ....	34
Figura 11. Perfil de producción agua durante la reducción a temperatura programada del catalizador Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> . ....	36
Figura 12. Evolución del espectro DRIFTS durante la metanación de CO <sub>2</sub> a 250 °C sobre el catalizador Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> con una relación CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> de 1:4. ....	37
Figura 13. Evolución del espectro DRIFTS durante la metanación de CO <sub>2</sub> a 250 °C sobre el catalizador Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> con una relación molar CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> de 1:4. ....	39
Figura 14. Señal espectrómetro de masas de CH <sub>4</sub> (m/z=15), CO (m/z=28), H <sub>2</sub> O (m/z=18) durante las etapas de reacción. ....	40

Figura 15. Variación de la conversión de CO <sub>2</sub> con la temperatura y las presiones parciales de los reactivos. ....	43
Figura 16. Señal espectrómetro de masas de CH <sub>4</sub> (m/z=15), CO (m/z=28) durante las reacciones a diferentes temperaturas .....	43
Figura 17. Espectros DRIFTS obtenidos a distintas temperaturas a los 60 min de la reacción de metanación sobre el catalizador Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> , bajo una presión de 8.11 kPa de H <sub>2</sub> con 2.03 kPa de CO <sub>2</sub> . ....	45
Figura 18. Señal espectrómetro de masas de CH <sub>4</sub> (m/z=15), CO (m/z=28) durante las reacciones a diferentes presiones parciales de reactivos. ....	46
Figura 19. Espectros DRIFTS obtenidos a distintas presiones parciales durante la reacción de metanación sobre el catalizador Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> , a 300 °C. ....	47
Figura 20. Mecanismo de la reacción de hidrogenación de CO <sub>2</sub> planteado para el catalizador Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> . ....	48

**Lista de Apéndices**

Apéndice A. Calibración de controladores. ....	59
Apéndice B. Adecuación del sistema de reducción .....	60
Apéndice C. Resultados de quimisorción. ....	61
Apéndice D. Graficas para el análisis del efecto del efecto de la temperatura. ....	62
Apéndice E. Graficas para el análisis del efecto de la relación CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> variando las presiones parciales de los reactivos. ....	63

## Resumen

**Título:** Análisis operando-DRIFTS del comportamiento de un catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>\*

**Autores:** Melissa Marina Barragán Sierra, Juan Diego Márquez Miranda\*\*

**Palabras clave:** Hidrogenación de CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, operando-DRIFTS, mecanismo disociativo.

**Descripción:** El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) es uno de los principales gases de efecto invernadero y su creciente concentración en la atmósfera ha impulsado la búsqueda de tecnologías para su mitigación. Una de las soluciones más prometedoras es la reacción de Sabatier, en la que el CO<sub>2</sub> reacciona con H<sub>2</sub> para producir metano CH<sub>4</sub>, el cual posee un alto poder energético. Por lo tanto, en este trabajo se evaluó el comportamiento de un catalizador de níquel soportado en alúmina modificada con media monocapa de sílice (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) durante la reacción de metanación. Para ello, se utilizó espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en modo reflectancia difusa (operando DRIFTS), permitiendo el seguimiento en tiempo real de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador y el análisis se complementó con espectrometría de masas para el monitoreo en línea de los reactivos y productos generados durante la reacción. Los resultados revelaron que la reacción sigue un mecanismo disociativo, en el que el CO<sub>2</sub> se transforma primero en CO para luego ser hidrogenado para formar CH<sub>4</sub>. Además, se determinó que los formiatos (HCOO\*) no participan activamente en el proceso. Finalmente, se evaluó la influencia de la temperatura y la presión parcial de los reactivos, observando su efecto sobre la conversión de CO<sub>2</sub> y la estabilidad de los intermediarios clave como los carbonilos (CO\*).

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería química. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano. Doctor en Ingeniería química. Codirectores: Julieth Tatiana García Sánchez, Rodrigo Valderrama Zapata. Ingenieros químicos.

### Abstract

**Title:** Operando-DRIFTS analysis of the behavior of a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst in the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction \*

**Author:** Melissa Marina Barragán Sierra, Juan Diego Márquez Miranda \*\*

**Key Words:** Hydrogenation of CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst, operando-DRIFTS, dissociative mechanism.

**Description:** Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) is one of the main greenhouse gases, and its increasing concentration in the atmosphere has driven the search for mitigation technologies. One of the most promising solutions is the Sabatier reaction, in which CO<sub>2</sub> reacts with H<sub>2</sub> to produce methane (CH<sub>4</sub>), which has a high energetic value. Therefore, in this work, the behavior of a nickel catalyst supported on alumina modified with a silica monolayer half-layer (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) was evaluated during the methanation reaction. For this purpose, Fourier transform infrared spectroscopy in diffuse reflectance mode (DRIFTS operation) was used, allowing real-time monitoring of the species adsorbed on the catalyst surface. The analysis was complemented by mass spectrometry for online monitoring of the reactants and products generated during the reaction. The results revealed that the reaction follows a dissociative mechanism, in which CO<sub>2</sub> is first transformed into CO and then hydrogenated to form CH<sub>4</sub>. Furthermore, it was determined that formates (HCOO\*) do not actively participate in the process. Finally, the influence of temperature and partial pressure on the reactants was evaluated, observing their effect on CO<sub>2</sub> conversion and the stability of key intermediates such as carbonyls (CO\*).

---

\* Degree Work

\*\* Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería química. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano. Doctor en Ingeniería química. Codirectores: Julieth Tatiana García Sánchez, Rodrigo Valderrama Zapata. Ingenieros químicos.

## Introducción

El CO<sub>2</sub> es uno de los principales gases de efecto invernadero debido a su alta presencia en la atmósfera (Ritchie *et al.*, 2023). En 2023, las emisiones de CO<sub>2</sub> alcanzaron 37400 Mt (Ritchie *et al.*, 2023), acelerando el desencadenamiento de eventos ambientales extremos tales como sequías, tormentas, inundaciones, olas de calor y el aumento del nivel del mar (Ritchie & Roser, 2023). Ante la urgencia de reducir estas emisiones, se ha empezado a implementar diversas técnicas para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>, como la captura y almacenamiento de carbono (CCS, por sus siglas en inglés) y la captura y utilización de CO<sub>2</sub> (CCU, por sus siglas en inglés) (Martín, 2010). Un ejemplo de esta última es la reacción catalítica de metanación o reacción de Sabatier, donde el CO<sub>2</sub> reacciona con H<sub>2</sub> para producir CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O:  $CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$  ( $\Delta G^\circ = -130.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) (Alarcon *et al.*, 2021), lo cual es de gran interés debido a que el CH<sub>4</sub> puede ser usado para la obtención de energía en forma de calor y electricidad. Esta reacción es reversible y altamente exotérmica ( $\Delta H^\circ = -165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), por lo cual, se favorece a temperaturas relativamente bajas (150 – 550 °C) (Yu *et al.*, 2018), intervalo en el cual su constante de equilibrio se encuentra entre  $1.541 * 10^{11} - 3.533 * 10^{11} \text{ atm}^{-2}$  (González, 2020).

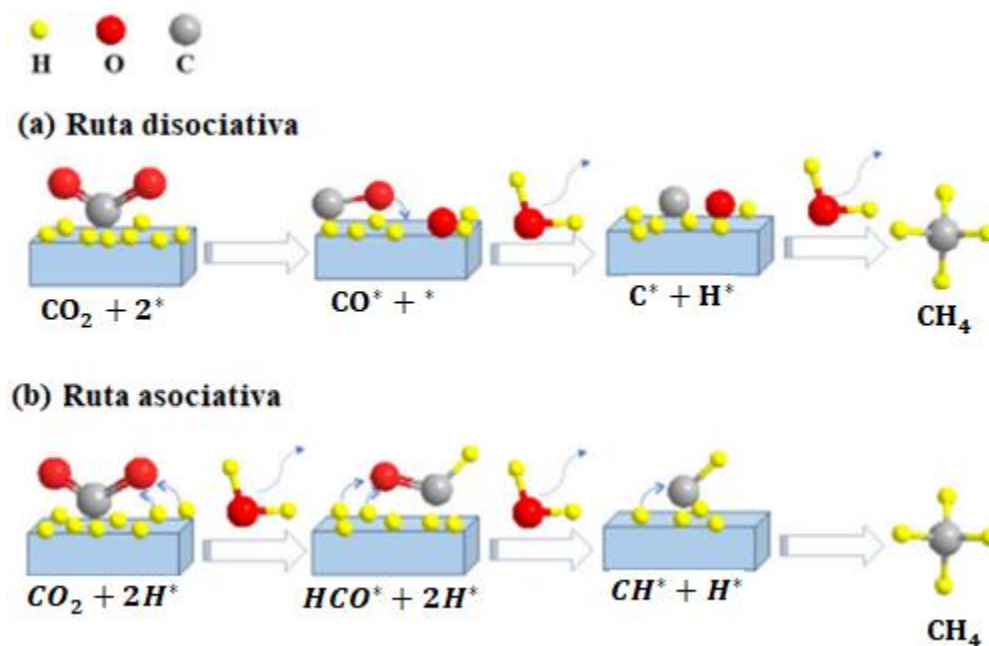
En cuanto a los catalizadores reportados para esta reacción, aunque se han utilizado metales nobles como Ru, Rh, Pt y Pd debido a su alto desempeño catalítico, el níquel destaca por su mayor selectividad hacia metano y su relación favorable entre desempeño catalítico, disponibilidad y precio (Méndez, 2020). Los catalizadores de Ni soportados en alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) son los más populares a nivel comercial, pero la presencia de sitios ácidos de Lewis en este soporte (~143.5 μmol/g) puede promover la formación de coque (Redondo, 2017), razón por la cual, Redondo propuso un catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnado con media monocapa de SiO<sub>2</sub>,

con la que se reduce la concentración de sitios ácidos Lewis y que, por ende, podría reducir la formación de coque. Sin embargo, estas modificaciones en el soporte también pueden influir en el mecanismo de reacción que sigue la reacción de Sabatier. De acuerdo con Bukhari *et al.* (2018) y Cerdá-Moreno *et al.* (2020), se mostró que la ruta de reacción en catalizadores de Ni no solo depende del metal activo, sino también del soporte utilizado.

Dado que la eficiencia del catalizador depende directamente de los pasos específicos del mecanismo de reacción, es fundamental entender las vías a través de las cuales el CO<sub>2</sub> se convierte en metano. A pesar de más de un siglo de estudios, todavía no existe un consenso sobre los pasos involucrados en el mecanismo de reacción de la hidrogenación de CO<sub>2</sub> mediante la reacción de Sabatier (Méndez. 2020). Sin embargo, en la actualidad, se han podido identificar dos tipos de mecanismos de reacción principales: disociativo y asociativo (Jacquemin *et al.*, 2010; Westermann *et al.*, 2015). Estos mecanismos implican la formación de intermediarios de reacción como especies de CO adsorbidas y especies de grupos formiatos (HCOO\*) (Li *et al.*, 2020). Tal y como se ve en la Figura 1a, en el mecanismo de la vía disociativa el CO<sub>2</sub> se convierte en monóxido de carbono y, posteriormente, se lleva a cabo la reacción de metanación de este CO. Por otro lado, la vía asociativa implica la formación de especies de formiato como intermediarios principales, los cuales, mediante hidrogenación directa sobre el catalizador, se transforman en metano, ver Figura 1b (Muroyama *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2022; Xu *et al.*, 2020).

**Figura 1.**

Posibles rutas de la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>: (a) ruta de disociación de CO<sub>2</sub> en CO y (b) ruta con formación de formiato. Adaptado de (Li et al., 2020).



Teniendo en cuenta lo anterior, este trabajo de investigación buscó identificar el mecanismo a través del cual se da la reacción de Sabatier en un catalizador de níquel soportado en alúmina modificada con SiO<sub>2</sub> (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>). Para lograr esto, se empleó espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa en modo *operando* (*operando-DRIFTS*, por sus siglas en inglés), lo que permitió monitorear en tiempo real los cambios ocurridos en la superficie del catalizador durante los procesos adsorción, formación y desorción propios del ciclo de reacción. Además, con el objetivo de determinar si las condiciones operacionales afectaban la dinámica de la reacción, se evaluó la influencia de parámetros experimentales como temperatura y presión parcial de los reactivos (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>).

## 1. Objetivos

### 1.1 Objetivo general

Analizar el comportamiento de un catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> en la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> en modo *operando*.

### 1.2 Objetivos específicos

Determinar la dinámica de la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> sobre un catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> usando la técnica *operando*-DRIFTS.

Hallar la posible influencia de la temperatura y presiones parciales sobre la dinámica de la reacción.

## 2. Estado del arte

Los análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa son utilizados para estudiar las especies adsorbidas en la superficie de un catalizador, con el objetivo de identificar las especies intermediarias de la reacción y, con ello, proponer mecanismos de reacción que sean útiles en los procesos de optimización de catalizadores (Alarcón *et al.*, 2021). En Colombia, los análisis mediante la técnica DRIFTS son escasos debido a que la mayoría de los laboratorios dedicados a estudios catalíticos no cuentan con la infraestructura requerida para este tipo de ensayos. Debido a esto, el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) adquirió una celda DRIFTS para el análisis microcinético de reacciones (Tobar & Erazo, 2022), con la cual se exploró la dinámica de la reacción de metanación.

Los análisis DRIFTS han permitido observar que la reacción de metanación sobre catalizadores de Ni soportados en ZrO<sub>2</sub> (Xu *et al.*, 2020; Solis-García *et al.*, 2017), MgO (Huang *et al.*, 2019) y Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hasan *et al.*, 2021) siguen el denominado mecanismo asociativo, en donde se tiene como intermediario un grupo formiato (HCOO\*), como se muestra en la Figura 1b. Por ejemplo, Solis-García *et al.* (2017) determinaron que para un catalizador de Ni/ZrO<sub>2</sub> la secuencia de reacción corresponde a la mostrada en la Tabla 1. Los autores determinaron que la etapa limitante era la hidrogenación de HCOO\* a H<sub>2</sub>COO\* (paso 3).

