

Análisis del efecto del orden de impregnación de Ni y TiO₂ en las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de un catalizador soportado en alúmina para la reacción de metanación de CO₂

Valentina Mendoza Acuña

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniera Química

Director

Víctor Gabriel Baldovino Medrano

Profesor Escuela de Ingeniería Química

Codirector

Julieth Tatiana García Sánchez

Ingeniera química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería química

Bucaramanga

2025

Dedicatoria

Mamá, este trabajo está dedicado a ti, con todo mi amor y con toda mi gratitud.

Aunque ya no estés conmigo físicamente, sigues siendo el motor que impulsa cada uno de mis sueños y metas. No existen palabras suficientes para expresar lo que significas para mí, ni para describir lo que tu ausencia representó y aún representa en mi vida. Cada logro, cada paso que doy y cada meta que alcanzo lleva siempre un pedacito de ti.

Tu amor incondicional y tu fuerza siguen guiándome día tras día. Aunque no puedas estar aquí para celebrar este momento conmigo, siento tu presencia en cada decisión que tomo y en cada esfuerzo que hago. Este trabajo es también un homenaje a tu dedicación, a tus sacrificios y a todo lo que hiciste por mí.

Gracias, mamá, por enseñarme a luchar, por mostrarme el valor de la perseverancia y por creer en mí incluso antes de que yo aprendiera a hacerlo. Todo lo que soy y todo lo que he logrado lleva tu nombre.

No me va a alcanzarla la vida para poder llegar a ser al menos la mitad de lo que fuiste, pero me esforzare día a día para poder ser mi mejor versión, aquella de la que te sentirías orgullosa

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a Dios por darme la fortaleza, la serenidad y la luz necesarias para avanzar en este camino.

A mi tío, a mis hermanos, a mis sobrinos y a mis cuñados, gracias por ser mi hogar y por acompañarme en cada etapa de este proceso. Cada uno, a su manera, me brindó compañía, apoyo y palabras que me dieron ánimo en los momentos clave, además de la tranquilidad que tanto necesitaba.

Gracias por recordarme que nunca estaba sola y por creer en mí incluso cuando yo misma dudaba. Su apoyo fue más importante de lo que pueden imaginar, y este logro también les pertenece, porque sin su cariño y su presencia, este camino habría sido mucho más difícil.

A mis amigos de la universidad, gracias por los años compartidos, por las risas y por la compañía sincera. Aunque no mencione a cada uno por nombre, sepan que los llevo con un inmenso cariño en mi corazón y que cada momento vivido juntos quedará guardado en mi memoria. En especial, quiero agradecer a Juanfer, quien no solo fue un gran amigo, sino también un pilar durante la tesis. Gracias por tu dedicación, tu ayuda y por estar presente cuando más lo necesité. Tu apoyo dejó una huella muy especial en este proceso.

A mis compañeros y amigos del CICAT, gracias por cada gesto de colaboración, por los consejos que fortalecieron mi aprendizaje, por las risas compartidas y por alcahuetearme ciertas cosas que hicieron que este camino fuera más ameno y llevadero. En especial, quiero expresar mi profundo agradecimiento a Julieth, quien fue mi guía y mi mayor apoyo desde el primer día hasta el final. Gracias por tu entrega, tu paciencia y por dar siempre más de lo esperado. Tu acompañamiento me brindó tranquilidad, motivación y un cariño que siempre recordaré.

Finalmente, agradezco al profesor Víctor por su orientación y por acompañar mi trabajo con dedicación. Su guía fue fundamental para culminar este proyecto.

Índice

Introducción	11
1. Objetivos.....	14
1.1. Objetivo general	14
1.2. Objetivos específicos.....	14
2. Estado del arte	15
3. Metodología experimental.....	18
3.1. Materiales y Reactivos	18
3.2. Síntesis de los catalizadores	19
3.3. Impregnación del TiO ₂	20
3.4. Impregnación del Ni	21
3.5. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores	23
3.5.1. <i>Composición de los catalizadores</i>	23
3.6. Propiedades texturales	23
3.6.1. <i>Distribución de afinidad de protones (PAD)</i>	24
3.6.2. <i>Reducibilidad</i>	24
3.6.3. <i>Composición y estado químico superficial</i>	25
3.6.4. <i>Pruebas catalíticas</i>	26
4. Resultados y discusión	30
4.1. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores	30

4.1.1. <i>Composición química</i>	30
4.2. Propiedades texturales	31
4.3. Distribución de afinidad de protones (PAD)	33
4.4. Reducibilidad.....	36
4.5. Composición y estado químico superficial.....	37
4.6. Comportamiento catalítico	40
4.6.1. <i>Reactividad</i>	40
4.6.2. <i>Selectividad</i>	42
5. Conclusiones.....	46
<i>Referencias</i>	47

Lista de Tablas

Tabla 1 Contenido metálico de los catalizadores y su eficiencia de impregnación	31
Tabla 2 Propiedades texturales de los catalizadores y los soportes	32
Tabla 3 Porcentaje superficial de Ni y relación Ti/Al antes y después de reducida para cada catalizador	38
Tabla 4 Energías de activación aparente para cada catalizador	42
Tabla 5 Energías de formación de CH ₄ y CO para los catalizadores	44

Lista de Figuras

Figura 1 Metodología del proyecto.....	18
Figura 2 Configuración de los catalizadores sintetizados variando el orden de impregnación de Ni y TiO ₂	19
Figura 3 (a) Isotermas de adsorción-desorción N ₂ de los soportes y los catalizadores. (b) Distribución de tamaño de poro de los catalizadores sintetizados	32
Figura 4 Gráfica de distribución de afinidad de protones (PAD) para los catalizadores sintetizados. La secuencia de puntos de color negro comparada en cada caso corresponde a la referencia de γ -Al ₂ O ₃	34
Figura 5. <i>Perfiles de reducción (TPR) siguiendo la señal del H₂O de los catalizadores y el soporte TiO₂</i>	36
Figura 6 Gráfica de la relación Ni _{expuesto} /Ni _{superficial} para los catalizadores frescos y reducidos	40
Figura 7 Arrhenius plot para la reacción de metanación. Condiciones de reacción: P= 1 bar, H ₂ /CO ₂ =4 y T=250°C, T=270°C, T=280°C y T=300°C	41
Figura 8 Gráfico de Arrhenius a partir del STY de (a) CH ₄ y (b) CO	43
Figura 9 Relación CH ₄ /(CO+CH ₄) para cada una de las temperaturas durante la reacción.....	45

Lista de apéndices

Apéndice A. Cálculo de la monocapa de TiO ₂ para el catalizador TiO ₂ /Al ₂ O ₃	58
Apéndice B. Diagramas de flujo con las operaciones unitarias involucradas en las impregnaciones.....	61
Apéndice C. Valores de las temperaturas utilizadas para la reducción de cada uno de los catalizadores.....	62
Apéndice D. Soporte de Ni/Al ₂ O ₃	62
Apéndice E. Cantidad de agua amoniacal.....	63
Apéndice F. Otros métodos de síntesis para los catalizadores de Ni/Al ₂ O ₃	63
Apéndice G. Tipos de sitios OH presentes en la superficie de la Al ₂ O ₃	64
Apéndice H. Tabla de composición de los elementos observados en XPS.....	65
Apéndice I. Espectros de alta resolución de XPS de Ni para los catalizadores antes y después de la reducción.....	65
Apéndice J. Curva de calibración para los gases en el cromatógrafo de gases.....	65
Apéndice K. Relación Ti/Al para cada uno de los catalizadores.....	80
Apéndice L. Tabla de velocidades de reacción para la conversión de reactivos.....	81
Apéndice M. Tablas de STY del CH ₄ y CO.....	81

Resumen

Título: Análisis del efecto del orden de impregnación de Ni y TiO₂ en las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de un catalizador soportado en alúmina para la reacción de metanación de CO₂

Autor: Valentina Mendoza Acuña

Palabras claves: metanación, orden de impregnación, interacción metal-soporte, energía de activación.

Descripción: La creciente preocupación por las emisiones de CO₂ ha impulsado la búsqueda de catalizadores eficientes para su conversión a metano mediante la reacción de metanación. En este contexto, se evaluó el efecto del orden de impregnación de Ni y TiO₂ sobre un soporte de alúmina, con el fin de comprender cómo la secuencia de incorporación modifica las propiedades fisicoquímicas y catalíticas.

Los resultados mostraron que, tras la reducción, no todo el Ni presente se convierte en su fase metálica, ya que parte significativa permanece en estado oxidado. Esto se asocia directamente con la interacción entre el Ni y el TiO₂, la cual modifica el estado químico de la superficie y se refleja en cambios en la reducibilidad del material. En particular, cuando el TiO₂ se incorpora en las capas externas, tiende a recubrir parcialmente al Ni después del proceso de activación, lo que limita su reducción completa.

Asimismo, se observó que las variaciones en la actividad catalítica no dependen únicamente de la cantidad de Ni expuesto en superficie, sino que responden a modificaciones más profundas en la naturaleza de los sitios activos. Estas transformaciones están vinculadas a la interacción entre Ni, Ti y Al₂O₃, que altera la estructura electrónica de los sitios catalíticos y, con ello, la ruta de reacción. Dicho efecto se traduce en una mayor selectividad hacia CH₄ en comparación con el catalizador Ni/Al₂O₃, al disminuir la formación de CO como subproducto.

En conjunto, este trabajo demuestra que el orden de impregnación no solo determina la dispersión y accesibilidad del níquel, sino también la calidad y reactividad de los sitios catalíticos, constituyéndose en una estrategia clave para el diseño de catalizadores más eficientes y estables para la metanación de CO₂.

Abstract

Title: Analysis of the Effect of the Impregnation Order of Ni and TiO₂ on the Physicochemical and Catalytic Properties of an Alumina-Supported Catalyst for CO₂ Methanation

Author: Valentina Mendoza Acuña

Key Words: methanation, impregnation order, metal–support interaction, activation energy.

Description: The growing concern over CO₂ emissions has driven the search for efficient catalysts for its conversion to methane through the methanation reaction. In this context, the effect of the impregnation order of Ni and TiO₂ on an alumina support was evaluated, with the aim of understanding how the sequence of incorporation modifies the physicochemical and catalytic properties.

The results showed that, after reduction, not all the Ni present is converted into its metallic phase, as a significant fraction remains in the oxidized state. This behavior is directly associated with the interaction between Ni and TiO₂, which modifies the surface chemical state and is reflected in changes in the reducibility of the material. In particular, when TiO₂ is incorporated into the outer layers, it tends to partially cover Ni after the activation process, limiting its complete reduction.

Furthermore, it was observed that variations in catalytic activity do not depend exclusively on the amount of Ni exposed on the surface but rather reflect deeper modifications in the nature of the active sites. These transformations are linked to the interaction between Ni, Ti, and Al₂O₃, which alters the electronic structure of the catalytic sites and, consequently, the reaction pathway. This effect translates into higher selectivity toward CH₄ compared to the Ni/Al₂O₃ catalyst, as the formation of CO as a byproduct decreases.

Overall, this work demonstrates that the impregnation order not only determines the dispersion and accessibility of nickel but also the quality and reactivity of the catalytic sites, thus constituting a key strategy for the design of more efficient and stable catalysts for CO₂ methanation.