**Tabla 1.**

*Ejemplo de pasos de un mecanismo de la reacción de metanación por ruta asociativa. Adaptado de (Solis-García et al., 2017).*

Número de paso	Mecanismo asociativo
1	$4\text{H}_2 + 8^* \rightleftharpoons 8\text{H}^*$
2	$\text{CO}_2 + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{HCOO}^*$
3	$\text{HCOO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{COO}^* + *$
4	$\text{H}_2\text{COO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{COOH}^* + *$
5	$\text{H}_2\text{COOH}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}^* + \text{H}_2\text{O}^*$
6	$\text{H}_2\text{CO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{CH}_2^* + \text{OH}^*$
7	$\text{CH}_2^* + 2\text{H}^* \rightleftharpoons \text{CH}_4^* + 2^*$
8	$\text{CH}_4^* \rightleftharpoons \text{CH}_4 + *$
9	$\text{OH}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^* + *$
10	$2\text{H}_2\text{O}^* \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2^*$
Reacción global	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Por otra parte, Cerdá-Moreno *et al.* (2020) mostraron que al usar un catalizador de Ni-sepiolita (mineral) ocurre un mecanismo disociativo, que implica la disociación del CO<sub>2</sub> a CO, el cual posteriormente se convierte en CH<sub>4</sub>, tal como se muestra en la Tabla 2. Así mismo, Bukhari *et al.* (2018) y Zhou *et al.* (2016), encontraron que los catalizadores de Ni/F-SBA-15 y Ni/CeO<sub>2</sub> seguían esta ruta disociativa. Como se observa, el mecanismo de reacción se ve influenciado por el soporte usado (Quindimil *et al.*, 2022) a pesar de que se ha postulado que los sitios activos para la reacción de metanación en estos catalizadores son las partículas de Ni (González-Castaño *et al.*, 2023). Por lo tanto, la naturaleza del soporte puede promover la adsorción y activación de las especies involucradas en la reacción (Redondo, 2017). Por ejemplo, Martin (2010) estudió la influencia de diferentes soportes para la reacción de Sabatier y encontró que el TiO<sub>2</sub> y la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que poseen una acidez moderada, mejoran la activación del CO<sub>2</sub> en catalizadores de Ru, permitiendo que, a temperaturas entre 250-350 °C, las conversiones sean muy cercanas al 100 %.

**Tabla 2.**

*Ejemplo de pasos de un mecanismo de la reacción de metanación por ruta disociativa. Adaptado de (Cerdá-Moreno et al., 2020).*

Número de paso	Mecanismo disociativo
1	$\text{CO}_2 + 2^* \rightleftharpoons \text{CO}^* + \text{O}^*$
2	$4\text{H}_2 + 8^* \rightleftharpoons 8\text{H}^*$
3	$\text{CO}^* + ^* \rightleftharpoons \text{C}^* + \text{O}^*$
4	$\text{C}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{CH}^* + ^*$
5	$\text{CH}^* + 3\text{H}^* \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 4^*$
6	$2\text{O}^* + 2\text{H}^* \rightleftharpoons 2\text{OH}^* + 2^*$
7	$2\text{OH}^* + 2\text{H}^* \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 4^*$
Reacción global	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Un catalizador que ha sido ampliamente estudiado en la literatura para reacciones de metanación es el de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Lin *et al.*, 2019), que, de acuerdo con el estudio realizado por Galhardo *et al.* (2021), sigue la ruta del mecanismo disociativo. Sin embargo, no se tiene información de cómo se puede comportar cuando se modifica la acidez del soporte, como en el catalizador planteado para este proyecto, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Algunas aproximaciones son el trabajo de Moghaddam *et al.* (2018), los cuales sintetizaron un catalizador de Ni/aluminosilicato a diferentes relaciones molares de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>. Mediante el uso de un micro reactor de lecho fijo a presión atmosférica, los autores observaron que, a temperaturas por debajo de 250 °C, todos los catalizadores eran inactivos, mientras que, al aumentar la temperatura de reacción a 350 °C, la conversión de CO<sub>2</sub> aumentó a 82.4 % con el catalizador cuyo soporte presentaba una relación molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 0.5. Esta conversión se alcanzó con una relación molar de CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> de 1:3.5 y una velocidad espacial de 9000 mL/g<sub>cat</sub> h. Sin embargo, a pesar de que los autores también discuten aspectos como la influencia de parámetros como la relación CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> en la eficiencia catalítica, no plantean un posible mecanismo de reacción.

Por otro lado, Cárdenas *et al.* (2020) estudiaron el efecto de la temperatura en la dinámica de reacción de los catalizadores Ni/CeO<sub>2</sub> y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en donde, a través de pruebas catalíticas (entre 150-450 °C) y espectros DRIFTS *in situ*, encontraron que a 150 °C la reacción de metanación no ocurre y que a temperaturas superiores a 250 °C, ocurre una disminución en la concentración de bicarbonatos y un incremento en la formación de formiatos, lo que sugiere un cambio en la dinámica de las especies superficiales involucradas en la reacción. Sin embargo, el mecanismo global de la reacción continuaría siendo por ruta disociativa, y lo que se modifica son las tasas de formación de los distintos intermediarios a medida que varían las condiciones de temperatura.

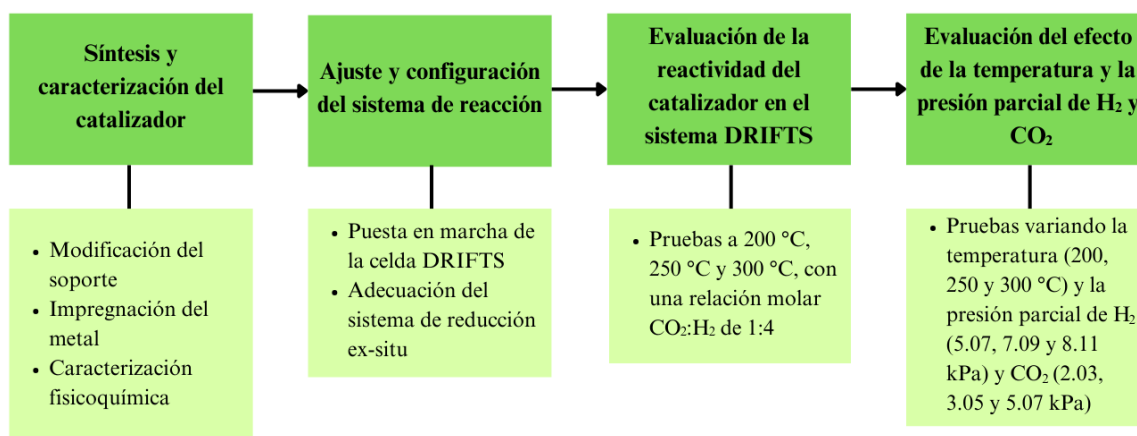
Teniendo en cuenta lo anterior, en este trabajo se estudió la dinámica de la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> sobre un catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> mediante estudios *operando*-DRIFTS para determinar si la modificación del soporte influencia la ruta de reacción que se propuesto en la literatura para los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Así mismo, se estudió la influencia de la temperatura y la presión parcial de los reactivos en la dinámica de reacción.

### 3. Metodología

La Figura 2 presenta el esquema de la metodología experimental empleada para el desarrollo de esta investigación, la cual se detalla en las secciones posteriores.

**Figura 2.**

*Etapas planteadas para el desarrollo del proyecto de investigación.*



### 3.1 Síntesis y caracterización del catalizador

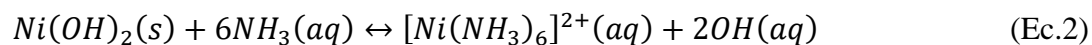
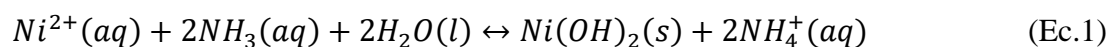
#### 3.1.1 Síntesis del catalizador

La preparación del catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> se llevó a cabo siguiendo el procedimiento planteado por Redondo (2017), el cual consistió en dos etapas: (i) modificación de la alúmina con una monocapa teórica de SiO<sub>2</sub> y (ii) impregnación del metal. Estas etapas se detallan a continuación.

**3.1.1.1 Modificación del soporte.** Para la modificación del soporte del catalizador se empleó alúmina de tipo comercial *Procatalyse*. Esta fue previamente tamizada en un tamaño de partícula entre 0.18 y 0.30 mm. Posteriormente, para realizar la modificación con sílice, se mezclaron ~10.0000 g de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una solución compuesta por ~6.7462 g de TEOS (tetraetilo ortosilicato, Merck, 99%) y ~31.7180 g de etanol (Merck, 99%). La solución

resultante se dejó en agitación magnética durante 5 min y posteriormente se rotoevaporó el solvente a 30.40 kPa, 70 rpm y 60 °C durante 20 min en el equipo Buchi Rotavapor R-124 conectado a una bomba de vacío y al equipo interface I-100. La muestra se dejó secar a temperatura ambiente durante 2 h y finalmente se sometió a un proceso de secado y calcinación bajo un flujo de 100 mL/min de aire seco (Messer, 99,9%) durante 10 h a 110 °C y 4 h a 480 °C, con rampas de calentamiento de 2 °C/min y 4 °C/min, respectivamente. El material resultante se denominó Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

**3.1.1.2 Impregnación del metal.** El níquel se impregnó en el soporte modificado mediante adsorción electrostática (Redondo, 2017; Cho & Regalbuto, 2015). Se buscó obtener una impregnación del 20 %p/p de Ni sobre el soporte. La alúmina modificada, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, se añadió a una solución compuesta por ~7.3600 g de nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Merck, 99%), ~27.8000 g de agua desionizada (~0,055 μS·cm<sup>-1</sup> a 25 °C) y ~28.5000 g de solución amoniacal (Merck al 29% v/v), que se usaron para ajustar el pH a un valor superior a 12. El pH fue monitoreado con el módulo de pH 867 de Metrohm. Esta mezcla permitió la adsorción del ion complejo del metal [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> sobre la superficie del soporte, ver Ecuaciones 1 y 2 (Redondo, 2017). Posteriormente, la mezcla se rotoevaporó a 12.16 kPa, 60 °C y 80 rpm durante 12 h y se dejó secar durante un día a temperatura ambiente. Finalmente, la muestra se sometió a un secado a 120 °C bajo un flujo de aire de 100 mL/min durante 6 h y se calcinó a 450 °C durante 4 h con rampas de calentamiento de 2 y 4 °C/min, respectivamente.



### 3.1.2 Caracterización fisicoquímica del catalizador

**3.1.2.1 Contenido total de níquel.** El contenido total de Ni en el catalizador se determinó mediante absorción atómica (AA), llevada a cabo en el Laboratorio de Servicios Químicos, Minero-Metalúrgicos y Ambientales (GIMBA) de la Universidad Industrial de Santander, usando un equipo Agilent SPECTRA 240 S operando en modo llama. Previo al análisis, la muestra se sometió a un proceso de digestión ácida, el cual consistió en mezclar ~0.1000 g de catalizador en un vaso de precipitado de plástico con 5 mL de desionizada, calentándolo a 60 °C. A continuación, se añadieron 5 mL de HNO<sub>3</sub> (Merck, 69%), se agitó manualmente y se dejó reposar durante 30 min a 60 °C. Posteriormente, se añadieron 2 mL de HF (Merck, 40%) a la solución, agitándola hasta que la muestra se disolviera completamente. Finalmente, el contenido del vaso de precipitado se diluyó con agua desionizada hasta alcanzar un volumen total de 25 mL.

**3.1.2.2 Propiedades texturales.** La evaluación de las propiedades texturales de los materiales se realizó mediante la obtención de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196.7 °C, con un equipo 3FLEX<sup>TM</sup> (Micromeritics). Antes de cada prueba, se desgasificaron ~0.1500 g de muestra a 120 °C durante 2 h y luego a 300 °C durante 6 h con una rampa de 5 °C/min, utilizando un equipo Vac Prep 061 (Micromeritics) con el que se trabajó a un vacío de ~0.005 kPa. Las mediciones de fisisorción se llevaron a cabo en un intervalo de presión relativa (P/P<sub>0</sub>) entre ~0.0026 y ~0.9900, con un tiempo de equilibrio de 10 s. La distribución del tamaño de poro y el volumen de poro se estimaron mediante el método Barret-Joyner-Halenda – BJH – (Barrett, Joyner y Halenda, 1951). Por otro lado, la superficie específica de los materiales fue estimada utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller – BET – (Brunauer, Emmett y Teller, 1938). Todos los métodos fueron provistos por el software MicroActive del equipo.

**3.1.2.3 Reducibilidad.** Se realizó una prueba de reducción a temperatura programada (TPR, por sus siglas en inglés) para obtener el perfil de reducción del catalizador y determinar una temperatura adecuada de reducción. Esta prueba se llevó a cabo en un sistema automatizado de microreactor (CATLAB, Hiden Analytical), conectado en línea a un espectrómetro de masas QGA-MS (Hiden Analytical).

Para realizar la prueba, en un tubo de cuarzo del microreactor, con un diámetro de 0.7 cm, se añadió lana de cuarzo hasta alcanzar una altura de 1.1 cm, seguido de la carga de ~0.1000 g de catalizador. Inicialmente, la muestra se sometió a una etapa de secado durante 1.5 h bajo un flujo de 50 mL/min de Ar (Messer, grado 5), con una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta alcanzar 300 °C y, posteriormente, se enfrió hasta 70 °C bajo el mismo flujo de Ar. Finalmente, se introdujo una mezcla al 2 % v/v de H<sub>2</sub> en Ar (0.4 mL/min de H<sub>2</sub> y 49.6 mL/min de flujo de Ar) (Messer, Grado 5), mientras la temperatura aumentaba a razón de 3 °C/min hasta alcanzar los 800 °C.

**3.1.2.4 Concentración de níquel expuesto en superficie.** Mediante quimisorción volumétrica estática con hidrógeno, se determinó la concentración de níquel expuesto en la superficie del catalizador. Para ello, se cargaron ~0.5000 g de catalizador en un reactor de lecho fijo en forma de U, de 10 mm de diámetro fabricado en cuarzo, utilizando el equipo 3FLEX™ (Micromeritics). La muestra fue sometida a un tratamiento de reducción, basado en la temperatura máxima de reducción obtenida del TPR, a 300 °C durante 3 h bajo un flujo continuo de H<sub>2</sub> (Messer, ultra alta pureza grado 5) a 60 mL/min. Posteriormente, se desgasificó bajo condiciones de vacío ~0.006 kPa hasta alcanzar la temperatura de análisis de 35 °C. La prueba consistió en aumentar la presión hasta 60.80 kPa y seguidamente el equipo introdujo pulsos de

H<sub>2</sub> para medir la cantidad de gas adsorbido, para finalmente determinar la cantidad de sitios activos.

A través de los resultados de la prueba, se obtuvieron las isothermas de adsorción de H<sub>2</sub> y el porcentaje de dispersión del metal. Con la dispersión se obtuvo la concentración de sitios metálicos en términos de moles de níquel por gramo de catalizador (ver Ecuación 3), asumiendo un factor estequiométrico de 1 entre el níquel y el hidrógeno.

$$C_{Ni} = m_{cat} * \%p/p_{Ni} * D_{\%} \quad (\text{Ec.3})$$

Donde,  $C_{Ni}$  representa la concentración de Ni,  $m_{cat}$  es la masa de catalizador utilizada en gramos,  $\%p/p_{Ni}$  es el porcentaje de níquel en el catalizador (determinado por absorción atómica) y  $D_{\%}$  es el porcentaje de dispersión del metal.

Además, a partir del porcentaje de dispersión del metal ( $D_{\%}$ ) se calculó el diámetro medio de partícula de Ni ( $d_{p_{Ni}}$ ) en el catalizador de acuerdo con la siguiente ecuación (Bergeret & Gallezot, 2008):

$$d_{p_{Ni}} = \frac{6 * V_m}{D_{\%} * a_m} \quad (\text{Ec.4})$$

Donde  $V_m$  es el volumen ocupado por un átomo en el interior del metal y  $a_m$  es el área ocupada por un átomo en una superficie policristalina. De acuerdo con lo reportado por Bergeret & Gallezot (2008), estos valores para el Ni son 10.95 Å<sup>3</sup> y 6.51 Å<sup>2</sup>, respectivamente.

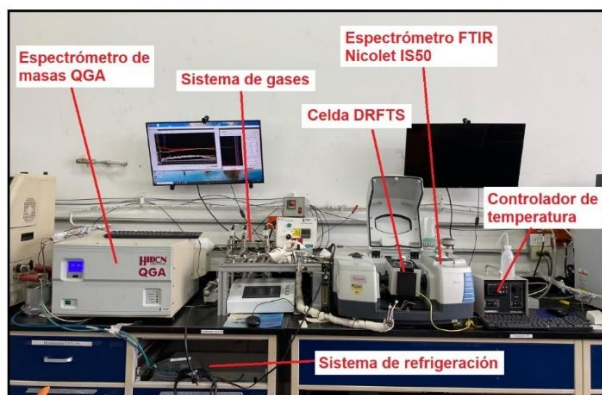
## 3.2 Ajuste y configuración del sistema de reacción

### 3.2.1 Puesta en marcha de la celda DRIFTS

Inicialmente, se inspeccionó y adecuó el sistema DRIFT (Praying Mantis<sup>TM</sup>, Harrick) existente en el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), el cual se presenta en la Figura 3.

**Figura 3.**

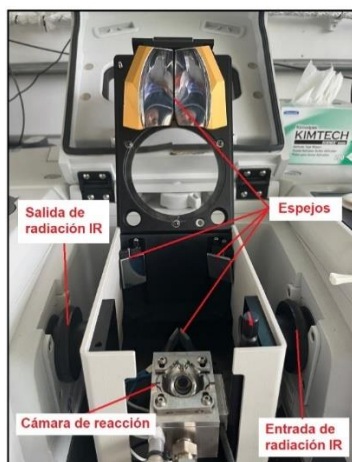
*Esquema general del sistema DRIFTS.*



Además, se inspeccionó que los espejos, la cámara de reacción (portamuestra) y la entrada y salida del láser a la celda, estuvieran en buenas condiciones (ver Figura 4).

**Figura 4.**

*Partes de la celda DRIFTS.*



Por otro lado, se verificó que las partes fundamentales de la cámara de reacción estuvieran en un estado apto para operar. En la Figura 5 se presentan las partes que permiten llevar a cabo las reacciones y establecer las condiciones de operación, entre las que se incluyen el domo, las conexiones de los termopares, el sistema de refrigeración y las conexiones de entrada y salida de gases.

**Figura 5.**

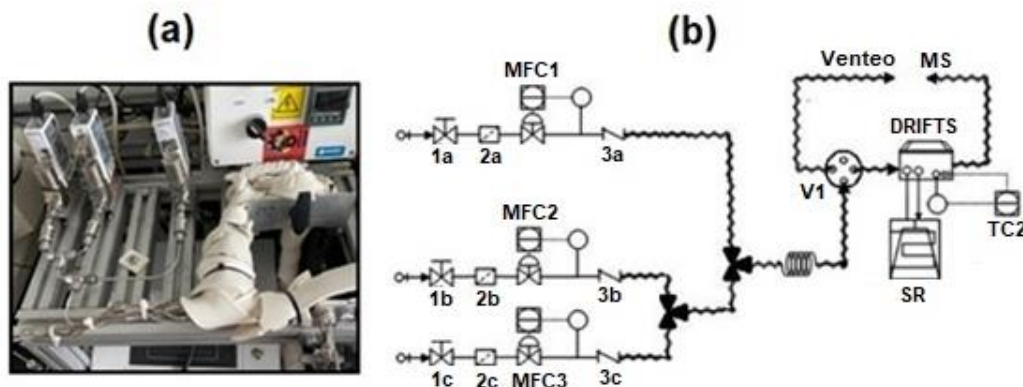
*Partes fundamentales de la cámara de reacción.*



Se modificó el sistema de suministro de gases, Figura 6, de tal forma que pudiesen pasar en simultáneo por la celda los reactivos: H<sub>2</sub> (Cryogas, grado 5), CO<sub>2</sub> (4.9% v/v en Ar, Messer) y el gas de arrastre, Ar (Messer, grado 5). Se incorporaron válvulas de bola y válvulas antirretorno para proteger los controladores de flujo másico (MFC EL-FLOW Prestige de Bronkhorst), los cuales fueron calibrados utilizando un medidor de flujo por burbuja y los softwares FlowDDE y FlowView de Bronkhorst, asegurando así una dosificación precisa de los gases. Las curvas de calibración se encuentran en el Apéndice A. En este sistema, tal como se observa en la Figura 6b, los gases se alimentan a través de válvulas de bola (1a, 1b y 1c) y luego pasan por filtros de partículas de 5 µm (2a, 2b y 2c), para asegurar la vida útil de los controladores de flujo (MFC 1, MFC 2 y MFC3). Posteriormente, los gases pasan por válvulas antirretorno con presión de apertura de 6.89 kPa (3a, 3b y 3c) y atraviesan un serpentín hasta llegar a una válvula de bola de cuatro vías (V1). Aquí la corriente se puede enviar a venteo o a la celda DRIFTS, la cual está conectada al sistema de refrigeración (SR) y al controlador de temperatura PID (TC2, Watlow). Finalmente, el efluente de la celda va al espectrómetro de masas (MS, QGA Hiden) para realizar el análisis de los gases a la salida de la celda.

**Figura 6.**

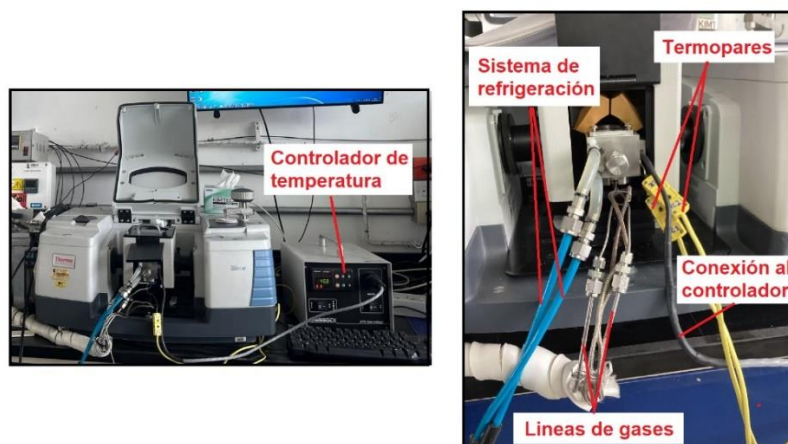
*Sistema de gases: (a) líneas de gases y sus respectivos controladores y (b) diagrama de flujo.*



El sistema de refrigeración se conectó al circuito de enfriamiento con agua a  $\sim 5$  °C, con el propósito de mantener la integridad térmica de la cámara de reacción durante los experimentos, ver Figura 7. Además, debido a que la temperatura medida en la celda no coincidía con la temperatura configurada en el controlador de temperatura (Watlow PID), este fue calibrado y configurado para operar en un intervalo de temperatura entre 25 y 300 °C. La curva de calibración se encuentra en el Apéndice A.

**Figura 7.**

Montaje de la celda DRIFTS conectada al sistema de refrigeración, líneas de reactivos y controlador de temperatura.



Adicionalmente, el sistema DRIFTS se conectó a un espectrómetro de masas (QGA, Hiden Analytical) para habilitar el monitoreo en línea de los reactivos y de los productos generados durante la reacción, ver Figura 3. Finalmente, debido a que el límite de operación de la celda son 350 °C, se adecuó un sistema de reducción *ex-situ* (descrito en el Apéndice B) para activar previamente el catalizador. El protocolo de reducción se describe en la siguiente sección.

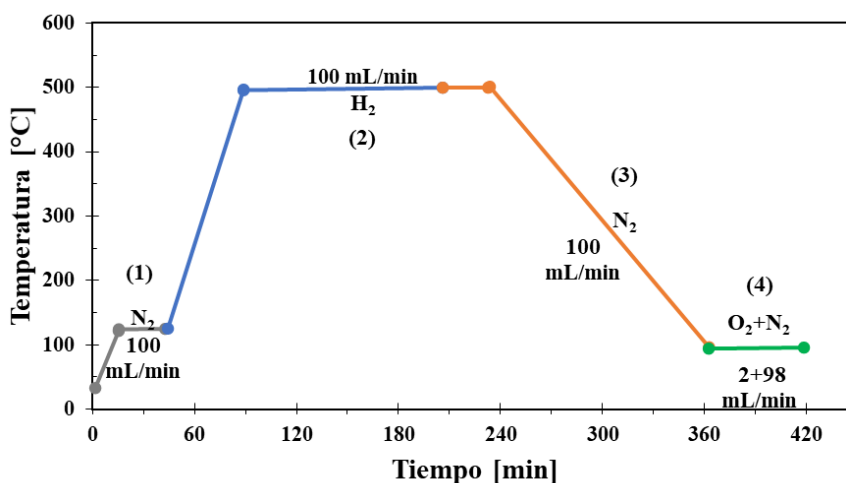
### 3.3 Evaluación de la dinámica de reacción

Para determinar la dinámica de la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>, se realizaron pruebas a 200 °C, 250 °C y 300 °C. Como primer paso, el catalizador se sometió a una reducción *ex-situ*, la cual consistió en poner ~0.1000 g de catalizador en el reactor y someterlo a un proceso de 4 etapas, como se muestra en la Figura 8. Inicialmente, para purgar el sistema y secar el catalizador, en la etapa 1 se introdujo un flujo de 100 mL/min de N<sub>2</sub> a 120 °C por 30 min con una rampa de 5 °C/min. Posteriormente, en la etapa 2 se sometió el catalizador a un flujo de 100 mL/min de H<sub>2</sub> como gas reductor a 500 °C por 5 h, a una rampa de 5 °C/min. Luego de la reducción, en la etapa 3 se bajó la temperatura a 25 °C en un flujo de 100 mL/min de N<sub>2</sub>.

Finalmente, en la etapa 4 se aplicó un flujo controlado de 2 mL/min de O<sub>2</sub> en mezcla con 98 mL/min de N<sub>2</sub>, para realizar la pasivación del material, garantizando su manipulación segura y evitando la oxidación descontrolada al contacto con el aire.

### Figura 8.

*Etapas del protocolo de reducción ex-situ.*



Posteriormente, el catalizador se maceró en un mortero de ágata hasta alcanzar un polvo fino, se pesaron ~0.0500 g y se cargó en la cámara de reacción de la celda DRIFTS sobre un lecho de lana de cuarzo que impedía que la muestra se filtrara por el ducto de salida de los gases. Antes de iniciar la reacción, el catalizador fue sometido a una segunda reducción en la celda a 300 °C durante 1 h, utilizando un flujo de 100 mL/min de H<sub>2</sub>. Como se muestra en la Figura 9, el protocolo de reacción inició en la etapa 1 calentando el sistema hasta la temperatura de reacción, bajo un flujo de Ar de 56.7 mL/min con una rampa de 5 °C/min. Antes de introducir la mezcla reactiva, el sistema se desvió a un conducto *bypass* para obtener las señales del alimento en el espectrómetro de masas. Seguidamente, en la etapa 2 se expuso al catalizador a un flujo de 56.7 mL/min de la mezcla reactiva, con una relación molar CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> de 1:4, correspondiente a 2.02 kPa de CO<sub>2</sub>, 8.11 kPa de H<sub>2</sub> y 9.11 kPa de Ar. Después de la reacción, el catalizador se sometió a una

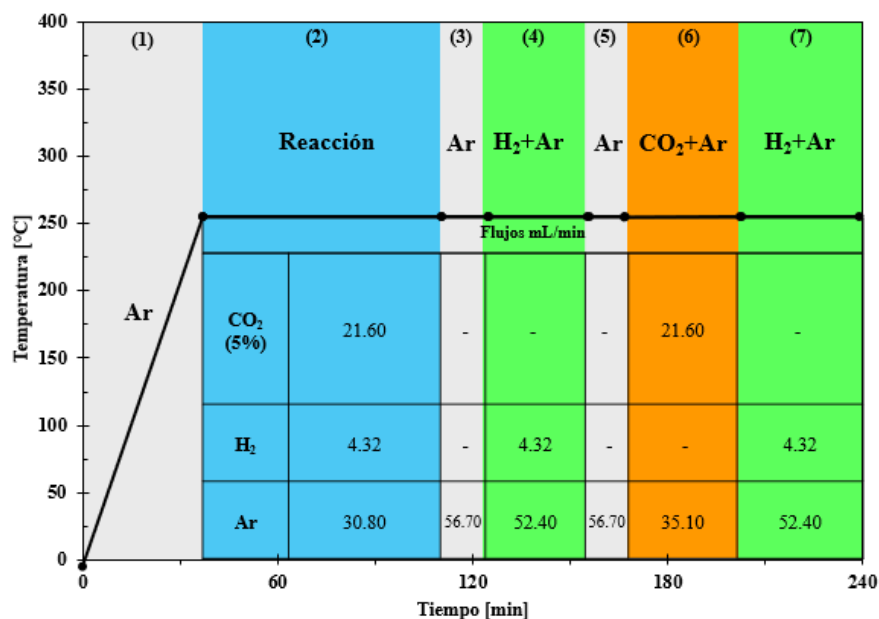
limpieza de 3 etapas para estudiar la dinámica de la reacción. Primero, en la etapa 3 se pasó un flujo de 56.7 mL/min de Ar, luego en la etapa 4 una mezcla de H<sub>2</sub>/Ar de 56.7 mL/min y, por último, 56.7 mL/min de Ar en la etapa 5 (todo a la misma temperatura de la reacción). Finalmente, se introdujeron flujos individuales de cada reactivo, manteniendo un flujo total de 56.7 mL/min para conservar una velocidad espacial en la celda de 68040 mL/g<sub>cat</sub> h. Aquí, se llevó a cabo la etapa 6 en donde se alimentó solo CO<sub>2</sub> como gas reactivo, utilizando 1.08 mL/min de CO<sub>2</sub> y 55.62 mL/min de Ar y, por último, una etapa 7 de solo H<sub>2</sub>, en donde se introdujeron 4.32 mL/min de H<sub>2</sub> y 52.4 mL/min de Ar. La conversión de los reactivos se estimó mediante la ecuación 5, según lo establecido por Fogler (1987).

$$X_r = \frac{F_r^0 - F_r}{F_r^0} \quad (\text{Ec.5})$$

Donde,  $F_r^0$  y  $F_r$  son los flujos molares de los reactivos a la entrada y a la salida de la celda.