Introducción

Actualmente, el mundo enfrenta una crisis ambiental marcada por el incremento sostenido de las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) a la atmósfera, las cuales han alcanzado niveles tales que hay un aumento progresivo de la temperatura global en comparación con los niveles registrados antes de la revolución Industrial (Özkan & Destek, 2025). Estas emisiones, en su mayoría, provienen de la quema de combustibles fósiles con fines industriales, siendo esta una de las principales causas del cambio climático (De La Peña et al., 2022). Este fenómeno no solo es consecuencia del desarrollo industrial acelerado, sino también del crecimiento poblacional y de los altos niveles de consumo energético que estos implican (Karelovic & Ruiz, 2013). Frente a esta problemática, se ha impulsado a nivel mundial la transición energética y la descarbonización de la matriz energética, promoviendo el desarrollo de tecnologías emergentes que permitan la captura, almacenamiento y valorización del CO₂ (Burillo & Nieto, 2010). Dentro de estas alternativas, la conversión catalítica de CO₂ a metano (CH₄), conocida como reacción de metanación, ha cobrado relevancia por su doble impacto ambiental y energético. Esta reacción no solo permite mitigar emisiones de CO₂, sino que también genera un combustible útil que puede ser utilizado como fuente de energía o como materia prima en la síntesis de compuestos como metanol y ácido acético (Alarcón Avellán, 2021).

La metanación es una reacción exotérmica y reversible, con una entalpía de reacción de $\Delta_{298.15K}H^{\circ} = -165 \text{ kJ/mol}$ (Y. Zhao et al., 2023). Tradicionalmente, esta reacción se ha llevado a cabo utilizando catalizadores basados en metales nobles como rutenio (Ru) y rodio (Rh), debido a su alta capacidad hidrogenante (Gutiérrez-Alejandre et al., 2005; Yu et al., 2022). Sin embargo, por razones económicas y de disponibilidad, el níquel (Ni) se ha consolidado como una opción

viable, gracias a su relativa abundancia y su elevada selectividad hacia CH₄, que puede alcanzar valores entre el 96 % y el 98 % a 400 °C y 1 atm de presión (Yu et al., 2022).

Uno de los soportes más usados para estos metales es la alúmina (γ -Al₂O₃), debido a su área superficial (~200 m²/g) (Ramon, 2011) y su estabilidad térmica, que le permite conservar su estructura incluso a temperaturas superiores a 600 °C (Saleem et al., 2023). No obstante, los catalizadores de Ni/Al₂O₃ presentan una importante desventaja: tienden a desactivarse por la formación de depósitos carbonosos (coque) que recubren y bloquean las partículas activas de Ni (Saih et al., 2005). Una estrategia para mitigar este efecto es modificar el soporte con óxidos metálicos, lo que permite reducir la concentración de sitios Lewis de la γ -Al₂O₃, que son responsables de alterar la densidad electrónica del metal activo y promover reacciones indeseadas que generan coque (Ramon, 2011; Redondo Serrano, 2017; Valderrama-Zapata et al., 2024). Uno de los materiales que ha demostrado tener potencial en este tipo de modificación es el dióxido de titanio (TiO₂). En su fase anatasa, considerada la más estable termodinámicamente (Ramon, 2011), el TiO₂ favorece la formación de vacancias de oxígeno, las cuales actúan como sitios activos que facilitan la activación y adsorción del CO₂ (Chai et al., 2019). Además, se ha observado que el TiO₂ mejora la interacción metal-soporte, promoviendo una mayor dispersión del Ni y aumentando tanto la actividad como la estabilidad catalítica del sistema (Xu et al., 2016). Sin embargo, el TiO₂ puede transformarse fácilmente a su fase rutilo a temperaturas mayores a los 600 °C, que es menos estable y activa para esta reacción (Ramon, 2011; Xu et al., 2016). Asimismo, se ha reportado que el uso de un soporte mixto TiO₂-Al₂O₃ permite ajustar propiedades texturales del catalizador como el área superficial, la dispersión de los sitios activos y el tamaño de poro, dependiendo de la cantidad de TiO₂ incorporada, lo que abre nuevas posibilidades de optimización frente al uso exclusivo de γ -Al₂O₃ (Lee et al., 2021; Ramon, 2011). No obstante, la influencia del tipo de

interacción entre Ni, TiO₂ y γ -Al₂O₃ sobre el comportamiento en la reacción de metanación aún no ha sido completamente esclarecida.

A pesar de los avances en el diseño de soportes mixtos como TiO₂-Al₂O₃, aún persisten incertidumbres sobre cómo la secuencia de incorporación de los componentes activos afecta las propiedades catalíticas finales, especialmente en cuanto a la estabilidad y dispersión del Ni. En este sentido, este trabajo busca aportar al entendimiento de estas interacciones mediante el control del orden de impregnación. A diferencia de otros estudios centrados únicamente en la composición del soporte, aquí se explora cómo la configuración del catalizador, definida por el orden de deposición de sus diferentes componentes, puede incidir directamente en su desempeño en la metanación de CO₂, ofreciendo así una vía de mejora (tipo *topdown*) frente a los óxidos mixtos tradicionales. Para ello, se sintetizaron cuatro configuraciones de un catalizador Ni/TiO₂-Al₂O₃, variando el orden de deposición de los componentes activos, con el fin de analizar cómo estas interacciones afectan la actividad en la reacción de metanación del CO₂. Como referencia, también se prepararon dos catalizadores: Ni/Al₂O₃ y Ni/TiO₂, con el mismo contenido metálico, 10 %p/p. La impregnación de Ni se realizó mediante el método de impregnación seca mejorada con carga (CEDI) (Mehrabadi et al., 2017), técnica que permite controlar la carga superficial del soporte ajustando el pH con respecto a su punto de carga cero (PZC), logrando una atracción electrostática efectiva entre el soporte y el catión metálico, con un volumen de solvente reducido en comparación con el método convencional de impregnación electrostática fuerte (SEA) (H. Cho, 2013; H.-R. Cho & Regalbuto, 2015). Por otro lado, el TiO₂ fue incorporado mediante un método desarrollado por el grupo de investigación en catálisis (CICAT), utilizando etanol como solvente. Finalmente, los catalizadores fueron evaluados en la reacción de metanación de CO₂ en un reactor de flujo continuo operado a presión atmosférica a temperaturas entre 250 y 300 °C.

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Analizar el efecto del orden de impregnación de Ni y TiO₂ en las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de un catalizador soportado en alúmina para la reacción de metanación de CO₂.

1.2. Objetivos específicos

- Determinar el efecto del orden de impregnación de Ni y TiO₂ en las propiedades fisicoquímicas (porosidad, acidez, reducibilidad y estado químico de la superficie) de un catalizador soportado en alúmina.
- Correlacionar los cambios en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados con su desempeño catalítico en la reacción de metanación de CO₂.

2. Estado del arte

La reacción de metanación del CO₂ ha sido ampliamente estudiada por tratarse de una reacción de hidrogenación exotérmica y termodinámicamente favorecida a bajas temperaturas (Xu et al., 2016). Debido a esto, el catalizador utilizado debe tener una alta actividad y una buena estabilidad térmica para soportar el calor liberado durante la reacción. Tradicionalmente, se han empleado metales nobles como Rh, Ru, Pd, W y Pt por su alto desempeño catalítico. Sin embargo, el Ni sigue siendo el metal preferido debido a su bajo costo y alta disponibilidad (L. Li et al., 2022), siendo comúnmente soportado sobre γ -Al₂O₃ (Kumar Prabhakar et al., 2023). No obstante, a temperaturas superiores a los 800 °C, las fuertes interacciones entre el Ni y la γ -Al₂O₃ favorecen la formación de la fase espinela NiAl₂O₄, la cual dificulta la reducción del Ni y, por ende, disminuye su actividad catalítica en la metanación de CO₂ (Yu et al., 2022). Además de tener un cambio de fase de la Al₂O₃ (Andersson, 2005). Para superar estas limitaciones, se han explorado otros soportes como SiO₂, ZrO₂, CeO₂ y especialmente TiO₂. Este último ha demostrado un desempeño destacado debido a su naturaleza de óxido reducible, que permite una fuerte interacción metal-soporte, mejorando significativamente el comportamiento catalítico (J. Li et al., 2019).

El TiO₂ cuando se utiliza como soporte puede formar una capa superficial que cubre inicialmente las nanopartículas metálicas generando una superficie activa que favorece la conversión de CO₂ a CH₄. Esta configuración no solo estabiliza los sitios activos y minimiza la formación de subproductos no deseados, sino que también suprime la deposición de carbono, alcanzando una selectividad mayores al 90% hacia metano usando temperaturas desde 300 a 800°C y presiones altas de 2 a 4 MPa (Bradford & Vannice, 1996; Phan et al., 2020; Williams et al., 1991). Además, el TiO₂ genera vacancias de oxígeno que promueven la activación del CO₂, lo cual mejora la velocidad de reacción en comparación con la Al₂O₃ y reduce la temperatura necesaria para

llevarla a cabo (Saih et al., 2005). A pesar de estos beneficios, el TiO₂ presenta una escasa estabilidad estructural a altas temperaturas (Brijaldo, M.H., Passos, F.B., Rojas, H.A. et al, 2014). Por ello, se ha optado por combinarlo con Al₂O₃ (270 m²/g) para obtener un soporte TiO₂-Al₂O₃ (250 m²/g), que ofrece una mayor área superficial y una mejor estabilidad térmica en comparación con el TiO₂ (87 m²/g), el cual fue sintetizado por coprecipitación (Awadallah et al., 2014). Además, la Al₂O₃ ofrece una resistencia mecánica hasta cinco veces superior a la del TiO₂, lo que mejora significativamente la estabilidad estructural del soporte (Yingjun et al., 1991). Diversos estudios han demostrado que el uso de Ni como fase activa en este soporte mixto mejora el comportamiento catalítico, además, por su fuerte interacción entre el Ni y el TiO₂ promueve la adsorción del CO₂. El impregnar Ni sobre el soporte TiO₂-Al₂O₃ convierte los agregados metálicos grandes en partículas más pequeñas, lo que intensifica la interacción metal-soporte y genera sitios más activos para la reacción (Gutiérrez-Alejandre et al., 2005; Shah et al., 2019). Asimismo, se ha comprobado que el TiO₂ sobre la Al₂O₃ formando el soporte TiO₂-Al₂O₃, limita eficazmente la formación de la fase espinela NiAl₂O₄, lo que favorece una mayor exposición de las especies de Ni y mejora la capacidad de adsorción de CO₂ (Liu et al., 2016). Además, en los trabajos reportados usando este tipo de soportes, únicamente se estudia el efecto de la relación TiO₂/Al₂O₃, pero no se entiende cuál es el efecto del cambio en la interacción de estos dos óxidos con el Ni. Por lo cual, este proyecto se centró en cambiar el grado de interacción entre las tres fases Ni, TiO₂ y Al₂O₃ cambiando el orden de impregnación de cada una de las fases.

Generalmente, la síntesis de soportes de Al₂O₃-TiO₂ se realiza mediante métodos de impregnación complejos como sol-gel e impregnación en fase plasma, que en algunos casos requiere el uso de cantidades elevadas del precursor de TiO₂ (Yu et al., 2022; Y. Zhao et al., 2023). Con el objetivo de simplificar el procedimiento y reducir la cantidad de TiO₂ sin comprometer su

eficacia, se adoptó un enfoque inspirado en el protocolo propuesto por Redondo (Redondo Serrano, 2017) para la deposición de SiO₂ sobre γ -Al₂O₃. En este estudio, dicho método fue adaptado para obtener óxidos mixtos utilizando TiO₂ en lugar de SiO₂, con el fin de evaluar su efecto sobre las propiedades texturales y estructurales del soporte. Al igual que en el método original, se empleó un alcohol, en este caso etanol, para prevenir la rápida hidrólisis del precursor y favorecer una mejor distribución del TiO₂ sobre la superficie de la γ -Al₂O₃. De esta manera, se buscó aprovechar las propiedades superficiales del TiO₂ que contribuyen a estabilizar las partículas de Ni, sin sacrificar las características propias de la γ -Al₂O₃, como su área superficial y su estabilidad. Por este motivo, se incorporó una monocapa teórica de TiO₂. (Mehrabadi et al., 2017). Así mismo, para la impregnación del Ni sobre el soporte TiO₂-Al₂O₃, se utilizan diferentes métodos como SEA, impregnación seca y CEDI.

El método SEA ha sido aplicado exitosamente en la preparación de catalizadores con soportes similares (Redondo Serrano, 2017; Velasco Caceres & Medina Rodriguez, 2024; Zapata, 2020), pero presenta como desventaja un alto consumo de agua (Eskandari et al., 2018, 2019). Como alternativa, se utiliza la impregnación húmeda incipiente que requiere menos solvente, pero obtiene una menor dispersión del metal (Cai et al., 2016; Eskandari et al., 2019). El método CEDI combina el bajo consumo de solvente con una mejor dispersión metálica, resultando más eficiente que los métodos convencionales de impregnación húmeda incipiente y SEA, por esta razón se decidió utilizar este método para la impregnación del Ni en este trabajo. (Redondo Serrano, 2017; Velasco Caceres & Medina Rodriguez, 2024; Zapata, 2020)

A partir de lo expuesto sobre la impregnación de Ni y TiO₂ en Al₂O₃ y los beneficios que cada uno presenta, este trabajo busca comprender cómo cambia la interacción entre las fases Ni, TiO₂ y

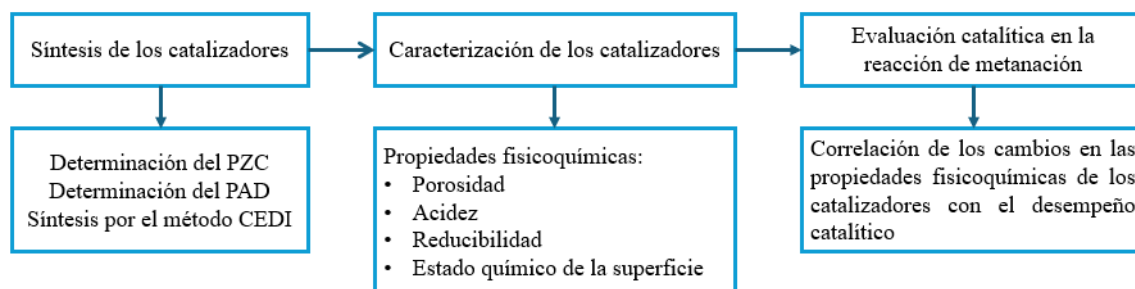
γ -Al₂O₃ en un catalizador sólido de Ni/TiO₂-Al₂O₃ al modificar el orden de impregnación del Ni y TiO₂ y determinar el efecto de este orden sobre las propiedades fisicoquímicas del catalizador y su comportamiento catalítico en la reacción de metanación de CO₂.

3. Metodología experimental

La metodología del trabajo se dividió en tres secciones: síntesis, caracterización y evaluación catalítica de los catalizadores, como se ilustra en la Figura 1. Cada una de estas etapas se describe a continuación.

Figura 1

Metodología del proyecto



Nota. de Nomenclatura: PZC (Punto de carga cero), PAD (Distribución de afinidad de protones), CEDI (Impregnación seca mejorada con carga)

3.1. Materiales y Reactivos

La investigación empleó los siguientes materiales y reactivos: alúmina (Al₂O₃, SA6176, Saint Gobain), nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O), 99%, Merck), agua tipo I ($\lambda=0.055$ μ S/cm a 28 °C), solución amoniacal (NH₄OH, 28-30%, Sigma Aldrich), isopropóxido de titanio (TTIP, 97%, Sigma Aldrich), etanol anhidrido (C₂H₆O, 99.45%, Sigma Aldrich), cloruro de sodio

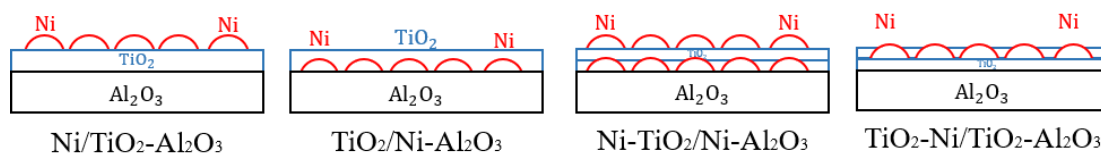
(NaCl, 99.5%, Merck), ácido clorhídrico (HCl, 37%, Loba Chemie), hidróxido de sodio (NaOH, 99.5%, Merck), ácido nítrico (HNO₃, Merck, 99.5%), ácido fluorhídrico (HF, Merck, 40%), argón (Ar, Messer, Grado 5.0, 99,9 %), hidrógeno (H₂, Cryogas, grado 5), dióxido de carbono (CO₂, Linde), helio (He, Messer, Grado 5.0), aire sintético (Messer, 99,9%) y oxígeno (O₂, Air products, 99,9%).

3.2. Síntesis de los catalizadores

Se sintetizaron cuatro configuraciones de los catalizadores que incorporaron Ni y TiO₂. Las configuraciones se ilustran en la Figura 2. Adicionalmente, se prepararon 2 blancos de Ni/Al₂O₃ y Ni/TiO₂ para establecer el comportamiento del Ni cuando se soporta en los componentes individuales del soporte combinado. Los catalizadores sintetizados se nombraron de acuerdo con el orden de impregnación de las capas como Ni/TiO₂-Al₂O₃, TiO₂/Ni-Al₂O₃, Ni-TiO₂/Ni-Al₂O₃, TiO₂-Ni/TiO₂-Al₂O₃

Figura 2

Configuración de los catalizadores sintetizados variando el orden de impregnación de Ni y TiO₂.



A continuación, se describen las metodologías empleadas para la impregnación de las capas de Ni y TiO₂. Cabe destacar que se aplicó el mismo procedimiento sin importar la capa a preparar; la única diferencia consistió en la cantidad de Ni o TiO₂ incorporado. Todos los catalizadores se sintetizaron con un contenido nominal de Ni = 10 %p/p y de TiO₂ correspondiente a una monocapa teórica, ver Anexo A.

3.3. Impregnación del TiO₂

El procedimiento de impregnación de TiO₂ se presenta en la Figura B1, ver Anexos. Inicialmente, se acondicionó la γ -Al₂O₃ a un tamaño entre 75-180 μ m. El precursor de TiO₂, TTIP, se disolvió en etanol anhidro en una proporción de tres veces la masa del soporte. La cantidad de TTIP utilizada correspondió a la necesaria para formar una monocapa teórica de TiO₂ sobre la superficie del soporte. El precursor se disolvió en etanol, se añadió el soporte y la mezcla se agitó manualmente durante 5 min. Posteriormente, la suspensión se concentró mediante rotoevaporación bajo las siguientes condiciones: 20 kPa, 70 rpm, 50 °C durante 1 h. Finalmente, la muestra se sometió a una calcinación en dos etapas: la primera a 150 °C durante 2 h y la segunda a 500 °C durante 8 h, aplicando rampas de calentamiento de 5 °C/min y un flujo de aire de 100 mL/min en un reactor tubular de cuarzo.

Para establecer las condiciones de calcinación de todas las muestras fue necesario analizar el comportamiento de cada una de las muestras preparadas en función de la temperatura. Para ello, se estudiaron los patrones de desorción de los diferentes compuestos característicos para cada catalizador y se asociaron a la descomposición de los precursores en función de la temperatura mediante un análisis de oxidación a temperatura programada (TPO, por sus siglas en inglés). Para ello, se utilizó un micro-reactor automatizado (CATLAB, Hiden Analytical) acoplado en línea a un espectrómetro de masas QGA-MS (Hiden Analytical). El espectrómetro de masas utilizado cuenta con un detector dual de electrones multiplicadores internos (SEM) y un detector de Faraday, además de una interfaz de muestreo capilar de cuarzo calentado (QIC) de alta precisión. Se analizaron los catalizadores en un intervalo de temperatura entre 25 °C y 800 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min bajo un flujo de mezcla de O₂ y Ar de 25 mL/min. Se determinó

como temperatura de calcinación el punto mínimo donde se liberara el isopropóxido de la muestra, seguido por la señal de $m/z = 45$. Una vez establecida la temperatura de calcinación, 500 °C, se usó un flujo de aire de 100 mL/min en reactores de borosilicato con un programa de calentamiento en dos etapas con rampas de 5 °C/min: 150 °C durante 2 h.

3.4. Impregnación del Ni

La impregnación de Ni en los materiales se llevó a cabo mediante la técnica de impregnación húmeda incipiente mejorada con carga (CEDI) (Adachi et al., 1996; Anthony Dyan et al., 2006; Z. Zhao et al., 2022), bajo el procedimiento descrito en la Figura B2, ver Anexos. Inicialmente, se acondicionó el soporte, ya fuera γ -Al₂O₃ sin modificar o previamente impregnada con TiO₂, mediante procesos de molienda y tamizado hasta obtener una granulometría en el rango de 75 a 180 μ m. Posteriormente, el soporte se secó en un horno a 80 °C durante 20 min.

A continuación, se preparó la solución precursora de Ni disolviendo Ni(NO₃)₂·6H₂O en agua tipo I. En cada síntesis fue necesario determinar el volumen de poro de los soportes para calcular la cantidad adecuada de disolvente. Este volumen se obtuvo pesando aproximadamente 2,5000 g del soporte, el cual se secó de manera estática en una mufla durante 20 min a 80 °C, y posteriormente se añadió agua hasta alcanzar la saturación. El volumen de agua utilizado fue 1,1 veces el volumen de poro del soporte. La solución obtenida se agitó durante 5 min. Conforme al método CEDI, se ajustó el pH de la solución a la región en la que el soporte presentaba mayor carga superficial negativa, con el fin de maximizar la interacción entre los iones metálicos y la superficie del material (Mehrabadi et al., 2017).

Para establecer las condiciones óptimas de pH en las que la superficie del soporte se encontraba cargada negativamente (pH = 10), se determinó el punto de carga cero (PZC). Para ello, se

prepararon 6 soluciones 0,01 M de NaCl, cuyos pH se ajustaron mediante la adición de HCl al 5 %v/v y NaOH 0,1 M, abarcando un intervalo de pH entre 2 y 12. A cada solución se le adicionaron ~0,1000 g de muestra, y cada una se mantuvo bajo agitación a 300 rpm a temperatura ambiente durante 12 h. Finalmente, se registró el pH final utilizando un equipo Litesizer 500 (Metrohm). A partir de los datos obtenidos, se construyó una curva ΔpH vs. pH inicial (Contescu et al., 1995; Valderrama-Zapata et al., 2024). Una vez establecido el mejor pH de impregnación, se añadió gradualmente solución amoniacal (NH₄OH) a la solución precursora hasta alcanzar dicho valor (pH = 10). A continuación, la solución precursora se aplicó gota a gota sobre el soporte dispuesto en una placa de Petri, mezclo de manera manual durante el proceso para favorecer una distribución homogénea. Finalmente, la muestra se secó de manera estática en un horno nuevamente a 80 °C durante 24 h.

Al igual que en el caso de la impregnación con TiO₂, las condiciones para la etapa de calcinación del Ni se definieron mediante un TPO, utilizando el mismo sistema de microrreacción CATLAB. En este caso, se siguió la señal del amoníaco, $m/z = 17$, para ver la temperatura a la que se descomponían los grupos nitratos del precursor. A partir de los resultados obtenidos, se establecieron las condiciones de calcinación. Se realizaron dos etapas de calentamiento con rampas de 5 °C/min. La primera etapa consistió en un secado hasta 150 °C, mantenido durante 2 h. En la segunda etapa se realizó la calcinación durante 4 h bajo un flujo de aire de 100 mL/min a 480 °C para el catalizador Ni/Al₂O₃, a 450 °C para el catalizador Ni/TiO₂-Al₂O₃ y 400 °C para el catalizador Ni/TiO₂.