### Figura 9.

*Protocolo para las pruebas de evaluación de la dinámica de reacción.*



### 3.4 Evaluación del efecto de la temperatura y la presión parcial de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>

Se realizaron pruebas a diferentes condiciones para determinar el efecto de la temperatura del sistema y la presión parcial de los reactivos sobre la dinámica de la reacción. Cada variable tenía tres niveles: la presión parcial de los reactivos que se varió así: (i) 5.07 kPa de H<sub>2</sub> con 5.07 kPa de CO<sub>2</sub>, (ii) 7.09 kPa de H<sub>2</sub> con 3.05 kPa de CO<sub>2</sub>, y (iii) 8.11 kPa de H<sub>2</sub> con 2.03 kPa de CO<sub>2</sub>, ver Tabla 3; y la temperatura en 200 °C, 250 °C y 300 °C. Es decir, para cada valor de presión de la Tabla 3 se realizaron pruebas a las 3 temperaturas antes referidas. En todos los casos, se ajustó el valor del flujo de Ar para mantener una velocidad espacial de 68040 mL/g<sub>cat</sub> h.

**Tabla 3.**

*Flujos establecidos para la evaluación del efecto de las presiones parciales.*

No.	Presión parcial de H <sub>2</sub> [kPa]	Presión parcial de CO <sub>2</sub> [kPa]	Flujo de CO <sub>2</sub> [mL/min]	Flujo de H <sub>2</sub> [mL/min]
1	5.07	5.07	2.70	2.70
2	7.09	3.05	1.80	3.60
3	8.11	2.03	1.08	4.32

En estas pruebas, inicialmente se redujo el catalizador igual que en las pruebas anteriores (ver Sección 3.3). Posteriormente, para iniciar la reacción, se llevó a cabo el siguiente protocolo: se calentaba el sistema a la temperatura deseada bajo un flujo de Ar de 56.7 mL/min, a una rampa de 5 °C/min. Una vez se alcanzaba la temperatura, el sistema se sometía a un flujo de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> por 2 h, de acuerdo con los flujos mostrados en la Tabla 3. Como variables de respuesta se analizaron el comportamiento de los picos en los espectros, enfocado en su aparición o desaparición, así como en la variación de la intensidad de los picos asignados a los diferentes intermedios, reactivos y productos.

## 4. Resultados y discusión

## 4.1 Propiedades fisicoquímicas del catalizador

### 4.1.1 Contenido metálico

El análisis de los resultados de absorción atómica permitió evidenciar que la concentración total de níquel del catalizador es de aproximadamente 17.2 %p/p, con una eficiencia de impregnación de 90.1%. Este resultado indica que el proceso de síntesis fue efectivo para la incorporación del metal en el soporte.

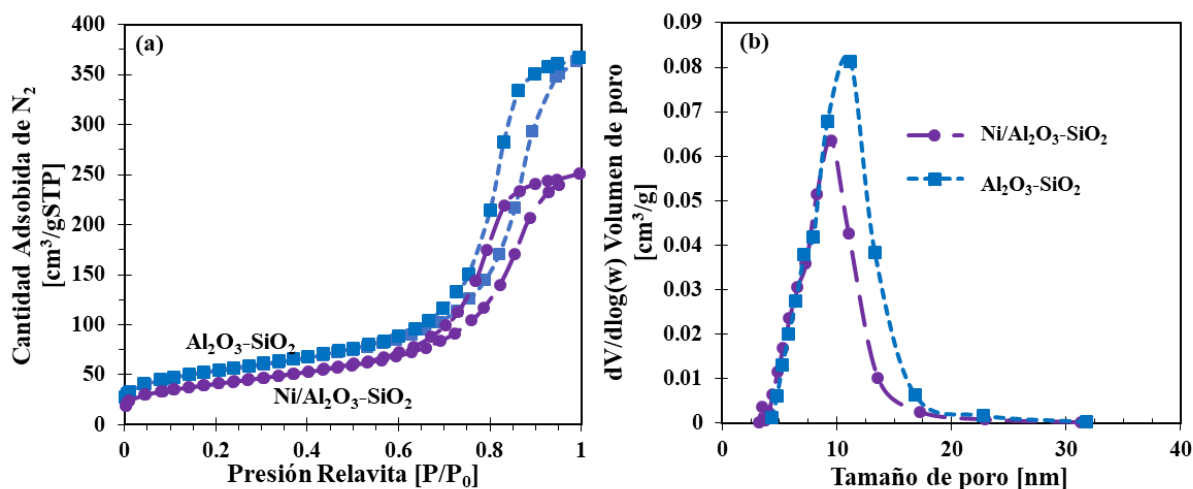
Por otro lado, en el Apéndice C se presentan las isotermas de adsorción de H<sub>2</sub> a 35 °C, a través de las cuales se obtuvo una dispersión de 1.7 %, que representa 51.9 μmol de Ni en superficie por gramo de catalizador. Partiendo sobre la base de estos resultados, el tamaño de partícula de Ni obtenido fue de 69.4 nm. Este tamaño es significativamente mayor que los reportados en la literatura para catalizadores eficientes en la metanación de CO<sub>2</sub> como Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de 20.1 nm (Kuhadomlap *et al.*, 2024). De acuerdo con (Chein y Wang, 2020), la conversión de CO<sub>2</sub> puede mejorarse aumentando la carga de Ni (hasta 10% de Ni), pero una carga excesiva reduce la dispersión del metal y aumenta el tamaño de partícula, disminuyendo la actividad catalítica. En el estudio de Gao *et al.* (2013), se encontró que la conversión de CO<sub>2</sub> en la metanación depende fuertemente del tamaño de partícula de Ni. Los catalizadores con partículas de 10–20 nm alcanzaron una conversión de ~85%, mientras que aquellos con partículas más pequeñas (5–10 nm) o más grandes (20–35 nm) presentaron conversiones más bajas, de ~65% y ~70%, respectivamente. Esto se debe a que las partículas metálicas de mayor tamaño tienen menos área metálica expuesta y, por ende, una menor cantidad de sitios para llevar a cabo la reacción (Zhang *et al.*, 2022; Omarov *et al.*, 2022).

### 4.1.2 Propiedades texturales

La Figura 10a presenta las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> registradas para el soporte y el catalizador, mientras que las curvas de distribución de tamaño de poro se muestran en la Figura 10b. Además, las propiedades texturales de los distintos materiales se resumen en la Tabla 4.

**Figura 10.**

*Propiedades texturales del soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> y catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. a) Isotermas de adsorción-desorción. b) Distribución de tamaños de poro.*



**Tabla 4.**

*Propiedades texturales del soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> y catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.*

Material	Área BET [m <sup>2</sup> /g]	Volumen poro [cm <sup>3</sup> /g]	Tamaño poro [nm]	C <sub>BET</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	192.5	0.55	10	153
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	147.6	0.37	9	114

De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, tanto el soporte como el catalizador exhiben isotermas de tipo IV, características de materiales mesoporosos (Thommes *et al.*, 2015). En cuanto al bucle de histéresis, este se clasifica como tipo H<sub>2</sub>(b), lo que indica la presencia de

poros con cuellos de botella o estructuras irregulares que dificultan la desorción del N<sub>2</sub> (Kuhaudomlap *et al.*, 2024). Por otro lado, se observó que la incorporación de níquel provocó una disminución en el área superficial (de 192.5 a 147.6 m<sup>2</sup>/g) y el volumen de poro del catalizador (de 0.55 a 0.37 cm<sup>3</sup>/g), respecto al soporte. Sin embargo, se evidenció un leve desplazamiento de la curva de distribución de tamaño de poro, donde se suprimieron los poros más grandes, lo que sugiere que el metal se depositó dentro de la red porosa del soporte modificando ligeramente su estructura global. Este comportamiento es coherente con lo reportado por Thommes *et al.* (2015), donde la impregnación metálica suele generar reducción de la porosidad al modificar la distribución de tamaños de poro. Por otro lado, la forma del bucle de histéresis sugiere que la distribución del Ni es relativamente uniforme, ya que no se observó un cambio drástico en la histéresis, lo que indica que la impregnación se produjo de manera homogénea en la red porosa del soporte. En conjunto, estos resultados evidencian que el Ni se impregna preferentemente dentro de los poros de mayor tamaño, con una buena distribución del metal sobre el soporte.

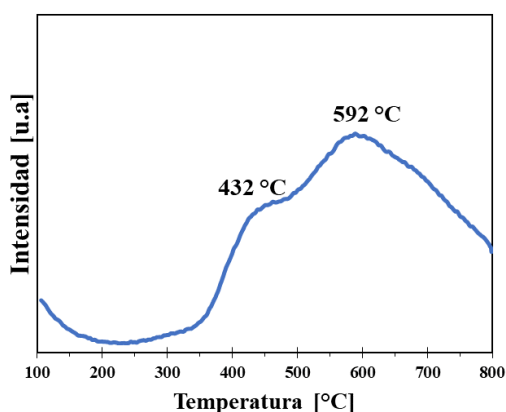
#### **4.1.3 Reducibilidad**

La Figura 11 presenta el perfil de reducción (TPR) del catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, representado por la señal de producción de agua. El agua se genera cuando al calentar el catalizador en presencia de flujo de H<sub>2</sub>, éste reacciona con el óxido de níquel para transformarlo en níquel metálico, liberando agua como subproducto (Sá *et al.*, 2013). En el perfil TPR observamos dos picos: uno a ~432 °C, asociado a la reducción de especies de NiO a Ni con débil interacción con el soporte, y otro a temperatura más alta (~592 °C), relacionado con NiO que probablemente interacciona más fuertemente con el soporte (Giarnieri *et al.*, 2025, Kim *et al.*, 2005). Esto sugiere que el catalizador presenta una distribución heterogénea de tamaño de

partícula, que corresponden a un tamaño medio de 69.4 nm, según lo establecido por las pruebas de quimisorción.

### Figura 11.

*Perfil de producción agua durante la reducción a temperatura programada del catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.*



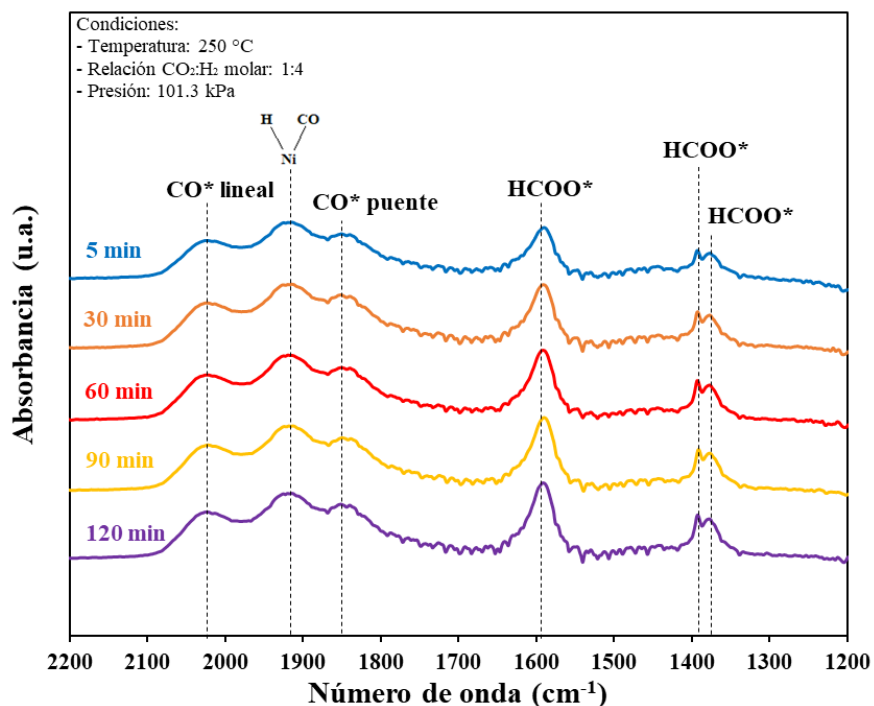
## 4.2 Dinámica de la reacción

La Figura 12 muestra la evolución en el tiempo de los espectros DRIFTS obtenidos de la superficie del catalizador durante la reacción de metanación realizada a 250 °C y con una relación molar CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> de 1:4. Los espectros fueron registrados cada 5 min, pero se seleccionaron para la figura cinco de ellos en diferentes tiempos (5, 30, 60, 90 y 120 min), permitiendo observar las especies adsorbidas y los intermediarios que reaccionan en la superficie. Como se observa, la aparición de los picos en 1370, 1390 y 1590 cm<sup>-1</sup> corresponden a especies de formiato (HCOO\*) que se encuentran adsorbidas en la superficie (Muroyama *et al.*, 2016). Según González-Castaño *et al.* (2023), los picos que aparecen en el rango de 1800–2100 cm<sup>-1</sup> se asignan a especies de carbonilo que se encuentran adsorbidos en la superficie. Por lo tanto, se estableció que en 1850 cm<sup>-1</sup> se encuentran las especies de CO adsorbidas tipo puente, mientras que en 2019 cm<sup>-1</sup> se encuentra el CO adsorbido linealmente. Además, según Qin *et al.* (2021), la

banda a 1917 cm<sup>-1</sup> se debe al hidruro de carbonilo de Ni. Estos autores se basan en los resultados de la reacción de metanación en catalizadores bimetalicos Ni-M/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Fe, Co o Mn).

### Figura 12.

*Evolución del espectro DRIFTS durante la metanación de CO<sub>2</sub> a 250 °C sobre el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> con una relación CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> de 1:4.*



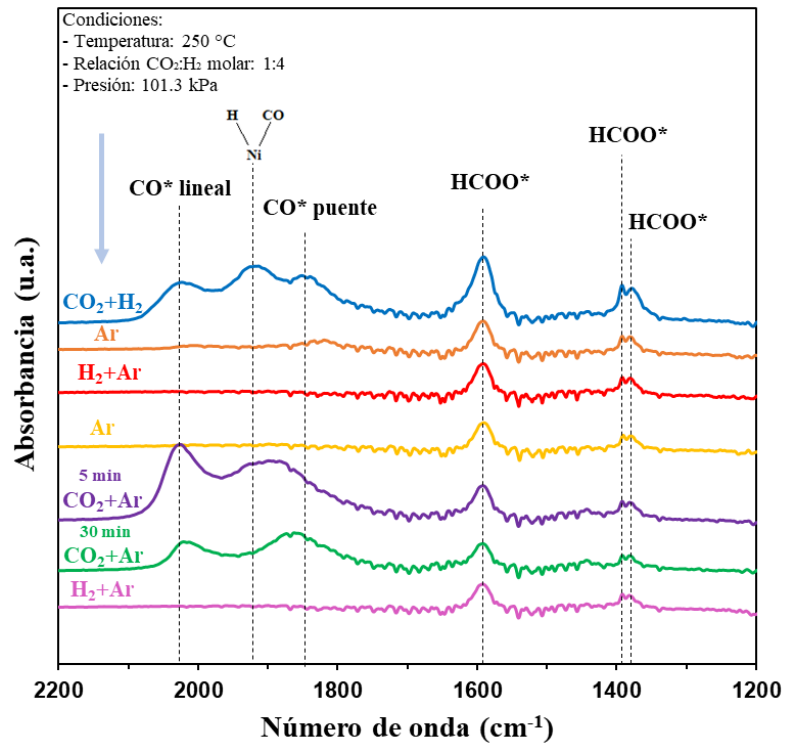
La presencia de las especies carbonilo en la superficie sugiere que el mecanismo de reacción sigue la vía disociativa, ver Tabla 2, debido a que son especies características de este mecanismo, producto de la disociación directa de CO<sub>2</sub>: CO<sub>2</sub> → CO + O\* (Bobadilla *et al.*, 2016). Sin embargo, la aparición de los picos de formiato contradice esta vía, dado que esta especie no forma parte del mecanismo disociativo, sino que, por el contrario, es un intermediario clave en el mecanismo asociativo. Lo anterior, puede causar confusión al establecer la ruta que sigue la reacción de Sabatier en el catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, pero de acuerdo con los estudios realizados por Villagra-Soza *et al.* (2024) en catalizadores de NiCo y Park *et al.* (2022) en

catalizadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el formiato es una especie espectadora, es decir, que no participa en la reacción, debido a que no se consume.