3.5. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores

3.5.1. Composición de los catalizadores

La concentración total de Ni y Ti en los catalizadores se determinó por espectroscopía de absorción atómica, utilizando un equipo Agilent SPECTRA 240 S operado en modo llama (aire-acetileno-óxido nítrico). Previo al análisis, las muestras se sometieron a un proceso de digestión ácida. Para ello, se disolvieron ~0.1000 g de catalizador en 5 mL de agua tipo I, calentando hasta 60 °C. Luego, se agregaron 5 mL de ácido nítrico y se dejó reposar por 30 min. Posteriormente, se adicionaron 2 mL de ácido fluorhídrico hasta la completa disolución del material, y se aforó a 25 mL con agua tipo I. La eficiencia de impregnación del Ni se calculó mediante la Ecuación 1:

$$\% \text{ Eficiencia de impregnación} = \frac{\text{Contenido experimental de metal } [\%p/p]}{\text{Contenido teórico de metal } [\%p/p]} * 100 \quad (\text{Ec.1})$$

3.6. Propiedades texturales

Las propiedades texturales se determinaron a partir de isothermas de adsorción-desorción de N₂ utilizando un equipo 3Flex Micromeritics, en un rango de presión relativa (P/P₀) entre ~0.0026 y ~0.9900, con un tiempo de equilibrio de 10 s. Se emplearon aproximadamente 0,1500 g de muestra, los cuales fueron colocados en celdas de vidrio de borosilicato. Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas en un dispositivo Vac Prep 061 (Micromeritics), primero a 120 °C durante 1 h y posteriormente a 500 °C durante 6 h, utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C/min, hasta alcanzar una presión de vacío de ~5 Pa. El procesamiento de los datos se realizó con el software 3FLEX V.4.03. La superficie específica se calculó mediante el método BET (Brunauer et al., 1938), el área de mesoporos por el método t-plot (Lippens & de Boer, 1965) y la

distribución y volumen de poro mediante el método BJH (Barrett et al., 1951), todos disponibles en el software MicroActive®.

3.6.1. Distribución de afinidad de protones (PAD)

La prueba PAD se utilizó para estimar la densidad de grupos hidroxilo (OH⁻) en la superficie del soporte y el potencial de anclaje del Ni (Contescu et al., 1995). Para ello, se mezclaron ~0.1000 g de muestra con 30 mL de una solución acuosa de NaNO₃ y se agitaron durante 10 min. Posteriormente, se realizaron titulaciones en medio ácido (HNO₃) hasta pH = 3.0 y en medio básico (NaOH) hasta pH = 10.9, agregando 0.05 mL de titulante cada 20-90 s hasta alcanzar la estabilización del pH. Las mediciones se realizaron con un pH Module 867 (Metrohm). Tras estabilización del pH (entre 1 y 4 h), se construyó una función de consumo de protones f(Log K) en función del pH mediante un balance de protones, con base en el procedimiento establecido por Contescu et al., Martínez et al. y Morales et al. (Contescu et al., 1993, 1995; Martínez et al., 2011; Morales et al., 2011).

3.6.2. Reducibilidad

Para obtener los perfiles de reducción de los catalizadores, se realizaron pruebas de reducción a temperatura programada (TPR, por sus siglas en inglés). Estas pruebas se llevaron a cabo en el CATLAB. Para cada ensayo, se colocaron 1,1 cm de altura de lana de cuarzo en el tubo de muestra, sobre la cual se cargaron ~0,1000 g de catalizador. El procedimiento comenzó con una etapa de secado de la muestra, aplicando un flujo de Ar a 50 mL/min, elevando la temperatura a razón de 5 °C/min hasta alcanzar los 300 °C, la cual se mantuvo durante 1.5 h. Luego, se enfrió el sistema hasta 70 °C durante 10 min. Posteriormente, se introdujo una mezcla gaseosa compuesta por 2 mL/min de He, 15 mL/min de H₂ (10%, en mezcla con Ar) y 13 mL/min de Ar.

Simultáneamente, se incrementó la temperatura a una tasa de 5 °C/min hasta alcanzar los 850 °C. Durante todo el proceso se monitoreo en línea el consumo de hidrógeno y la formación de agua siguiendo las señales $m/z = 2$ y $m/z = 18$, respectivamente.

3.6.3. Composición y estado químico superficial

El estado químico de los elementos de la superficie se analizó mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Las mediciones XPS se determinaron utilizando la plataforma de caracterización de superficies XPS/ISS/UPS-ACenteno (SPECS), ubicada en el Laboratorio Central de Ciencia de Superficies (SurfLab - UIS). La plataforma está equipada con un analizador PHOIBOS 150 2D-DLD y una fuente dual de rayos X policromática de Al. El límite de detección del instrumento es de ~0,01 % de concentración molar. Para el análisis, se pastillaron ~0,0020 g de muestra haciendo presión con 4 ton en una prensa mecánica. Las pastillas se depositaron en portamuestras de acero inoxidable. Se hizo un análisis de cada muestra fresca y reducida. El proceso de reducción se realizó de forma in-situ en una cámara HPC (High Pressure Cell, por sus siglas en inglés) acoplada a la plataforma XPS, la cual garantiza que las muestras no tengan contacto con la atmósfera después del proceso de reducción. En cada muestra se usó un flujo de H₂ de 50 mL/min y se calentaron durante 2 h hasta las temperaturas de reducción establecidas mediante los perfiles de reducción a temperatura programada, con el fin de que todos los catalizadores alcanzaran un estado comparable en su máximo grado de reducción, ver sección 4.4. Las temperaturas se presentan en la Tabla 1. Las muestras se transfirieron a la cámara de análisis mediante un tubo de vacío central lineal. Las mediciones se realizaron en la cámara de análisis a una presión de $\sim 1 \times 10^{-7}$ Pa utilizando una fuente no monocromada Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV) operada a 12 kV y 100 W. Por otro lado, la compensación de la carga superficial de las muestras se controló

con un cañón de electrones (Flood Gun - FG 15/40-PS FG500) utilizando una corriente de 20 μ A y un voltaje de 1,2 eV. Se registraron los siguientes espectros: espectro general, C 1s, OKLL, N 1s, O 1s, Ni 2p, Ti 2p, Al 2p+VB (banda de valencia). Los espectros generales se registraron a una energía de paso de 100 eV, mientras que para los espectros se usó una energía de paso de 20 eV. Para la cuantificación, solo se consideraron las señales correspondientes a O 1s, Al 2p, Ti 2p, C 1s, F 1s y Ni 2p. El análisis de datos se realizó con el programa CasaXPS® (Casa software Ltd). Se utilizó la base de datos Scofield proporcionada por CasaXPS® para fijar los valores de los Factores de Sensibilidad de Respuesta (FRS) para cada nivel de núcleo.

La intensidad de los espectros se calibró según la relación entre la profundidad de escape y la potencia $-0,7414$ de la energía cinética respecto a la relación del ángulo mágico. La escala de energía de enlace para los espectros se corrigió fijando la energía de enlace del pico de Al 2p en 74,5 eV (Baldovino-Medrano et al., 2015). Esta estrategia se adoptó porque el pico de Al 2p es más estable respecto a los efectos de carga durante los análisis (Rodríguez-Pereira et al., 2025). La descomposición de los picos se realizó utilizando una línea base U₂ Tougaard para modelar el fondo de los espectros. (P. Martínez-Ramírez et al., 2023; Rodríguez-Pereira et al., 2025; Walton et al., 2016)

3.6.4. Pruebas catalíticas

El comportamiento catalítico de los materiales se evaluó usando el sistema del CATLAB descrito con anterioridad. El sistema está en línea con un cromatógrafo GC-2014 (Shimadzu), se utilizó para cuantificar los gases más ligeros (CH₄, CO₂, CO, H₂ y He). Este está equipado con columnas empaquetadas Hayesep Q 80/100 (300 cm) y Mol-Sieve 5A 60/80 (300 cm), y un detector de conductividad térmica (TCD) acoplado a un metanizador y a un detector de ionización

de llama (FID). Para el análisis, la temperatura de las columnas se mantuvo a 100 °C utilizando Ar como gas portador. En primer lugar, se hizo la calibración del equipo con varias concentraciones de los gases, para conocer los tiempos de retención de los compuestos en cada uno de los detectores y los factores de respuesta. Las curvas de calibración se presentan en el Anexo E. Posteriormente, se hicieron pruebas con el catalizador Ni/Al₂O₃ para establecer las condiciones de flujo necesarias para obtener conversiones de CO₂ inferiores al 15 %. Adicionalmente, se estableció una granulometría entre 75 y 180 μm para las partículas del inerte y el catalizador y una altura de lecho de 1 cm. El rango del tamaño de partícula fue seleccionado de acuerdo con las recomendaciones de Dautzenberg (Dautzenberg, 1989) para minimizar la presencia de las limitaciones de transferencia de energía asociadas a la influencia de las paredes del reactor y los gradientes axiales. Específicamente, se cumplió que el diámetro del reactor era al menos 10 veces el diámetro de las partículas del catalizador y la relación entre la longitud del lecho y el diámetro de las partículas fuera superior a 50. Todas las medidas arriba mencionadas procuran que el reactor opere en ausencia de gradientes de temperatura y concentración; tal como lo hace un reactor ideal CSTR (Fogler, 2016; Levenspiel, 1999). De esta manera, se busca que la velocidad de reacción estimada a partir de la medición de las concentraciones de reactivos y productos a la salida del reactor sirva para calcular velocidades de reacción que correspondan con la cinética química (catalítica) del proceso (García-Sánchez et al., 2023).

Con base en las pruebas anteriores, durante cada ensayo se cargó el reactor de cuarzo con 1,1 cm de lana de cuarzo y un lecho de 0.4 cm³ compuesto por ~ 0.0070 g de catalizador diluido en ~ 0,6478 g carburo de silicio. Antes de la reacción, los catalizadores fueron secados con 50 mL/min de Ar durante 2 h a 300 °C. Posteriormente, se hizo un proceso de reducción durante 3 h con un flujo de 20 mL/min de H₂ y 30 mL/min de Ar. Las temperaturas de activación para cada

catalizador se basaron en los perfiles de reducción a temperatura programada, Es pertinente señalar que esta metodología busca que los catalizadores se encuentren en un estado químico equivalente antes de iniciar la reacción. Cabe destacar que este aspecto no suele considerarse en la literatura, lo que conlleva una posible pérdida de información sobre la verdadera naturaleza química del proceso catalítico, ver sección 4.4, y se presentan en la Tabla C1, ver Anexos. Posteriormente, se sometió la muestra a un flujo de 30 mL/min de Ar por 30 min para eliminar el H₂ fisisorbido, que pudo quedar después de la reducción de los catalizadores. Para iniciar la reacción, se ingresó un flujo total de 30 mL/min, con flujos parciales de 1.5 mL/min de CO₂ y 6 mL/min de H₂ como reactivos, 2 mL/min de He que se usó como estándar interno y 20.5 mL/min de Ar como inerte para el balance. Las reacciones se monitorearon por 15.5 h en 5 etapas de calentamiento: la primera a 250 °C, la segunda a 270 °C, la tercera a 285 °C, la cuarta a 300 °C y la finalmente se volvió a llevar la muestra a 250 °C. Por último, la temperatura descendió a 100 °C para poder analizar el alimento.

Las concentraciones de H₂ y He se cuantificaron con los datos obtenidos del detector TCD, mientras que las de CH₄, CO₂ y CO se cuantificaron con los datos del FID. Se utilizó la Ecuación 2 para la cuantificación.

$$F_i = b_i * \frac{A_{i,FID \text{ o } TCD}}{A_{He,TCD}} * F_{He}^0 \quad (\text{Ec.2})$$

Donde, F_i representan el flujo molar estimado de reactivo o producto, respectivamente. F_{He} es el flujo molar de entrada del He; A_i es el área del pico cromatográfico del analito correspondiente, ya sea en el TCD o en el FID y b_i es el factor de respuesta para cada analito (Sandoval-Bohorquez et al., 2020).