Esta formación de especies CO\* como intermediarios se analizó al someter el catalizador a pruebas transitorias, donde se iban modificando las condiciones de flujo, ver Figura 9. En la Figura 13 se observan los espectros registrados en cada una de las etapas, donde al introducir un flujo de H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> (línea azul en la Figura 13), se obtienen los picos característicos ya mencionados en la Figura 12. Luego, al cambiar a flujo de Ar (línea naranja), las especies CO\* desaparecen casi en su totalidad, lo que indica que son desorbidas o hidrogenadas hacia metano. Únicamente se observa una pequeña cantidad de carbonilos adsorbidos en puente 1825 cm<sup>-1</sup>, los cuales es posible que no hayan podido desorberse debido a la deficiencia de hidrógeno en el sistema. Por otro lado, las especies formiato se mantienen presentes, pero con menor intensidad, lo que confirma su fuerte interacción con la superficie del catalizador. Sin embargo, según Muroyama *et al.* (2016), estas especies no participan en la metanación de CO<sub>2</sub>, siendo el CO\* el intermediario principal, que luego es hidrogenado hacia CH<sub>4</sub>. Esto se puede evidenciar cuando la superficie “limpia” se somete a flujo de hidrógeno (línea naranja en la Figura 13), donde únicamente se observó la desaparición de los carbonilos en 1825 cm<sup>-1</sup> que fueron hidrogenados hacia metano. Esta formación de metano se aprecia con un pequeño pico de metano en el espectro de masa de la Figura 14 durante los primeros minutos. Por otro lado, no se observó un cambio en la intensidad de las especies HCOO\* aún en presencia de hidrógeno, lo que confirma que únicamente actúan como especies espectadoras que ocupan sitios del catalizador (Villagra-Soza *et al.*, 2024; Park *et al.*, 2022; Quindimil *et al.*, 2022)

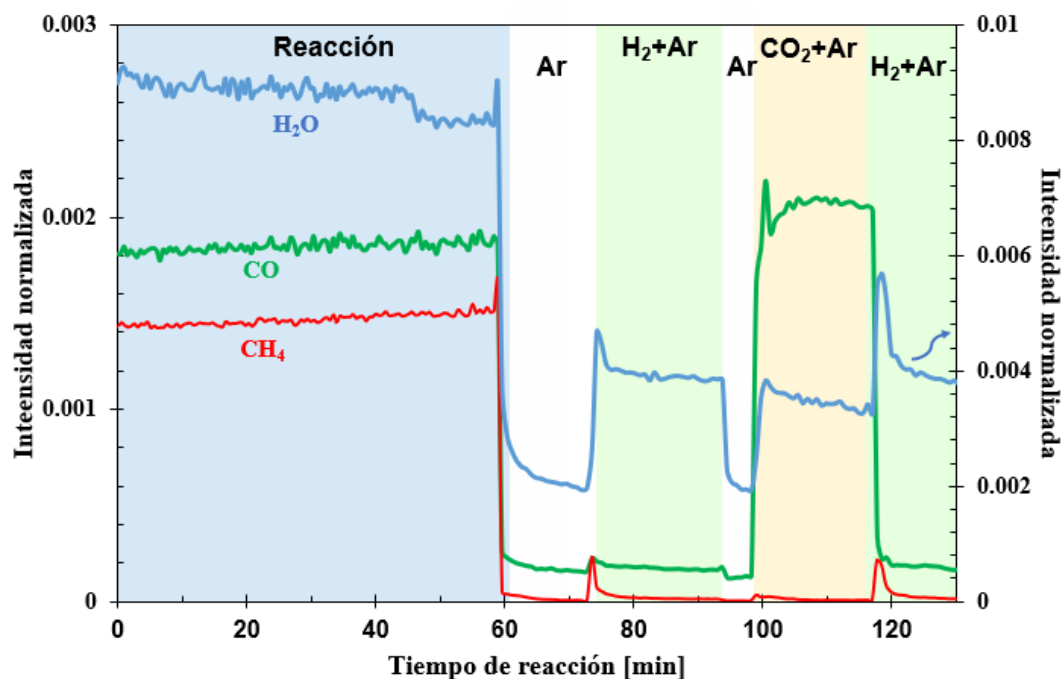
**Figura 13.**

*Evolución del espectro DRIFTS durante la metanación de CO<sub>2</sub> a 250 °C sobre el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> con una relación molar CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> de 1:4.*



**Figura 14.**

Señal espectrómetro de masas de CH<sub>4</sub> ( $m/z=15$ ), CO ( $m/z=28$ ), H<sub>2</sub>O ( $m/z=18$ ) durante las etapas de reacción.



Por otro lado, cuando el catalizador se expuso únicamente a un flujo de CO<sub>2</sub> durante 5 y 30 min (líneas verde y morada en la Figura 13, respectivamente), se detectó nuevamente la formación de especies CO\*, con bandas características en 2019 cm<sup>-1</sup> y 1850 cm<sup>-1</sup>. En este caso, el pico en 2019 cm<sup>-1</sup> correspondiente al CO\* lineal, presentó una mayor intensidad en comparación con la etapa de reacción, lo que sugiere que la exposición del catalizador solo a CO<sub>2</sub> promueve la formación y acumulación de CO adsorbido en la superficie sin que este sea consumido en una reacción de hidrogenación (Wang *et al.*, 2016). Entre 1850 y 1917 cm<sup>-1</sup> se observa una única banda ancha, atribuida al CO adsorbido en configuración puente (González-Rangulan *et al.*, 2023). Cabe destacar que en esta etapa no aparece el pico característico del hidruro de carbonilo de Ni (1917 cm<sup>-1</sup>), lo cual se debe a la ausencia de H<sub>2</sub> disponible para

hidrogenar el CO adsorbido y formar dicha especie (Qin *et al.*, 2021). Esto confirma que la disociación de CO<sub>2</sub> a CO ocurre únicamente en interacción con la superficie del catalizador y no mediante la hidrogenación de especies formiato preexistentes.

Adicionalmente, tras 30 min de exposición al flujo de CO<sub>2</sub>, se observa una disminución significativa en los picos de las especies CO adsorbidas, lo que indica su fácil desorción debido a la baja interacción con la superficie. Esto también se evidencia con el aumento en la señal de CO en el espectro de masas, ver Figura 14. Una vez detenido el suministro de CO<sub>2</sub> y reemplazado por un flujo de H<sub>2</sub> y Ar (línea rosada en la Figura 13), las bandas de los carbonilos desaparecen y se observa la formación de picos de metano y agua en el espectro de masas, lo que sugiere que las especies CO\* fueron desorbidas y/o convertidas en metano (Wang *et al.*, 2016). Mientras tanto, las especies HCOO\* formadas durante la adsorción de CO<sub>2</sub> se mantienen inactivas, corroborando que no intervienen en el mecanismo de la reacción. Esto sugiere que la adición de la media monocapa de SiO<sub>2</sub> al catalizador no modifica la ruta de reacción, ya que González-Castaño *et al.* (2023) en sus espectros durante la metanación de CO en catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtuvo también la formación de los picos de formiatos y observó que tampoco se consumían en la reacción, por ende concluyó que permanecían adsorbidos en la superficie siendo espectadores; lo que confirma que la modificación del soporte no altera significativamente el mecanismo de reacción.

### **4.3 Efecto de las condiciones de operación**

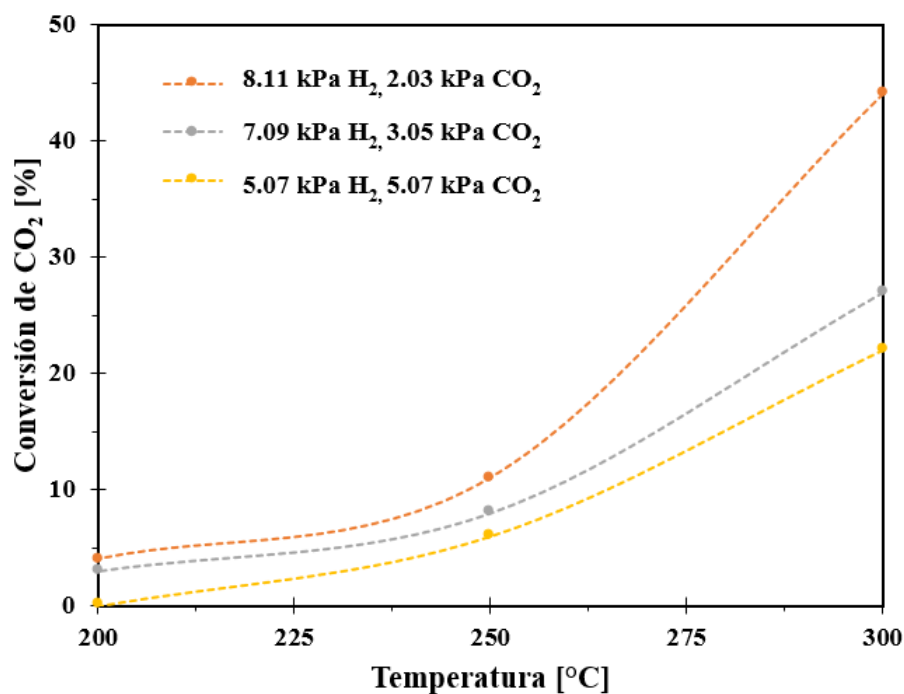
#### **4.3.1 Efecto de la temperatura**

La Figura 15 muestra la variación de la conversión con el aumento de la temperatura para diferentes relaciones de presiones parciales de los reactivos. Como se observa, independiente de la composición del alimento, la conversión de CO<sub>2</sub> aumenta a medida que la temperatura se

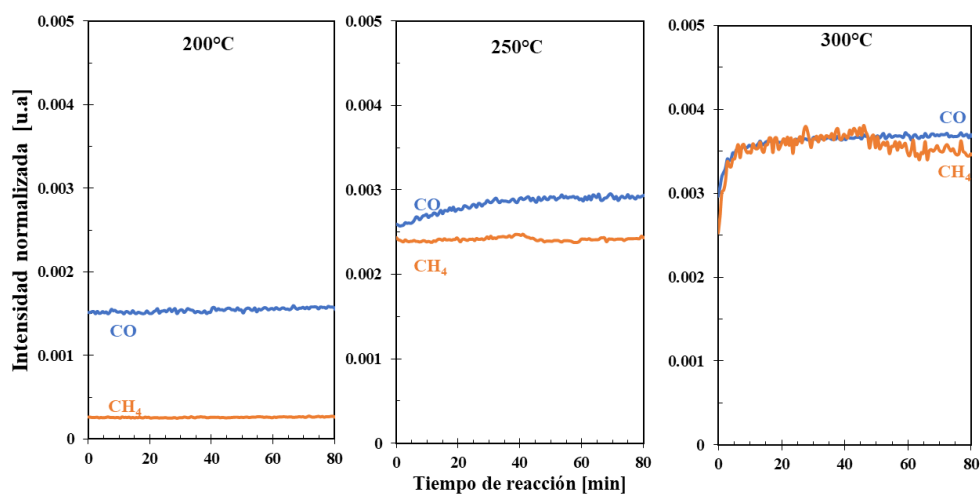
incrementa. Estos resultados coinciden con los reportados por Gac et al. (2019) en un catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donde se encontró que la conversión de CO<sub>2</sub> aumentó aproximadamente del 5 % al 90 % al incrementar la temperatura de reacción de 200 a 350 °C. Por otro lado, en la Figura 17 se observan las señales de CO y CH<sub>4</sub> a diferentes temperaturas de reacción (200, 250 y 300 °C) para la reacción con presiones parciales de 8.11 kPa de H<sub>2</sub> y 2.03 kPa de CO<sub>2</sub>. En esta figura, se observa que la intensidad de ambas señales aumenta con la temperatura, lo que es consistente con el aumento en la conversión de CO<sub>2</sub> observado en la Figura 15. También se observa que al aumentar la temperatura la producción de metano aumenta respecto a la de CO. Esta producción de CO se da a través de la reacción inversa del gas al agua (RWGS: H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> → CO + H<sub>2</sub>O;  $\Delta H = -41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) (Martin, 2010; Wu *et al.*, 2015). De acuerdo con el trabajo de Gac et al. (2019), al aumentar la temperatura de reacción de 200 °C a 350°C la selectividad se mantuvo hacia CH<sub>4</sub> respecto a la de CO.

**Figura 15.**

Variación de la conversión de CO<sub>2</sub> con la temperatura y las presiones parciales de los reactivos.

**Figura 16.**

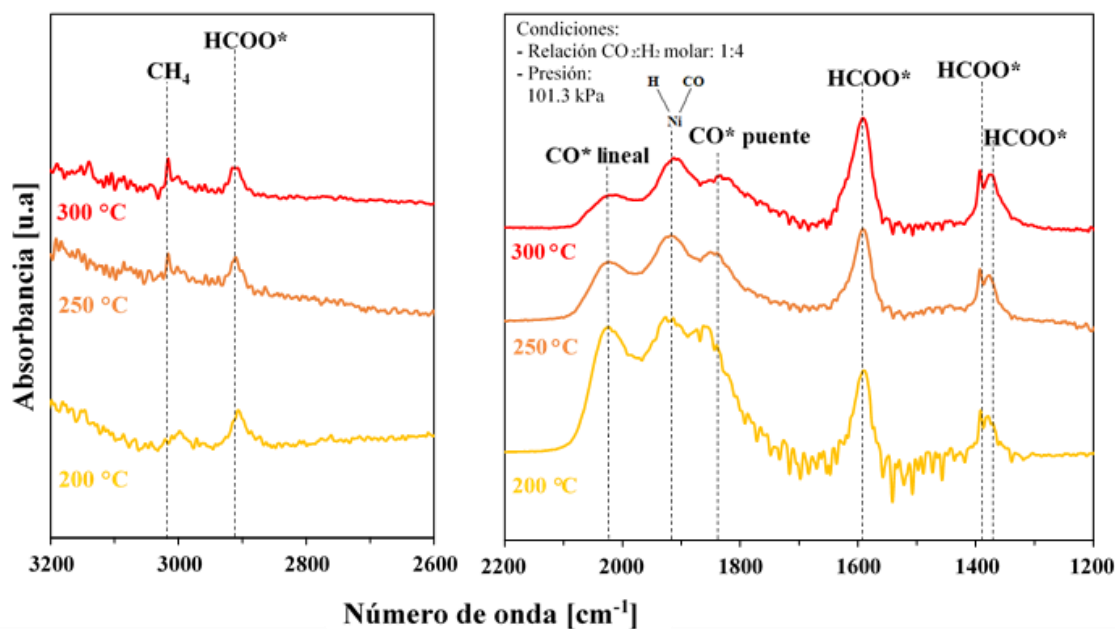
Señal espectrómetro de masas de CH<sub>4</sub> ( $m/z=15$ ), CO ( $m/z=28$ ) durante las reacciones a diferentes temperaturas



El aumento de la producción de CH<sub>4</sub> con la temperatura observado en la Figura 16 se evidencia también en los espectros DRIFTS, ver Figura 17, donde la banda correspondiente al metano (3016 cm<sup>-1</sup>) incrementó su intensidad a mayores temperaturas, lo que indica una mayor formación de metano con el siguiente orden: 300 > 250 > 200 °C. En la región correspondiente a las especies carbonilo (1800-2100 cm<sup>-1</sup>), se observó que los picos disminuyeron su intensidad al aumentar la temperatura. Esto indica que las especies CO\* en la superficie se liberan con mayor facilidad al aumentar la temperatura, ya sea desorbiéndose de la superficie (para producir CO) o siguiendo la ruta de reacción disociativa (para producir metano), lo que explicaría la mayor producción de metano observada. Este fenómeno se debe principalmente a que a mayores temperaturas es más difícil retener especies adsorbidas en superficie, debido a la exotermicidad de los procesos de adsorción (Martin, 2010). Estos resultados coinciden con los reportados por Gac *et al.* (2019), quienes estudiaron catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tanto no promovidos como promovidos con Ce (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En su estudio, se observó que, en el rango de temperatura entre 100 y 350 °C, el incremento de temperatura genera una disminución gradual en la intensidad de los picos de los carbonilos, lo cual indica su conversión a productos gaseosos como CH<sub>4</sub>, CO y H<sub>2</sub>O.

**Figura 17.**

*Espectros DRIFTS obtenidos a distintas temperaturas a los 60 min de la reacción de metanación sobre el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, bajo una presión de 8.11 kPa de H<sub>2</sub> con 2.03 kPa de CO<sub>2</sub>.*



Por otro lado, la señal del formiato adsorbido en 2906 cm<sup>-1</sup> (Muroyama *et al.*, 2016) es más intensa a 200 °C y disminuye progresivamente a temperaturas más altas, lo que sugiere que esta especie se desorbe más rápidamente a temperaturas elevadas. En el apéndice D se encuentran las gráficas a 7.09 kPa de H<sub>2</sub> con 3.05 kPa de CO<sub>2</sub>, y a 5.07 kPa de H<sub>2</sub> con 5.07 kPa de CO<sub>2</sub> en donde se observa la misma tendencia en el cambio de temperatura.

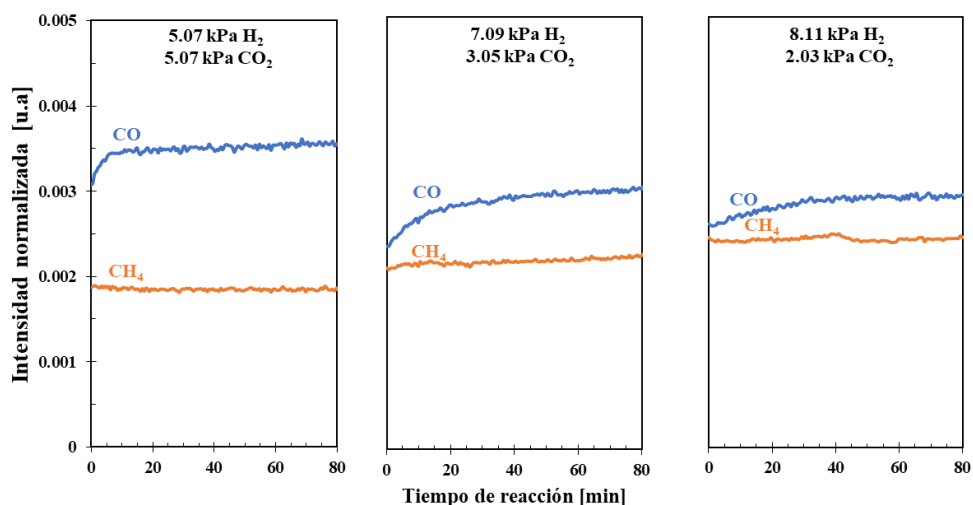
#### 4.3.2 Efecto de las presiones parciales de los reactivos

Como se observó en la figura 15, independiente de la relación de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> usada la conversión de CO<sub>2</sub> mantuvo una tendencia creciente al aumentar la temperatura, sin embargo, este cambio modificó la selectividad del catalizador. La figura 18 presenta los resultados de espectroscopía de masas para la reacción 250 °C a diferentes relaciones de presiones parciales de los reactivos, donde se observa que al aumentar la relación H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> se favorece la producción de

CH<sub>4</sub> respecto a la de CO. Esto se debe a que al haber una mayor cantidad de H<sub>2</sub> disponible se favorece la hidrogenación de las especies CO\*, lo cual se puede ver en la intensificación del pico del hidruro de carbonilo de Ni (1917 cm<sup>-1</sup>) con el aumento en la presión parcial de H<sub>2</sub>, ver Figura 19. Por su parte, en la región 3200-2600 cm<sup>-1</sup>, se observa que a mayor presión parcial de H<sub>2</sub> y menor de CO<sub>2</sub>, la banda correspondiente a CH<sub>4</sub> se intensifica, indicando un incremento en la producción de metano. En el caso de las menores presiones parciales de H<sub>2</sub>, es posible que, al haber menos hidrógeno disponible, las especies de CO\* se desorban, dando paso a la RWGS. Las bandas asociadas a los grupos formiato (1370, 1390, 1590 y 2906 cm<sup>-1</sup>) crecieron levemente cuando aumentó la presión parcial de H<sub>2</sub>, ver Figura 19. En el apéndice E se encuentran las gráficas a 200 °C y 250 °C en donde se observa la misma tendencia en el cambio de las presiones parciales.

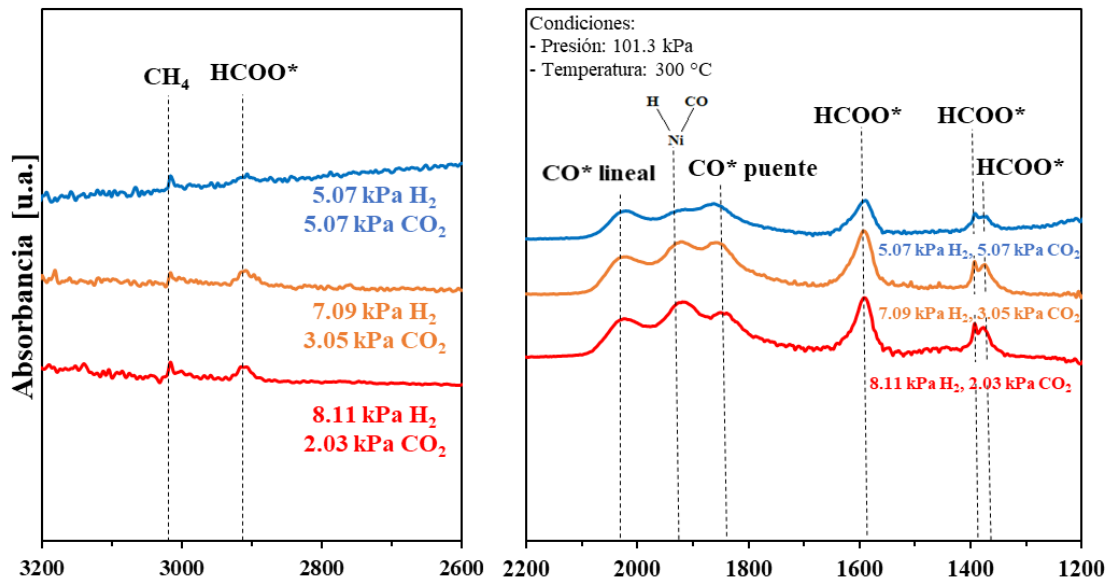
### Figura 18.

*Señal espectrómetro de masas de CH<sub>4</sub> (m/z=15), CO (m/z=28) durante las reacciones a diferentes presiones parciales de reactivos.*



**Figura 19.**

Espectros DRIFTS obtenidos a distintas presiones parciales durante la reacción de metanación sobre el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, a 300 °C.

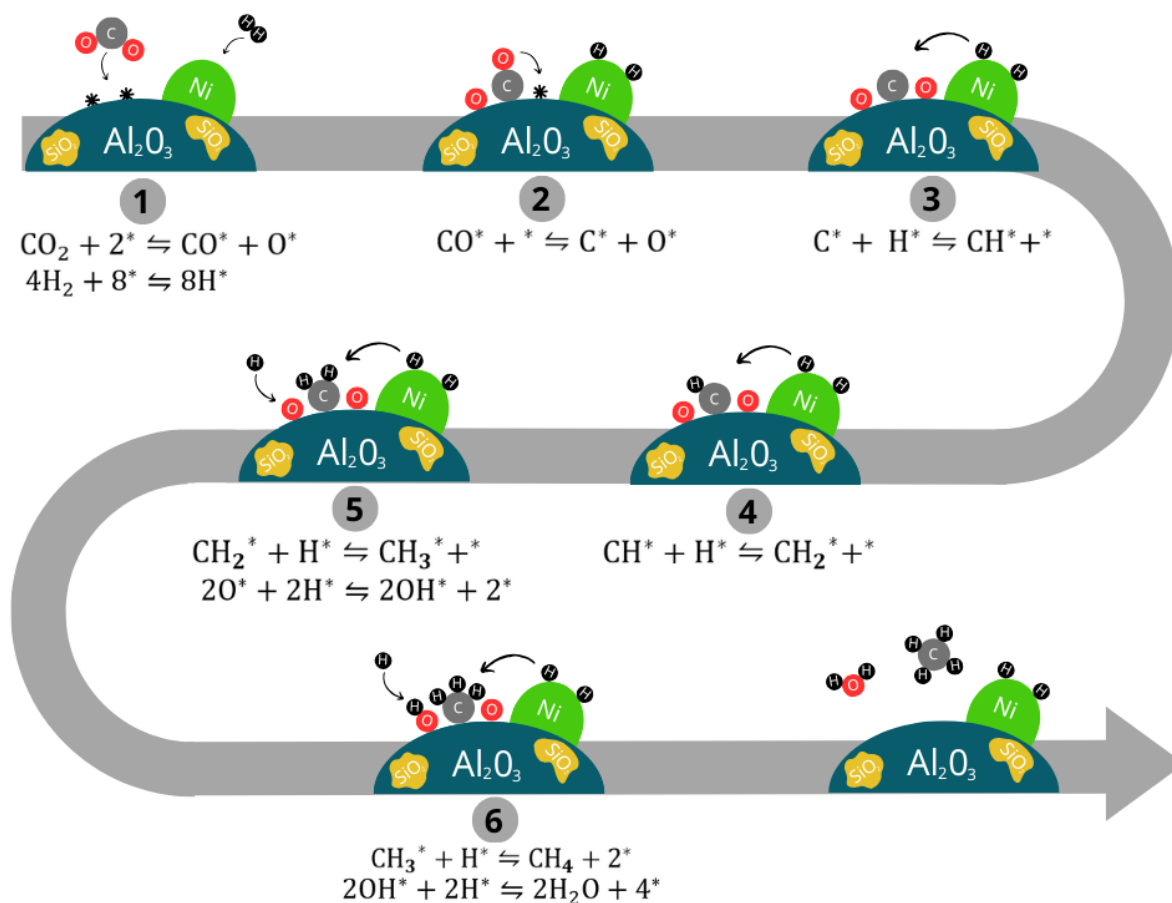


Teniendo en cuenta todo lo expuesto anteriormente, la Figura 20 presenta un posible mecanismo para la reacción de metanación de un catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. En el paso 1, el CO<sub>2</sub> se adsorbe sobre la superficie del catalizador y se disocia en CO\* y O\* en los sitios activos de Ni (González-Castaño *et al.*, 2023). Simultáneamente, el H<sub>2</sub> se disocia en la superficie del Ni, generando especies de H\* disponibles para la hidrogenación. En el paso 2, el CO\* adsorbido experimenta una disociación parcial, formando C\* y O\*, mientras que los átomos de oxígeno se combinan con H\* para generar OH\* y posteriormente H<sub>2</sub>O, que se desorbe de la superficie (Zhou *et al.* 2016). A continuación, en el paso 3, el carbono adsorbido (C\*) es hidrogenado progresivamente a través de intermedios como CH\*, CH<sub>2</sub>\* y CH<sub>3</sub>\* mediante la adición secuencial de H\* (Qin *et al.*, 2021). En la etapa final, el CH<sub>3</sub>\* recibe un último átomo de H\*, formando CH<sub>4</sub>, que se desorbe de la superficie y completa el proceso de metanación del CO<sub>2</sub>

(Bukhari *et al.*, 2018). Por ende, se observó que la sílice dispersa en el soporte no afecta el mecanismo disociativo presentado en la Tabla 2, y, por tanto, la ruta mostrada en la Figura 20 es equivalente, ya que el mecanismo de reacción se lleva a cabo principalmente sobre el níquel y la alúmina.

**Figura 20.**

*Mecanismo de la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> planteado para el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.*



## 5. Conclusiones

En este estudio se logró la puesta a punto de la celda DRIFTS acoplada a un sistema de flujo y un espectrómetro de masas que permitió analizar en tiempo real la dinámica de la

reacción de metanación de CO<sub>2</sub>. El sistema permitió identificar los productos de reacción y las especies adsorbidas en la superficie de un catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, evidenciando que la metanación de CO<sub>2</sub> sigue un mecanismo disociativo, donde el CO<sub>2</sub> se disocia a CO antes de su hidrogenación hacia metano. Así mismo, se determinó que las especies formiato (HCOO\*) no participan activamente en la reacción. Además, se evaluó el efecto de la temperatura y la presión en la conversión de CO<sub>2</sub>, evidenciando su impacto en la formación de productos y en la estabilidad de los intermediarios superficiales, como la desorción de las especies carbonilo con el aumento de la temperatura, así como el aumento de la hidrogenación de estas especies CO\* al incrementar la presión parcial de H<sub>2</sub>. Estos resultados contribuyen a una mejor comprensión del proceso de metanación y sirven como base para futuros estudios del sistema.