Los resultados catalíticos se expresaron en términos de velocidad de reacción, Ecuación 3, de acuerdo por (Sandoval-Bohorquez et al., 2020) y STY, Ecuación 6, (Baldovino-Medrano et al., 2016).

$$r_i = \frac{F_{CO_2}^0 * X_{CO_2,i}}{w} \quad (\text{Ec.3})$$

Donde $X_{CO_2,i}$ es la conversión del CO₂ expresada en la Ecuación 4.

$$X_{CO_2} = \frac{A_{CO_2}^0 - A_{CO_2,i} * \omega}{A_{CO_2}^0} \quad (\text{Ec.4})$$

Donde, $A_{CO_2}^0$ es el área inicial de CO₂, A_{CO_2} es el área en cada tiempo tomado en el cromatograma y es la relación entre las áreas del estándar a la entrada y a la salida, ver Ecuación 5.

$$\omega = \frac{A_s^0}{A_{s,i}} \quad (\text{Ec.5})$$

Donde, A_s^0 es el área del estándar inicial y A_s es el área del estándar tomada en cada tiempo.

$$\text{STY} = \frac{F_{\text{producto}}}{V_{\text{reactor}}} \quad (\text{Ec.6})$$

Donde, STY es una unidad macroscópica de productividad en el reactor, nos indica la cantidad de producto que se obtiene por unidad de volumen de reactor por unidad de tiempo, F_{producto} es el flujo molar de salida del producto y V_{reactor} es el volumen del reactor

4. Resultados y discusión

Los resultados y su respectiva discusión se presentan en dos secciones: caracterización fisicoquímica de los catalizadores y evaluación de su desempeño catalítico, las cuales se discuten a continuación.

4.1. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores

4.1.1. Composición química

La Tabla 1 presenta el contenido de Ni y Ti impregnado en los catalizadores, así como la cantidad de Al presente en el soporte, obtenidos mediante absorción atómica. Además, se muestra la eficiencia de impregnación de Ni y Ti alcanzado en la síntesis. Como se observa en la Tabla 1, la eficiencia de impregnación de Ni fue mayor cuando este se incorporó directamente sobre γ -Al₂O₃, como en los catalizadores Ni/Al₂O₃ y TiO₂/Ni-Al₂O₃, un 9,4 y 9,3%, respectivamente. En cambio, en el catalizador Ni-TiO₂/Ni-Al₂O₃, el porcentaje de impregnación fue de 8,9%, menor en comparación con los otros dos. Esto se debe a que, en el catalizador Ni-TiO₂/Ni-Al₂O₃ el procedimiento consistió en una primera impregnación de Ni correspondiente al 5 %p/p, seguida de la adición de TiO₂ y una segunda impregnación con otro 5 %p/p de Ni. Esto nos da una desviación del 4% entre los valores por lo cual puede darse por errores al momento de la medición, por lo cual no sería una diferencia relevante entre los catalizadores. En cuanto a la impregnación de TiO₂, se observaron menores eficiencias y una menor relación molar real Ti/Al en los catalizadores Ni/TiO₂-Al₂O₃ y Ni-TiO₂/Ni-Al₂O₃. Esto podría deberse a que, durante la impregnación de Ni sobre los soportes TiO₂-Al₂O₃ y sobre el catalizador de TiO₂/Ni-Al₂O₃, parte del TiO₂ previamente incorporado podría desprenderse, especialmente si se encuentra superficialmente y no está fuertemente anclado a la γ -Al₂O₃. Esto se puede dar por el uso de la

solución básica de NH₄OH en el método CEDI, que podría disolver especies de Ti que no presentan una fuerte interacción con el soporte (He et al., 2025). En consecuencia, estos catalizadores muestran un menor contenido de Ti en comparación con los materiales TiO₂/Ni-Al₂O₃ y Ni-TiO₂/Ni-Al₂O₃, donde el TiO₂ permanece en la superficie y establece una interacción más fuerte con el Ni, lo que favorece su retención en la superficie.

Tabla 1

Contenido metálico de los catalizadores y su eficiencia de impregnación

Catalizador	Metal [%p/p]			Eficiencia Ni [%]	Relación Ti/Al medida	Relación Ti/Al nominal	Eficiencia Ti [%]
	Ni	Ti	Al				
Ni/Al ₂ O ₃	9,4	-	40,9	93,9	-	-	-
Ni/TiO ₂	8,2	23,2	-	81,8	-	-	93,9
Ni/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	8,9	6,7	38,7	89,1	0,098	0,235	45,5
TiO ₂ /Ni-Al ₂ O ₃	9,3	8,1	43,5	92,6	0,105	0,161	55,2
Ni-TiO ₂ /Ni-Al ₂ O ₃	8,9	6,2	42,5	88,6	0,082	0,161	42,0
TiO ₂ -Ni/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	9,1	7,7	41,7	91,1	0,104	0,235	52,4

4.2. Propiedades texturales

La Figura 3a presenta las isotermas de adsorción-desorción de N₂ obtenidas para los soportes y los catalizadores. Adicionalmente, la Tabla 2 presenta las propiedades texturales de los materiales sintetizados. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, todos los materiales soportados en γ -Al₂O₃ presentan isotermas tipo IIb y IVa con histéresis H1 (Thommes et al., 2015). La histéresis H1 se caracteriza por un bucle estrecho y definido, indicativo de una condensación capilar retardada durante la adsorción, y refleja una estructura con efectos de red mínimos. La histéresis H1 en conjunto con una isoterma tipo IVa se asocia con materiales que poseen mesoporos uniformes bien desarrollados. En la Tabla 2, se presentan el tamaño de poro de los catalizadores

entre 8 y 11 nm. Por otro lado, las isothermas tipo IIb sugiere una superposición del TiO₂ durante la formación de la monocapa.

Figura 3

(a) Isothermas de adsorción-desorción N₂ de los soportes y los catalizadores. (b) Distribución de tamaño de poro de los catalizadores sintetizados

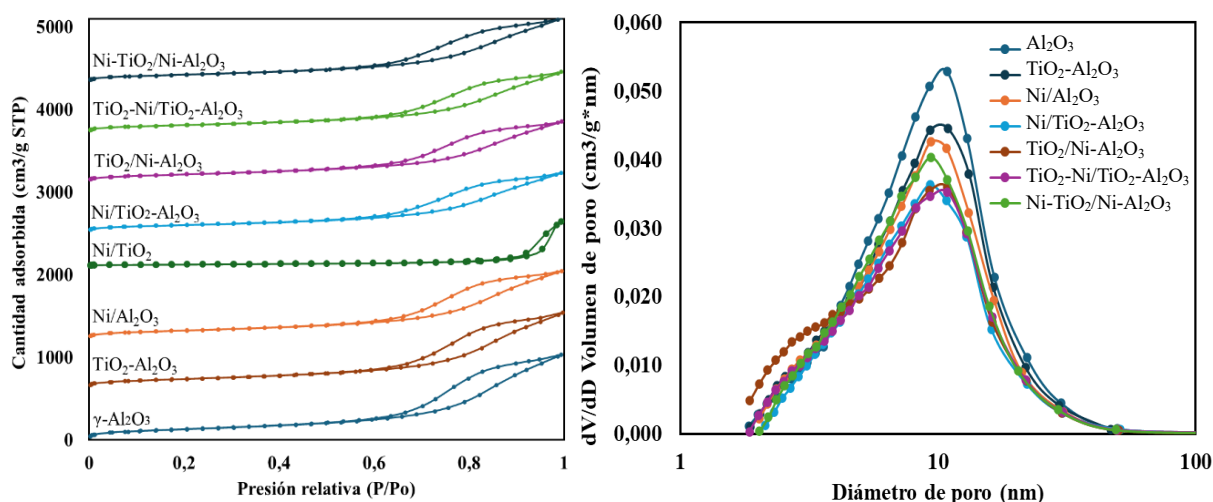


Tabla 2

Propiedades texturales de los catalizadores y los soportes

Catalizador	Área BET [m ² /g]	Volumen poro [cm ³ /g]	Tamaño poro [nm]	Constante BET
γ-Al ₂ O ₃	277,2	0,82	11	190
TiO ₂ -Al ₂ O ₃	241,9	0,72	8	137
Ni/Al ₂ O ₃	224,0	0,67	10	77
Ni/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	184,1	0,57	11	111
TiO ₂ /Ni-Al ₂ O ₃	208,9	0,58	10	90
TiO ₂ -Ni/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	197,5	0,59	11	104
Ni-TiO ₂ /Ni-Al ₂ O ₃	213,1	0,62	10	131

El soporte TiO₂-Al₂O₃ mostró una isoterma más estrecha que la de la Al₂O₃, además de una disminución en el área superficial, pasando de 277,2 m²/g en la γ-Al₂O₃ a 241,9 m²/g en el soporte

de TiO₂-Al₂O₃, lo cual puede atribuirse al recubrimiento parcial de los poros de la alúmina con TiO₂. Este recubrimiento de los poros parece ser uniforme, debido a que no se presenta un cambio considerable en la forma de la histéresis después de la impregnación de TiO₂.

Por su parte, el catalizador Ni/TiO₂-Al₂O₃ presentó una isoterma más estrecha que la del soporte junto con una disminución del área superficial a 184 m²/g. Esta reducción podría atribuirse al bloqueo parcial de los poros del soporte por las partículas de Ni durante la etapa de impregnación (Shah et al., 2019; Thommes et al., 2015). Adicionalmente, esta reducción de área después de la impregnación del Ni fue similar entre los catalizadores Ni/TiO₂-Al₂O₃ y Ni/Al₂O₃, ambos con la misma carga metálica de Ni. Esto podría indicar una deposición similar del Ni en los poros de ambos soportes. Las demás configuraciones, i.e., Ni-TiO₂/Ni-Al₂O₃, TiO₂/Ni-Al₂O₃ y TiO₂-Ni/TiO₂-Al₂O₃, presentaron isotermas similares entre sí y valores de área semejantes, lo que podría indicar que el orden de impregnación no afecta considerablemente la porosidad del catalizador. Esto se confirma con la distribución de tamaño de poro presentada en la Figura 3b, donde todos los materiales presentaron un diámetro de poro en un rango de 8 a 12 nm. El soporte de Al₂O₃ exhibe el mayor volumen de poro, mientras que al incorporar Ni y/o TiO₂ dicho volumen disminuye, pero su forma se mantiene. En conclusión, todas las secuencias de impregnación implementadas llevaron a catalizadores con una distribución homogénea de las fases de Ni y TiO₂ impregnadas sobre la alúmina.