### Referencias

- Alarcon, T. (2021). Catalyst and reactor design for carbon dioxide methanation. <http://hdl.handle.net/10803/671781>
- Bergeret, G., & Gallezot, P. (2008). Particle size and dispersion measurements. In Handbook of Heterogeneous Catalysis (Vol. 2, pp. 738-765). Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0038>
- Bobadilla, L. F., Garcilaso, V., Centeno, M. A., & Odriozola, J. A. (2016). Monitoring the reaction mechanism in model biogas reforming by in situ transient and steady-state DRIFTS measurements. *ChemSusChem*, 9(22), 1-12.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Bukhari, S. N., Chong, C. C., Teh, L. P., Vo, D.-V. N., Ainirazali, N., Triwahyono, S., Setiabudi, H. D. (2018). Promising hydrothermal technique for efficient CO<sub>2</sub> methanation over Ni/SBA-15. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.07.018
- Cárdenas-Arenas, A., Quindimil, A., Davó-Quñonero, A., Bailón-García, E., Lozano-Castelló, D., De-La-Torre, U., Pereda-Ayo, B., González-Marcos, J. A., González-Velasco, J. R., & Bueno-López, A. (2020). Isotopic and in situ DRIFTS study of the CO<sub>2</sub> methanation mechanism using Ni/CeO<sub>2</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 265, 118538. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118538>

- Chen, J., Shen, X., Wang, Q., Wang, J., Yang, D., Bold, T., Dai, Y., Tang, Y., & Yang, Y. (2022). CO<sub>2</sub> methanation over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanosheets-stabilized Ni catalysts: Effects of MnO<sub>x</sub> and MoO<sub>x</sub> additives on catalytic performance and reaction pathway. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 63, 102113. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102113>
- Cho, H., & Regalbuto, J. R. (2015). The rational synthesis of pt-pd bimetallic catalysts by electrostatic adsorption. *Catalysis Today*, 246, 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.029>
- González, S. (2020). Power to gas y metanación subterránea
- Fogler, H. S. (1987). Elements of chemical reaction engineering. *Chemical Engineering Science*, 42(10), 2493.
- Gac, W., Zawadzki, W., Raróg-Pilecka, W., Skrzypek, G., & Gac, M. (2019). CO<sub>2</sub> Methanation in the Presence of Ce-Promoted Alumina Supported Nickel Catalysts: H<sub>2</sub>S Deactivation Studies. *Topics in Catalysis*, 62(7-11), 524-534. <https://doi.org/10.1007/s11244-019-01148-3>
- Gao, J., Jia, C., Zhang, M., Gu, F., Xu, G., & Su, F. (2013). Effect of nickel nanoparticle size in Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on CO methanation reaction for the production of synthetic natural gas. *Catalysis Science & Technology*, 3(8), 2009–2015. <https://doi.org/10.1039/c3cy00139c>
- Galhardo, T. S., Braga, A. H., Arpini, B. H., Szanyi, J., Gonçalves, R. V., Zornio, B. F., Miranda, C. R., & Rossi, L. M. (2021). Optimizing active sites for high CO selectivity during CO<sub>2</sub> hydrogenation over supported nickel catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 143(11), 4473–4481. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c12689>
- Giarnieri, I., Chen, S., Ballesteros-Plata, D., Holgado, J. P., Maluta, F., Caballero, A., Ospitali, F., Rodríguez-Castellón, E., Fornasari, G., Beale, A. M., & Benito, P. (2025). Direct

- biogas methanation at moderate pressure: Mechanism investigation over Ni-based catalysts. *Journal Of CO2 Utilization*, 93, 103045.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2025.103045>
- González Arranz, Sergio (2020). Power to gas y metanación subterránea. Proyecto Fin de Carrera/Trabajo Fin de Grado, E.T.S.I. de Minas y Energía (UPM)  
<https://oa.upm.es/view/institution/ETSI=5FEnergia/>.
- González-Castaño, M., González-Arias, J., Bobadilla, L. F., Ruiz-López, E., Centeno, M. Á., & Odriozola, J. A. (2023). In-situ DRIFTS steady-state study of CO<sub>2</sub> and CO methanation over Ni-promoted catalysts. *Fuel*, 338, 127241.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127241>
- González-Rangulan, V. V., Reyero, I., Bimbela, F., Romero-Sarria, F., Daturi, M., & Gandía, L. M. (2023). CO<sub>2</sub> Methanation over Nickel Catalysts: Support Effects Investigated through Specific Activity and Operando IR Spectroscopy Measurements. *Catalysts*, 13(2), 448.  
<https://doi.org/10.3390/catal13020448>
- Hannah Ritchie, Pablo Rosado and Max Roser (2023). CO<sub>2</sub> and Greenhouse: Gas Emissions.  
<https://ourworldindata.org/co2-and-greenhouse-gas-emissions>
- Hasan, M.; Asakoshi, T.; Muroyama, H.; Matsui, T.; Eguchi, K. CO<sub>2</sub> methanation mechanism over Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: An in situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopic study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2021). 23, 5551–5558.
- Huang, J.; Li, X.; Wang, X.; Fang, X.; Wang, H.; Xu, X. (2019). New insights into CO<sub>2</sub> methanation mechanisms on Ni/MgO catalysts by DFT calculations: Elucidating Ni and MgO roles and support effects. *J. CO<sub>2</sub> Util.* 33, 55–63.

- Jacquemin, M., Beuls, A., & Ruiz, P. (2010). Catalytic production of methane from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> at low temperature: Insight on the reaction mechanism. *Catalysis Today*, 157(1), 462–466. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.06.016>
- Jaffar, M. M., Nahil, M. A., & Williams, P. T. (2019). Parametric Study of CO<sub>2</sub> Methanation for Synthetic Natural Gas Production. *Energy Technology*, 7(11). <https://doi.org/10.1002/ente.201900795>
- Karelovic, A., & Ruiz, P. (2013). Mechanistic study of low temperature CO<sub>2</sub> methanation over Rh/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*, 301, 141–153. doi:10.1016/j.jcat.2013.02.009
- Kim, P., Joo, J. B., Kim, H., Kim, W., Kim, Y., Song, I. K., & Yi, J. (2005). Preparation of Mesoporous Ni–alumina Catalyst by One-step Sol–gel Method: Control of Textural Properties and Catalytic Application to the Hydrodechlorination of o-dichlorobenzene. *Catalysis Letters*, 104(3-4), 181–189. doi:10.1007/s10562-005-7949-5
- Kuhaulomlap, S., Srifa, A., Koo-Amornpattana, W. *et al.* Insight and comprehensive study of Ni-based catalysts supported on various metal oxides for CO<sub>2</sub> methanation. *Sci Rep* 14, 23149 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-73848-0>
- Li, L.; Zeng, W.; Song, M.; Wu, X.; Li, G.; Hu, C. (2022). Research Progress and Reaction Mechanism of CO<sub>2</sub> Methanation over Ni-Based Catalysts at Low Temperature: A Review. <https://doi.org/10.3390/catal12020244>
- Lin, J.; Ma, C.; Luo, J.; Kong, X.; Xu, Y.; Ma, G.; Wang, J.; Zhang, C.; Li, Z.; Ding, M. (2019). Preparation of Ni based mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with enhanced CO<sub>2</sub> methanation performance. *RSC Adv.* 9, 8684–8694
- Lin, L., Gerlak, C. A., Liu, C., Llorca, J., Yao, S., Rui, N., Zhang, F., Liu, Z., Zhang, S., Deng, K., Murray, C. B., Rodriguez, J. A., & Senanayake, S. D. (2021). Effect of Ni particle

- size on the production of renewable methane from CO<sub>2</sub> over Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst. *Journal Of Energy Chemistry*, 61, 602-611. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.02.021>
- Martín, L. (2010). *La reacción de metanación* (Proyecto Fin de Carrera). Universidad de Zaragoza, Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Zaragoza.
- Recuperado de <https://zaguan.unizar.es/record/5496/files/TAZ-PFC-2010-429.pdf>
- Mendez, D. (2020). Estudio del proceso de metanación empleando catalizadores basados en metales de transición soportados en alúmina y derivados del óxido de grafeno
- Moghaddam, S.V.; Rezaei, M.; Meshkani, F.; Darouhegi, R. (2018). Synthesis of nanocrystalline mesoporous Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> methanation reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* 2018, 43, 19038–19046.
- Moncada, M. (2025). Las emisiones globales de CO<sub>2</sub> alcanzaron un nuevo récord en 2024. *Energías Renovables*. <https://www.energias-renovables.com/panorama/las-emisiones-globales-de-co2-alcanzaron-un-20250128>
- Muroyama, H., Tsuda, Y., Asakoshi, T., Masitah, H., Okanishi, T., Matsui, T., & Eguchi, K. (2016). Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides. *Journal of Catalysis*, 343, 178–184. doi:10.1016/j.jcat.2016.07.018
- Omarov, S. O., Martinson, K. D., Matveyeva, A. N., Chebanenko, M. I., Nevedomskiy, V. N., & Popkov, V. I. (2022). Renewable hydrogen production via glycerol steam reforming over Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts obtained by solution combustion method: The effect of Ni loading. *Fuel Processing Technology*, 236, 107429. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107429>
- Park, S. J., Wang, X., Ball, M. R., Proaño, L., Wu, Z., & Jones, C. W. (2022). *CO<sub>2</sub> methanation reaction pathways over unpromoted and NaNO<sub>3</sub>-promoted Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. *Catalysis Science & Technology*, 12(14), 4637–4650. <https://doi.org/10.1039/D2CY00515H>

- Pérez, O. L., Romeu, D., & Yacamán, M. J. (1983). The relation between dispersion and particle size on supported catalysts. *Journal Of Catalysis*, 79(1), 240-241.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90312-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90312-3)
- Qin, D., Xie, D., Zheng, H., Li, Z., Tang, J., & Wei, Z. (2021). *In-Situ FTIR Study of CO<sub>2</sub> Adsorption and Methanation Mechanism Over Bimetallic Catalyst at Low Temperature. Catalysis Letters*, 151(10), 2894–2905. doi:10.1007/s10562-021-03539-2
- Quindimil, A., Onrubia-Calvo, J. A., Davó-Quñonero, A., Bermejo-López, A., Bailón-García, E., Pereda-Ayo, B., Lozano-Castelló, D., González-Marcos, J. A., Bueno-López, A., & González-Velasco, J. R. (2022). Intrinsic kinetics of CO<sub>2</sub> methanation on low-loaded ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Mechanism, model discrimination and parameter estimation. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 57, 101888. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.101888>
- Redondo, R. (2017). Síntesis de catalizadores NiCu para HDO de guayacol usando como soporte alúmina y alúmina modificada con óxido de silicio.
- Ritchie, H., & Roser, M. (2023). Introducción a datos de las emisiones de gases de efecto invernadero y de CO<sub>2</sub>. World History Project. Recuperado de <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>
- Sá, J., Kayser, Y., Milne, C. J., Fernandes, D. L. A., & Szlachetko, J. (2013). Temperature-programmed reduction of NiO nanoparticles followed by time-resolved RIXS. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(17), 7692. <https://doi.org/10.1039/c3cp54622e>.
- Solis-Garcia, A.; Hernandez, J.F.; Almendarez-Camarillo, A.; FierroGonzalez, J. (2017). Participation of surface bicarbonate, formate and methoxy species in the carbon dioxide methanation catalyzed by ZrInO<sub>2</sub>-supported Ni. *Appl. Catal. B Environ.* 218, 611–620.

- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (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>
- Tobar, T. A., & Erazo, V. (2022). *Detección de intermediarios en reacciones de oxidación catalizadas por óxidos metálicos en modo operando*. Universidad Industrial de Santander. Recuperado de <https://noesis.uis.edu.co/items/32fa2df0-a18c-414e-b14a-913845d88eb5>.
- 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. *J Am Soc Mass Spectrom*. Aug 4;32(8):2135-2143. doi: 10.1021/jasms.1c00090. Epub 2021 Jun 28. PMID: 34181404.
- Villagra-Soza, F., Godoy, S., Karelovic, A., & Jiménez, R. (2022). Scrutinizing the mechanism of CO<sub>2</sub> hydrogenation over Ni, Co and bimetallic NiCo surfaces: Isotopic measurements, operando-FTIR experiments and kinetics modelling. *Journal of Catalysis*, 414, 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.08.018>
- Villagra-Soza, F., Vergara, T., Godoy, S., Karelovic, A., & Jiménez, R. (2024). *Unraveling the mechanistic interplay between CO and CO<sub>2</sub> hydrogenation over Ni, Co, and NiCo catalysts*. SSRN. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4857353>
- Wang, L., Wang, L., & Xiao, F. (2021). Tuning product selectivity in CO<sub>2</sub>hydrogenation over metal-based catalysts. *Chemical Science*, 12(44), 14660-14673. <https://doi.org/10.1039/d1sc03109k>

- Wang, X., Hong, Y., Shi, H., & Szanyi, J. (2016). Kinetic modeling and transient DRIFTS–MS studies of CO<sub>2</sub> methanation over ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*, 343, 185–195. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.02.001>
- Westermann, A., Azambre, B., Bacariza, M. C., Graça, I., Ribeiro, M. F., Lopes, J. M., & Henriques, C. (2015). Insight into CO<sub>2</sub> methanation mechanism over NiUSY zeolites: An operando IR study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174-175, 120–125. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.026>
- Wu, H. C., Chang, Y. C., Wu, J. H., Lin, J. H., Lin, I. K., & Chen, C. S. (2015). *Methanation of CO<sub>2</sub> and reverse water gas shift reactions on Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts: The influence of particle size on selectivity and reaction pathway*. *Catalysis Science & Technology*, 5(8), 4154–4163. <https://doi.org/10.1039/C5CY00667H>
- Xu, X.; Tong, Y.; Huang, J.; Zhu, J.; Fang, X.; Xu, J.; Wang, X. (2020). Insights into CO<sub>2</sub> methanation mechanism on cubic ZrO<sub>2</sub> supported Ni catalyst via a combination of experiments and DFT calculations. *Fuel* 2020, 283, 118867.
- Yu, Y., Chan, Y. M., Bian, Z., Song, F., Wang, J., Zhong, Q., & Kawi, S. (2018). Enhanced performance and selectivity of CO<sub>2</sub> methanation over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> assisted synthesis of Ni CeO<sub>2</sub> catalyst: Kinetics and DRIFTS studies. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 43(32), 15191-15204. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.090>.
- Zhang, Q., Liao, X., Liu, S., Wang, H., Zhang, Y., & Zhao, Y. (2022). Tuning Particle Sizes and Active Sites of Ni/CeO<sub>2</sub> Catalysts and Their Influence on Maleic Anhydride Hydrogenation. *Nanomaterials*, 12(13), 2156. <https://doi.org/10.3390/nano12132156>

Zhou, G., Liu, H., Cui, K., Jia, A., Hu, G., Jiao, Z., Liu, Y., & Zhang, X. (2016). Role of surface Ni and Ce species of Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst in CO<sub>2</sub> methanation. *Applied Surface Science*, 383, 248–252. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.180>

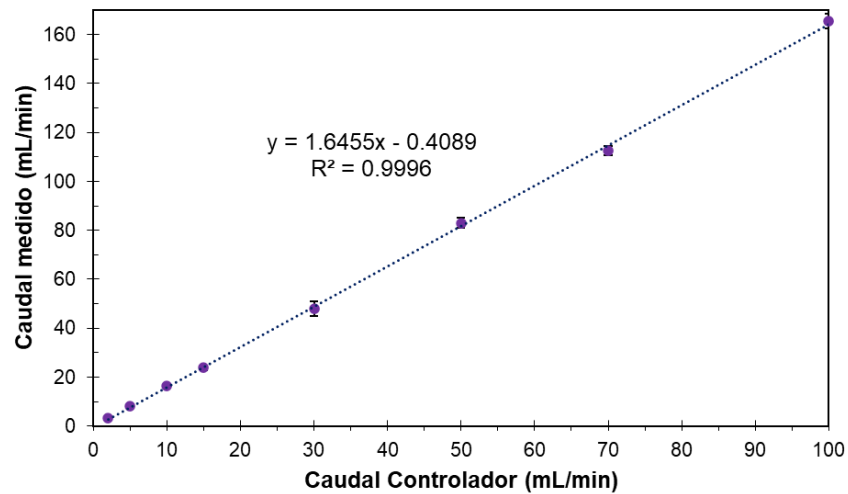
## Apéndices

### Apéndice A. Calibración de controladores.

A continuación se presentan las curvas de calibración para los controladores de los reactivos y además, del controlador de temperatura.

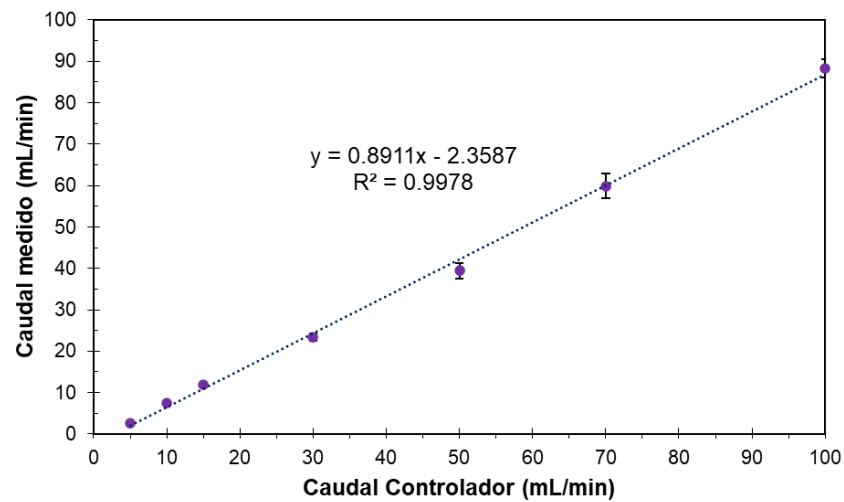
#### Figura A.1.

*Calibración para el controlador de CO<sub>2</sub>*



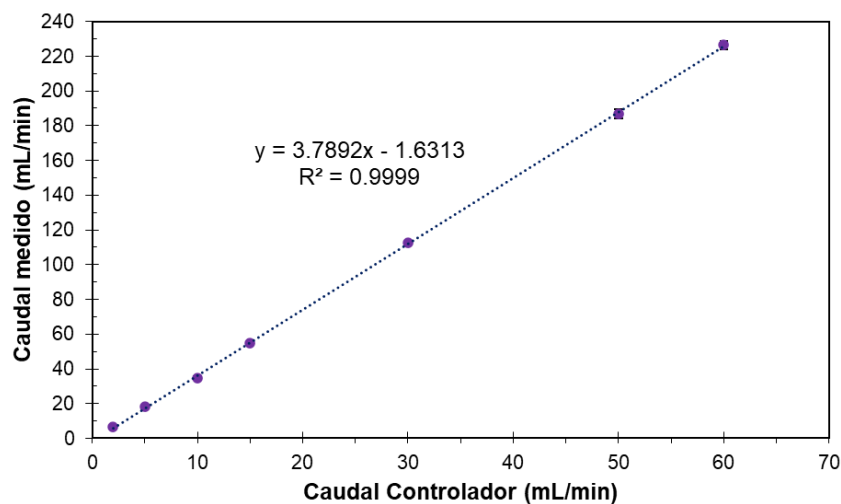
#### Figura A.2.

*Calibración para el controlador de H<sub>2</sub>*

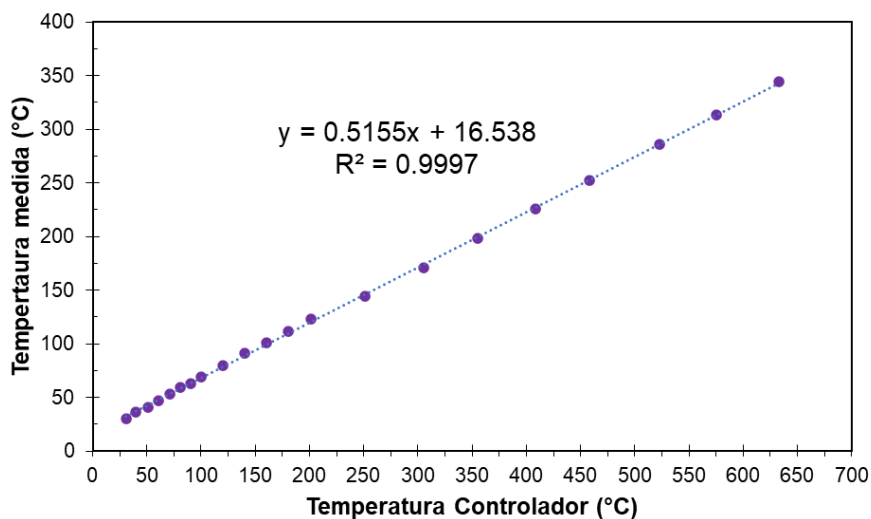


**Figura A.3.**

*Calibración para el controlador de Ar*

**Figura A.4.**

*Calibración para el controlador de temperatura.*



## **Apéndice B.** Adecuación del sistema de reducción

Los resultados arrojados por la prueba de reducción a temperatura programada (TPR), fueron que la temperatura de reducción era de 500 °C, la cual era mayor a la temperatura a la cual podía operar la celda (su límite es 350 °C). Por ende, se diseñó y adecuó un sistema de

reducción para preparar los catalizadores antes de los ensayos operando. Este sistema consta de un horno tubular, un reactor en forma de U, un controlador de temperatura, y un conjunto de rotámetros para dosificar los gases de N<sub>2</sub> (inerte), H<sub>2</sub> (reductor) y O<sub>2</sub> (pasivación), tal como se observa en la Figura A.1. A El reactor se acopló al horno tubular, permitiendo alcanzar y mantener la temperatura requerida, controlada mediante un sistema que regula gradualmente las rampas de calentamiento y enfriamiento. Además, el sistema de dosificación de gases, compuesto por rotámetros calibrados, garantiza un control preciso de los flujos de N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, e incorpora válvulas de aguja, válvulas de bola para una apertura y cierre rápido de las líneas de flujo, y válvulas antirretornos que previenen el retroceso de gases hacia los suministros, asegurando así la seguridad y la estabilidad del sistema.

### Figura B.1.

*Sistema de reducción ex-situ.*

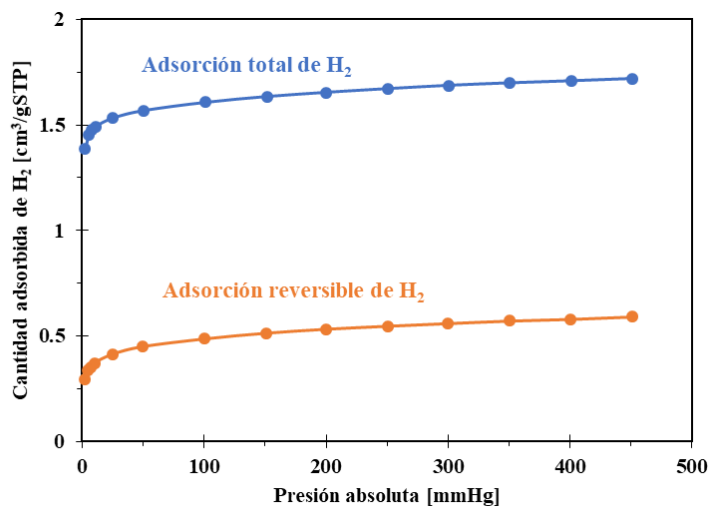


### Apéndice C. Resultados de quimisorción.

En la Figura C.1, se presentan las isotermas de adsorción de H<sub>2</sub> a 35 °C, obtenidas de los ensayos de quimisorción

**Figura C.1**

Quimisorción volumétrica del catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

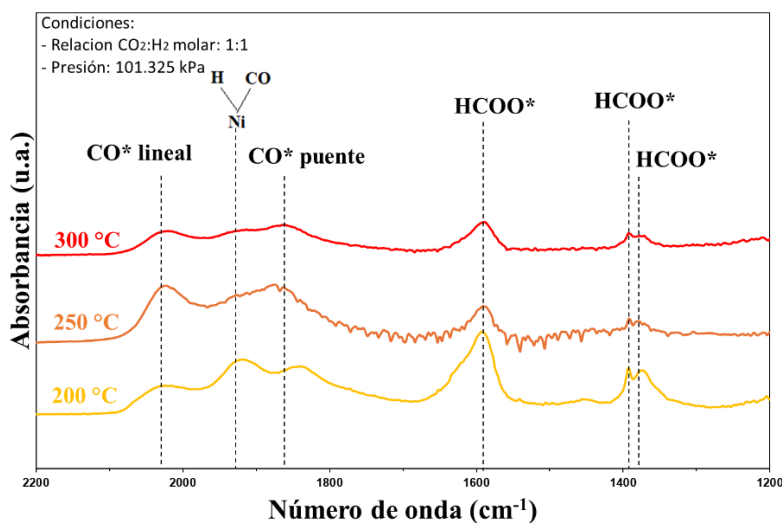


**Apéndice D.** Gráficas para el análisis del efecto de la temperatura.

A continuación, se presentan las gráficas de las pruebas a 7.09 kPa de H<sub>2</sub> con 3.05 kPa de CO<sub>2</sub> y 5.07 kPa de H<sub>2</sub> con 5.07 kPa de CO<sub>2</sub>, llevadas a cabo a diferentes temperaturas.

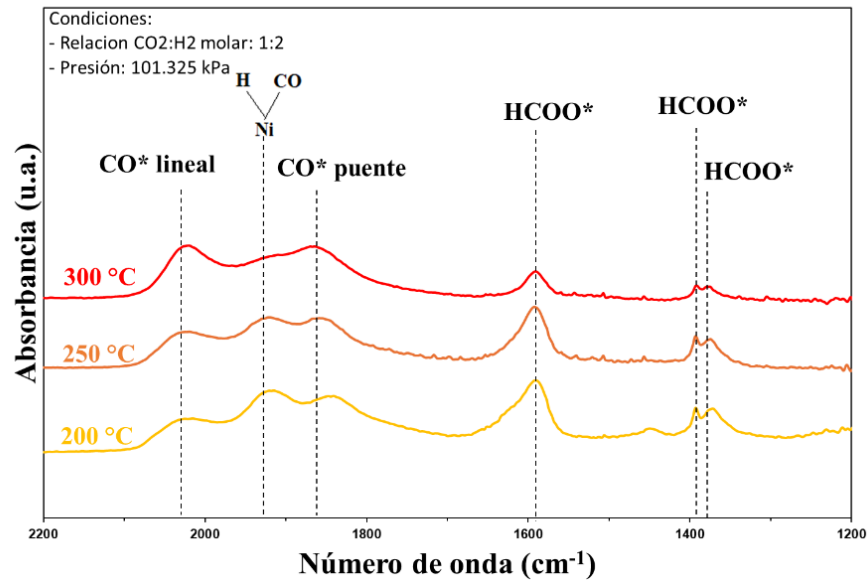
**Figura D.1**

Espectros DRIFTS obtenidos a distintas temperaturas a los 60 min de la reacción de metanación sobre el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, bajo una presión de 5.07 kPa de H<sub>2</sub> con 5.07 kPa de CO<sub>2</sub>.



**Figura D.2**

*Espectros DRIFTS obtenidos a distintas temperaturas a los 60 min de la reacción de metanación sobre el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, bajo una presión de 7.09 kPa de H<sub>2</sub> con 3.05 kPa de CO<sub>2</sub>.*

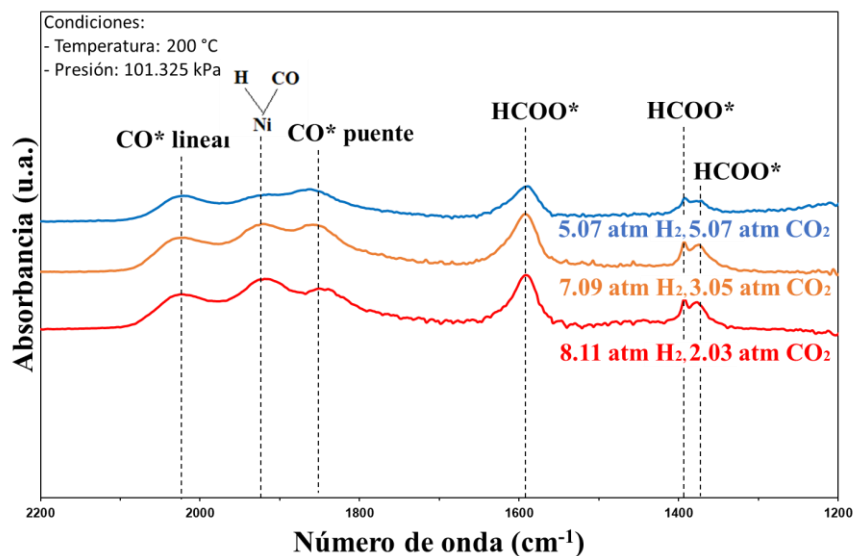


**Apéndice E.** Graficas para el análisis del efecto de la relación CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> variando las presiones parciales de los reactivos.

A continuación, se presentan las gráficas de las pruebas a 200 °C y 250 °C, llevadas a cabo con diferentes relaciones CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>, variando las presiones parciales de los reactivos

**Figura E.1.**

Espectros DRIFTS obtenidos a distintas presiones parciales durante la reacción de metanación sobre el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, a 200 °C.

**Figura E.2.**

Espectros DRIFTS obtenidos a distintas presiones parciales durante la reacción de metanación sobre el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, a 250 °C.