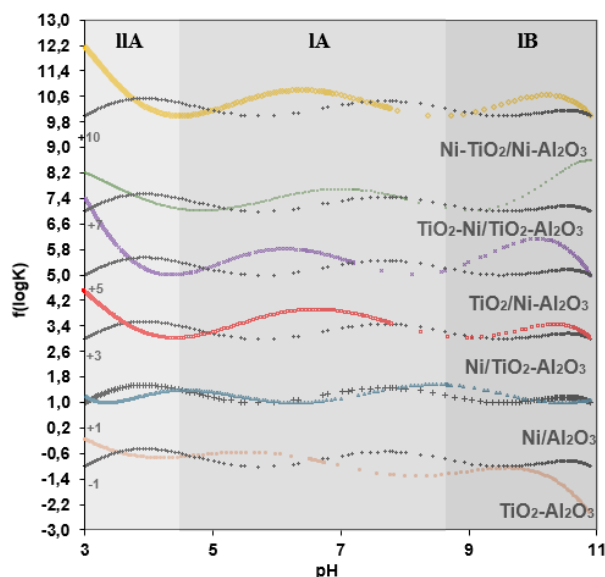
4.3. Distribución de afinidad de protones (PAD)

La Figura 4 se muestran las distribuciones de afinidad de protones obtenidas para cada uno de los catalizadores sintetizados. En cada caso se comparó con el soporte, Al₂O₃, el cual se encuentra en color negro. En todos los catalizadores se identificaron tres tipos de grupos hidroxilo

superficiales, clasificados según Knözinger (Knözinger & Ratnasamy, 1978) como sitios IIA, IA e IB, ver Figura G1, ver Anexos. De acuerdo con esta clasificación, los grupos OH tipo I corresponden a hidroxilos terminales coordinados a un solo tetraedro o a un catión Al³⁺ en coordinación octaédrica. Dentro de estos, los hidroxilos tipo IB son los más básicos, en condiciones de pH superiores a 8 y los del tipo IA presentan un carácter anfótero, con comportamiento ácido y ligeramente básico en un intervalo de pH entre 4 y 8 (Zapata, 2020). Por su parte, los hidroxilos tipo IIA son ácidos y se encuentran en un pH inferior a 4,5. Estos corresponden a grupos OH tipo puente que enlazan un catión Al³⁺ octaédrico con uno tetraédrico (Knözinger & Ratnasamy, 1978).

Figura 4

Gráfica de distribución de afinidad de protones (PAD) para los catalizadores sintetizados. La secuencia de puntos de color negro comparada en cada caso corresponde a la referencia de γ -Al₂O₃.



En la Figura 4 se observa que para el soporte TiO₂-Al₂O₃, las señales correspondientes a los grupos IA e IB (0.0062 y 0.0101 mmol g⁻¹, respectivamente) se encuentran por debajo de las

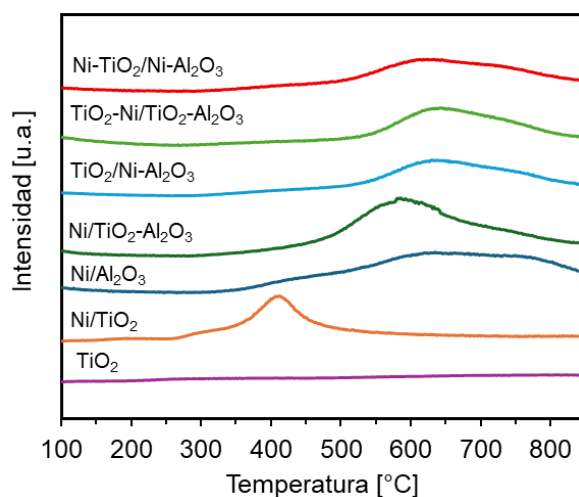
del soporte Al₂O₃ (0.0077 y 0.0126 mmol g⁻¹, respectivamente). Al comparar con los datos de la Tabla G1, ver Anexos, se confirma que el soporte TiO₂-Al₂O₃ presenta menores concentraciones de grupos OH, lo cual sugiere que los sitios responsables de su formación han sido parcialmente cubiertos por el TiO₂, provocando la disminución en la intensidad de estas bandas. En cuanto a los catalizadores, el Ni/Al₂O₃ muestra una curva de menor amplitud en la figura, lo que se corresponde con un menor contenido de grupos OH (IA: 0.0058, IB: 0.0092 mmol g⁻¹), en comparación con los demás catalizadores. En general, las cuatro configuraciones de catalizadores presentan curvas con amplitudes similares; sin embargo, en el grupo IB, el catalizador Ni/TiO₂-Al₂O₃ exhibe la menor intensidad con 0.0084 mmol g⁻¹, lo que también se refleja en la Tabla G1, siendo el que reporta el menor valor. Por el contrario, el catalizador TiO₂/Ni-Al₂O₃ es el que presenta la mayor cantidad de grupos OH, con valores de 0.0080 para el grupo IA y 0.0124 para IB. Al comparar con el soporte Al₂O₃, se evidencia que los catalizadores presentan una mayor proporción de grupos OH en el grupo IIA y una menor en el grupo IB. Por ejemplo, Ni/Al₂O₃ presenta 0.0133 mmol g⁻¹ en IIA, mientras que Al₂O₃ tiene 0.0111 mmol g⁻¹. Esto podría atribuirse a la interacción del medio ácido con el Ni, favoreciendo la formación de especies OH. Esta hipótesis se ve respaldada al comparar los datos de la Tabla 6, ver Anexos F, entre Ni/Al₂O₃ y TiO₂-Al₂O₃, donde el primero presenta valores más altos tanto en los grupos IIA (0.0133 frente a 0.0122 mmol g⁻¹) como IB (0.0092 frente a 0.0101 mmol g⁻¹), por formación de una acidez superficial que permite tener una mayor afinidad protónica (Pérez-Hernández et al., 2023), lo que a su vez promueve la generación de nuevos grupos OH.

4.4. Reducibilidad

La Figura 5 presenta los perfiles de reducción de los catalizadores sintetizados. Los picos observados en la gráfica se asocian con la reducción de NiO a Ni (Gutiérrez-Alejandre et al., 2005; Wei et al., 2009). Esto se valida al observar el perfil de reducción del TiO₂ puro, en el cual no se detecta ningún pico, lo que indica que el TiO₂ no se reduce bajo las condiciones experimentales empleadas. La Al₂O₃ por su parte, tampoco se reduce, confirmando lo visto en los trabajos previos realizados en nuestro grupo (García-Sánchez et al., 2025; Hernández-Maya, 2021; Valderrama-Zapata et al., 2024). Por otro lado, los catalizadores de referencia, Ni/TiO₂ y Ni/Al₂O₃, mostraron picos de reducción a alrededor de 400 °C y 500 °C, respectivamente. Las configuraciones Ni-TiO₂/Ni-Al₂O₃, TiO₂-Ni/TiO₂-Al₂O₃ y TiO₂/Ni-Al₂O₃ presentan perfiles semejantes entre sí, caracterizados por tener un pico menos definido que el observado en Ni/TiO₂, lo cual se le atribuye a que hay una mayor interacción entre el Ni con el soporte TiO₂-Al₂O₃ que hace que se le dificulte más reducirse. En el catalizador Ni/TiO₂-Al₂O₃ el níquel se encuentra mayoritariamente expuesto en la superficie y resulta más fácil de reducir. En cambio, en las otras configuraciones parte del metal queda cubierto por TiO₂, lo que dificulta su reducción. Aunque todos los catalizadores tienen el mismo contenido metálico, el orden de impregnación presenta un cambio en la reducción como con los catalizadores de Ni/TiO₂-Al₂O₃ y Ni-TiO₂/Ni-Al₂O₃, ambos presentan níquel en la superficie, pero este último muestra una menor capacidad de reducción, posiblemente debido a que una fracción del Ni está recubierta por TiO₂, lo que limita su accesibilidad durante el proceso de reducción.

Figura 5.

Perfiles de reducción (TPR) siguiendo la señal del H₂O de los catalizadores y el soporte TiO₂



4.5. Composición y estado químico superficial

La superficie del catalizador se analizó mediante espectroscopía XPS. Las Tablas H1 y H2 (ver Anexos G y H) presentan la composición de cada uno de los catalizadores antes y después del proceso de activación. Adicionalmente, los espectros de Ni 2p y Ti 2p de los catalizadores frescos se presentan en los Anexos J. Los catalizadores Ni/TiO₂-Al₂O₃, TiO₂/Ni-Al₂O₃, Ni-TiO₂/Ni-Al₂O₃ y TiO₂-Ni/TiO₂-Al₂O₃ presentan en la superficie Ni, Ti, Al, O y C. Este C corresponde a especies CO₂ y CO adsorbidas del ambiente (Burghaus, 2014), las cuales fueron eliminadas casi completamente durante el proceso de activación, ver Tabla H1. En el caso del catalizador de Ni/Al₂O₃ se detectaron N y F como impurezas. El N puede provenir de residuos del precursor del metal, Ni(NO₃)₂, y el F es un contaminante presente en la Al₂O₃ comercial, previamente observado en nuestro grupo (Valderrama-Zapata et al., 2024).

En la Tabla 3 se presenta el porcentaje de Ni superficial de los catalizadores antes y después del proceso de reducción. Como se aprecia, el orden de impregnación influyó directamente en el porcentaje de Ni expuesto. En el estado fresco, el catalizador con mayor contenido superficial de Ni fue Ni/TiO₂ (13,87%), mientras que el menor correspondió a TiO₂/Ni-Al₂O₃ (3,54%). En

términos de configuración, se observa que el porcentaje de Ni es superior cuando este se deposita en la capa externa, como en los catalizadores Ni/TiO₂-Al₂O₃ (4,96%) y Ni-TiO₂/Ni-Al₂O₃ (5,69%), en contraste con aquellos en los que queda cubierto por TiO₂, es decir, TiO₂/Ni-Al₂O₃ (3,54%) y TiO₂-Ni/TiO₂-Al₂O₃ (5,24%). Tras la reducción, la mayoría de los catalizadores mostraron una disminución en el porcentaje superficial de Ni, con excepción del catalizador Ni/TiO₂-Al₂O₃, que aumentó de 4,96% a 5,32%. En esta etapa, el catalizador Ni/TiO₂ mantuvo el valor más alto (9,35%), aunque también fue el que presentó la mayor pérdida relativa, con una disminución de 4,52%. En comparación, los demás catalizadores experimentaron reducciones más moderadas, entre 0,1% y 1%. Esto puede deberse a que el TiO₂ presente en el catalizador se estabiliza sobre la alúmina y no logra migrar hacia las partículas de Ni, lo que permite mantener la exposición de las partículas metálicas (Shah et al., 2019).

Tabla 3

Porcentaje superficial de Ni y relación Ti/Al antes y después de reducida para cada catalizador

Catalizador	Condición	Ni [%p/p]	Ni ^o [%p/p]	Ni ²⁺ [%p/p]	Ni ^o /Ni _{superficial}	Ti/Al
Ni/Al ₂ O ₃	Fresca	4,88	3,23	1,65	0,662	-
	Reducida	4,4	2,3	2,1	0,523	-
Ni/TiO ₂	Fresca	13,87	9,18	4,69	0,662	-
	Reducida	9,35	3,78	5,57	0,404	-
Ni/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	Fresca	4,96	3,28	1,68	0,661	0,119
	Reducida	5,32	3,52	1,8	0,662	0,127
TiO ₂ /Ni-Al ₂ O ₃	Fresca	3,54	2,34	1,2	0,661	0,087
	Reducida	3,63	2,4	1,23	0,661	0,093
Ni-TiO ₂ /Ni-Al ₂ O ₃	Fresca	5,69	3,77	1,92	0,663	0,137
	Reducida	4,96	2,42	2,54	0,488	0,139
TiO ₂ -Ni/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	Fresca	5,24	3,47	1,77	0,662	0,128
	Reducida	4,27	1,98	2,29	0,464	0,155

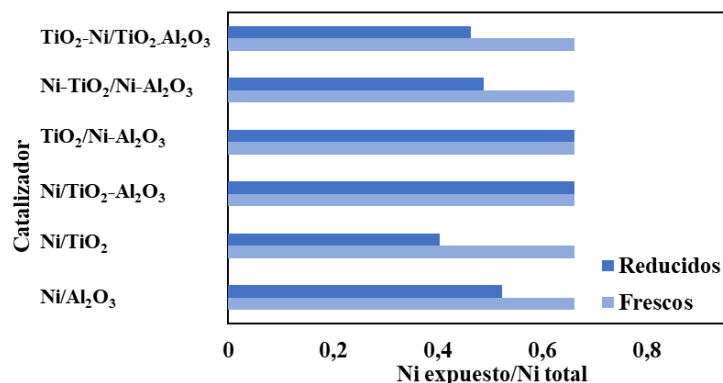
Por otro lado, la Figura 6 muestra la variación en la relación Ni_{expuesto}/Ni_{superficial} antes y después del proceso de activación de los catalizadores. Un aspecto interesante es que, todos los

catalizadores independientemente de la configuración que tenga en su estado fresco tienen la misma relación, con un valor de 0,66 (lo que indica que aproximadamente el 66% del níquel superficial está expuesto), después de la reducción no todos los catalizadores logran transformar el Ni²⁺ a Ni⁰. Este comportamiento ya ha sido señalado previamente en sólidos de Ni (García-Sánchez et al., 2025). Lo que resulta llamativo es que los catalizadores TiO₂-Ni/TiO₂-Al₂O₃ y Ni/TiO₂-Al₂O₃ son los que menos favorecen la reducción del Ni. Esto concuerda con los perfiles de TPR presentes en la Figura 5, aquellos con picos a altas temperaturas logran reducir solo una fracción del Ni, mientras que los que presentan picos a menores temperaturas (como Ni/TiO₂-Al₂O₃) muestran una disminución de la relación Ni_{expuesto}/Ni_{superficial}. Esto puede deberse a que el Ni en presencia de TiO₂ requiere temperaturas más altas para reducirse, debido a las interacciones más fuertes con el Ti.

En cuanto a las variaciones numéricas, se registraron disminuciones de 0,14 para Ni/Al₂O₃, 0,26 para Ni/TiO₂, 0,17 para Ni-TiO₂/Ni-Al₂O₃ y 0,20 para TiO₂-Ni/TiO₂-Al₂O₃. Los catalizadores Ni/TiO₂-Al₂O₃ y TiO₂/Ni-Al₂O₃ mantuvieron la misma relación después de la reducción, con una relación de 0,66.

Figura 6

Gráfica de la relación $Ni_{expuesto}/Ni_{superficial}$ para los catalizadores frescos y reducidos



De acuerdo con lo observado anteriormente, la mayoría de los catalizadores presentan una disminución en el porcentaje superficial de Ni, lo cual podría deberse a dos fenómenos: (i) recubrimiento parcial de las especies de Ni por el TiO₂ cuando este se encuentra en la superficie, o (ii) crecimiento de las partículas metálicas que reduce la fracción expuesta. En este caso, aunque es posible que las partículas metálicas crezcan durante el proceso de activación, es claro que el Ni total disminuye particularmente en las configuraciones donde se presentan más capas como TiO₂-Ni/TiO₂-Al₂O₃ y Ni-TiO₂-Al₂O₃.

4.6. Comportamiento catalítico

4.6.1. Reactividad

La Figura 7 muestra el gráfico de Arrhenius construido a partir de las velocidades de reacción aparentes (r_{CO_2}) obtenidas para cada temperatura de reacción evaluada. Los datos de velocidad de reacción se presentan en el Anexo K. El gráfico de Arrhenius permite comparar los materiales en términos de la energía de activación (E_a), obtenida de la pendiente de la curva (Zheng et al., 2025). La Tabla 4 muestra los valores de energía de activación (E_a) calculados. El catalizador

Ni/TiO₂-Al₂O₃ presentó la menor energía de activación (36 kJ/mol), lo que se traduce en una mayor actividad catalítica respecto a los demás catalizadores. No obstante, este comportamiento no puede explicarse únicamente por la mayor dispersión del Ni en superficie, ver Tabla H1, ya que los resultados no muestran una correlación lineal entre la cantidad de Ni expuesto y la energía de activación. Los cambios observados en la energía de activación sugieren en este caso una modificación en la naturaleza de los sitios activos de la reacción (Awadallah et al., 2014). Esto podría indicar que el sitio activo de la reacción no corresponde únicamente a la partícula metálica, la cual no cambia considerablemente su contenido superficial, sino que la reacción puede estarse llevando a cabo en un sitio de interfase entre el metal y el soporte, el cual, como se evidenció en los resultados de XPS, se modifica al cambiar el orden de impregnación.

Figura 7

Arrhenius plot para la reacción de metanación. Condiciones de reacción: $P=1$ bar, $H_2/CO_2=4$ y $T=250^\circ\text{C}$, $T=270^\circ\text{C}$, $T=280^\circ\text{C}$ y $T=300^\circ\text{C}$

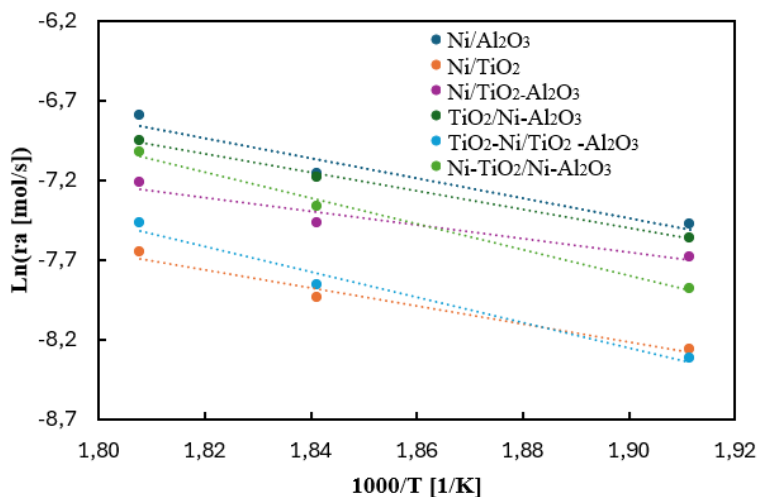


Tabla 4*Energías de activación aparente para cada catalizador*

Catalizador	Energía de activación (kJ/mol)
Ni/Al ₂ O ₃	52
Ni/TiO ₂	47
Ni/TiO ₂ - Al ₂ O ₃	36
TiO ₂ /Ni-Al ₂ O ₃	49
TiO ₂ -Ni/TiO ₂ - Al ₂ O ₃	66
Ni- TiO ₂ /Ni- Al ₂ O ₃	68

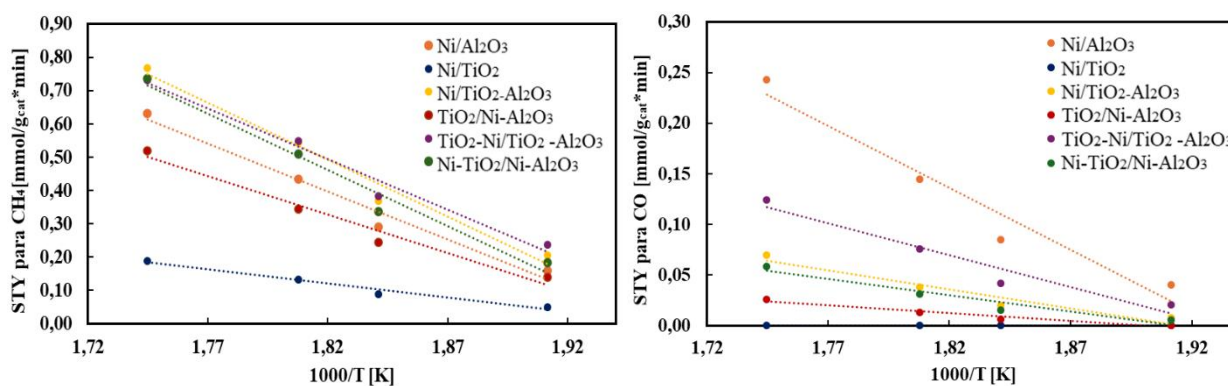
4.6.2. Selectividad

Las Figuras 8a y b muestran STY de CH₄ y CO a diferentes temperaturas de reacción, respectivamente. Los valores numéricos se presentan en el Anexo O. En la Figura 8a se observa que, para cada temperatura el catalizador Ni/TiO₂-Al₂O₃ exhibe las STY (2.06E-04 mol/g_{cat}*min, 3.69E-04 mol/g_{cat}*min, 5.43E-04 mol/g_{cat}*min y 7.67E-04 mol/g_{cat}*min), mientras que Ni/TiO₂ muestra los valores más bajos (4.96E-05 mol/g_{cat}*min, 8.90E-05 mol/g_{cat}*min, 1.32E-04 mol/g_{cat}*min y 1.89E-04 mol/g_{cat}*min). Dentro de las configuraciones estudiadas, el catalizador TiO₂/Ni-Al₂O₃ presentó las STY más bajas. Los catalizadores Ni/TiO₂-Al₂O₃, TiO₂-Ni/TiO₂-Al₂O₃ y Ni-TiO₂/Ni-Al₂O₃ presentan valores muy cercanos a 285 y 300 °C, siendo a 300 °C donde alcanzan las STY más altas, lo que indica una formación más rápida de CH₄ a esta temperatura. Asimismo, se evidencia que en los catalizadores con Ni en superficie, Ni/TiO₂-Al₂O₃ y Ni-TiO₂/Ni-Al₂O₃, la secuencia de impregnación no tiene una influencia significativa en la formación de CH₄, ya que ambos muestran las STY más elevadas y, por tanto, una alta selectividad hacia este producto. En contraste, las STY más bajas se registran a 250 °C, confirmando que el incremento de la temperatura favorece la formación de CH₄. En la Figura 8b, correspondiente a la formación de CO, se observa que la curva del catalizador Ni/TiO₂ se encuentra sobre el eje x, evidenciando

que no ocurre la formación de CO y que este catalizador es altamente selectivo hacia CH₄. En este caso, tampoco se presentan diferencias significativas entre los catalizadores con Ni en superficie (Ni/TiO₂-Al₂O₃ y Ni-TiO₂/Ni-Al₂O₃), ya que sus valores de STY son prácticamente equivalentes en cada temperatura. Finalmente, el catalizador TiO₂-Ni/TiO₂-Al₂O₃ muestra valores de velocidad de formación de CO cercanos a cero, lo que confirma su mayor selectividad hacia la producción de CH₄.

Figura 8

Gráfico de Arrhenius a partir del STY de (a) CH₄ y (b) CO



A partir del STY se puede determinar la energía de formación de cada uno de los productos, haciendo uso de la pendiente de la gráfica. En general, valores más bajos de energía de formación indican que el producto se obtiene con mayor facilidad, ya que el proceso requiere menos energía para llevarse a cabo. En la Tabla 5 se presentan los valores calculados para los diferentes catalizadores. Para el caso de la formación de metano, los catalizadores presentaron valores similares, entre 57 y 71 kJ/mol, siendo el catalizador TiO₂-Ni/TiO₂-Al₂O₃ el más bajo; 57 kJ/mol, y el de TiO₂/Ni-Al₂O₃ con 66 kJ/mol el más alto. Estos resultados sugieren que el orden de impregnación de Ni y TiO₂ no modifican considerablemente el sitio activo donde se forma el metano. Por otro lado, se observó un

cambio mayor en las energías de formación de CO, ver Tabla 5. El catalizador Ni/TiO₂ no produjo CO, ver Figura 8b, por lo cual su valor de energía de formación fue cero. En los demás catalizadores la energía de formación de CO aumentó respecto al catalizador Ni/Al₂O₃, 91 kJ/mol, lo que indicaría que el orden de impregnación de Ni y TiO₂ modifica el sitio donde se produce CO. Específicamente, los catalizadores que presentan Ni en su capa más externa, Ni/TiO₂-Al₂O₃ y Ni-TiO₂/Ni-Al₂O₃, tienen mayor energía de formación de CO, TiO₂/Ni-Al₂O₃ y TiO₂-Ni/TiO₂-Al₂O₃, respectivamente. Por lo tanto, estos resultados indican que los cambios observados en la interacción entre Ni y TiO₂ al variar el orden de impregnación, generan un cambio en la interfase Ni-TiO₂-Al₂O₃, lo que modifica el comportamiento electrónico del sitio activo de la reacción, permitiendo con ello aprovechar las propiedades del TiO₂ para generar un aumento en la selectividad hacia metano, pero manteniendo las propiedades mecánicas y la estabilidad térmica proporcionadas por la Al₂O₃.

Tabla 5

Energías de formación de CH₄ y CO para los catalizadores

Catalizador	Energía de formación de CH₄ (kJ/mol)	Energía de formación de CO (kJ/mol)
Ni/Al ₂ O ₃	69,8	91
Ni/TiO ₂	68,1	0
Ni/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	66,8	113
TiO ₂ /Ni-Al ₂ O ₃	66,3	104
TiO ₂ -Ni/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	57,5	92
Ni-TiO ₂ /TiO ₂ -Al ₂ O ₃	70,8	118

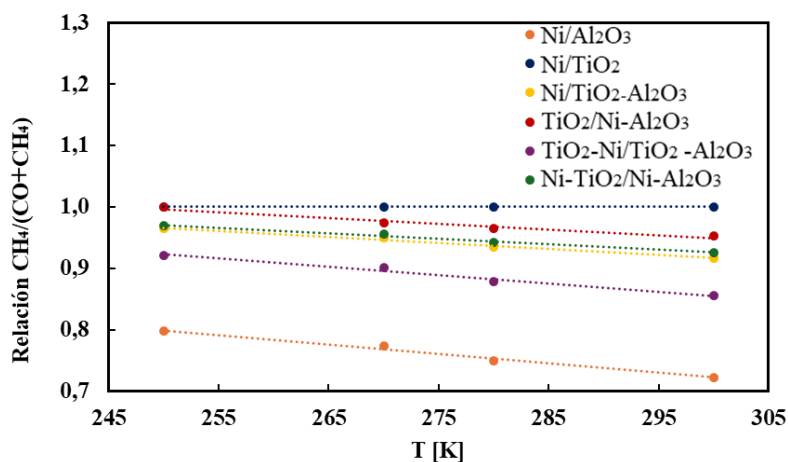
En la Figura 9 se presenta la relación de formación entre CH₄ y CO en función de la temperatura para los diferentes catalizadores evaluados. En general, todos muestran valores de la relación comprendidos entre 0.8 y 1.0, lo que indica una tendencia hacia una mayor formación de CH₄ respecto a CO. Los catalizadores Ni/TiO₂-Al₂O₃ y Ni-TiO₂/Ni-Al₂O₃

exhiben los valores más altos, superiores a 0.9, lo que evidencia una mayor selectividad hacia la formación de CH₄ en todo el rango de temperaturas analizadas. Por el contrario, el catalizador Ni/Al₂O₃ muestra los valores más bajos de la relación, cercanos a 0.8, reflejando una menor producción relativa de CH₄.

Finalmente, el catalizador Ni/TiO₂ presenta una relación constante e igual a 1.0, lo que indica que no se forma CO en este caso, ya que toda la conversión favorece la formación de CH₄. Cabe aclarar que este catalizador muestra la mayor selectividad, pero, como se explicó previamente, tiene una menor reactividad que los catalizadores sintetizados. En conjunto, los resultados sugieren que la incorporación de TiO₂ en la estructura de los catalizadores promueve la formación de CH₄.

Figura 9

Relación $CH_4/(CO+CH_4)$ para cada una de las temperaturas durante la reacción



5. Conclusiones

Las estrategias de síntesis utilizadas permitieron obtener catalizadores de Ni-TiO₂-Al₂O₃ activos en la reacción de metanación de CO₂ y altamente selectivos hacia CH₄. En específico, las estrategias usadas generaron materiales con porosidad y composición similar, lo que se traduce en una buena dispersión de Ni y TiO₂ en los poros de la alúmina. Sin embargo, el orden de impregnación de estas fases modificó el estado químico de la superficie, principalmente en la interacción del Ni con el soporte, lo que se ve representado en los cambios en la reducibilidad del material. Además, se determinó la impregnación de TiO₂ en las capas externas genera un mayor recubrimiento del Ni después del proceso de activación.

Los cambios obtenidos en los materiales permitieron modificar la selectividad en la reacción de metanación. Los catalizadores modificados presentaron una mayor selectividad hacia metano que el catalizador de Ni/Al₂O₃ debido a una modificación de la estructura electrónica que altera el sitio activo en el catalizador responsable de la formación de CO.

Referencias

- Adachi, M., Contescu, C., & Schwarz, J. A. (1996). Catalyst Preparation Variables That Affect the Creation of Active Sites for HDS on Co/Mo/Al₂O₃ Catalytic Materials. *Journal of Catalysis*, 162(1), 66–75. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0260>
- Alarcón Avellán, A. (2021). Catalyst and reactor design for carbon dioxide methanation [Ph.D. Thesis, Universitat de Barcelona]. In *TDX (Tesis Doctorals en Xarxa)*. <https://www.tdx.cat/handle/10803/671781>
- Andersson, J. M. (2005). *Controlling the formation and stability of alumina phases*. Department of Physics, Chemistry, and Biology, Linköping University.
- Anthony Dyan, Pierre Cenedese, and, & Dubot*, P. (2006, May 3). *Physical Properties of γ Alumina Surface Hydroxyls Revisited through a Large Scale Periodic Quantum-Chemistry Approach* (world) [Research-article]. ACS Publications; American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/jp056825i>
- Awadallah, A. E., Mostafa, M. S., Aboul-Enein, A. A., & Hanafi, S. A. (2014). Hydrogen production via methane decomposition over Al₂O₃-TiO₂ binary oxides supported Ni catalysts: Effect of Ti content on the catalytic efficiency. *Fuel*, 129, 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.047>
- Baldovino-Medrano, V. G., Le, M. T., Van Driessche, I., Bruneel, E., Alcázar, C., Colomer, M. T., Moreno, R., Florencie, A., Farin, B., & Gaigneaux, E. M. (2015). Role of shaping in the preparation of heterogeneous catalysts: Tableting and

slip-casting of oxidation catalyts. *Catalysis Today*, 246, 81–91.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.08.030>

Baldovino-Medrano, V. G., Pollefeyt, G., Bliznuk, V., Van Driessche, I., Gaigneaux, E.

M., Ruiz, P., & Wojcieszak, R. (2016). Synergetic Behavior of TiO₂-Supported Pd(z)Pt(1–z) Catalysts in the Green Synthesis of Methyl Formate.

ChemCatChem, 8(6), 1157–1166. <https://doi.org/10.1002/cctc.201501211>

Bharti, B., Kumar, S., Lee, H.-N., & Kumar, R. (2016). Formation of oxygen vacancies

and Ti(3+) state in TiO₂ thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment. *Scientific Reports*, 6, 32355. <https://doi.org/10.1038/srep32355>

Bradford, M. C. J., & Vannice, M. A. (1996). Catalytic reforming of methane with carbon

dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity. *Applied Catalysis A: General*, 142(1), 73–96. [https://doi.org/10.1016/0926-](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00065-8)

[860X\(96\)00065-8](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00065-8)

Burghaus, U. (2014). Química de superficies del CO₂: Adsorción de dióxido de

carbono en superficies limpias al ultraalto vacío. *Progress in Surface Science*, 89(2), 161–217. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2014.03.002>

Burillo, L. M., & Nieto, L. G. (n.d.). *La reacción de metanación*.

Cai, F., Yang, L., Shan, S., Mott, D., Chen, B. H., Luo, J., & Zhong, C.-J. (2016).

Preparation of PdCu Alloy Nanocatalysts for Nitrate Hydrogenation and Carbon Monoxide Oxidation. *Catalysts*, 6(7), 96. <https://doi.org/10.3390/catal6070096>

Chai, S., Men, Y., Wang, J., Liu, S., Song, Q., An, W., & Kolb, G. (2019). Boosting CO₂

methanation activity on Ru/TiO₂ catalysts by exposing (001) facets of anatase

TiO₂. *Journal of CO₂ Utilization*, 33, 242–252.

<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.031>

Cho, H. (n.d.). *The Rational Synthesis of Supported Noble Single Or Bimetallic Catalysts by Electrostatic Adsorption*.

Cho, H.-R., & 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>

Contescu, Cr., Jagiello, J., & Schwarz, J. A. (1995). Proton affinity distributions: A scientific basis for the design and construction of supported metal catalysts. In 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)

Dautzenberg, F. M. (1989). Ten Guidelines for Catalyst Testing. In *Characterization and Catalyst Development* (Vol. 411, pp. 99–119). American Chemical Society.

<https://doi.org/10.1021/bk-1989-0411.ch011>

De La Peña, L., Guo, R., Cao, X., Ni, X., & Zhang, W. (2022). Accelerating the energy transition to achieve carbon neutrality. *Resources, Conservation and Recycling*, 177, 105957. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105957>

<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105957>

Eskandari, S., Dong, A., De Castro, L. T., AB Rahman, F. B., Lipp, J., Blom, D. A., & Regalbuto, J. R. (2019). Pushing the limits of electrostatic adsorption: Charge enhanced dry impregnation of SBA-15. *Catalysis Today*, 338, 60–71.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.082>

- Eskandari, S., Tate, G., Leaphart, N. R., & Regalbuto, J. R. (2018). Nanoparticle Synthesis via Electrostatic Adsorption Using Incipient Wetness Impregnation. *ACS Catalysis*, 8(11), 10383–10391. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03435>
- Fogler, H. S. (2016). *Elements of chemical reaction engineering* (Fifth edition). Prentice-Hall, Pearson.
- García-Sánchez, J. T., Redondo-Serrano, R., Ben Romdhane, F., Schnee, J., Mora-Vergara, I. D., & Baldovino-Medrano, V. G. (2025). Effect of Cu molar ratio on Ni-Cu/aluminosilicate catalysts for the hydrodeoxygenation of guaiacol. *Applied Catalysis A: General*, 706, 120461. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2025.120461>
- García-Sánchez, J. T., Valderrama-Zapata, R., Acevedo-Córdoba, L. F., Pérez-Martínez, D., Rincón-Ortiz, S., & Baldovino-Medrano, V. G. (2023). Correction to “Calculation of Mass Transfer Limitations for a Gas-Phase Reaction in an Isothermal Fixed Bed Reactor: Tutorial and Sensitivity Analysis.” *ACS Catalysis*, 13(18), 12173–12173. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c03925>
- Gutiérrez-Alejandre, A., Ramírez, J., Val, I. J., Peñuelas-Galaz, M., Sánchez-Neri, P., & Torres-Mancera, P. (2005). Activity of NiW catalysts supported on TiO₂-Al₂O₃ mixed oxides. *Catalysis Today*, 107–108, 879–884. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.103>
- He, S., Shen, F., Zou, J., Cheng, P., Fu, W., Zou, Y., Chen, L., Lv, X., & Jiang, G. (2025). Insight into electrocatalytic nitrate reduction to ammonia on titanium oxide:

- Synergistic effects of crystalline phase and surface oxygen defects. *Chinese Chemical Letters*, 111397. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2025.111397>
- Hydrogenation of m-Dinitrobenzene Over Pt Supported Catalysts on TiO₂-Al₂O₃ Binary Oxides | Catalysis Letters*. (n.d.). Retrieved July 27, 2025, from <https://link.springer.com/article/10.1007/s10562-014-1218-4>
- Karelovic, A., & Ruiz, P. (2013). Mechanistic study of low temperature CO₂ methanation over Rh/TiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*, 301, 141–153. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.02.009>
- Kasprzyk-Hordern, B. (2004). Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. *Advances in Colloid and Interface Science*, 110(1), 19–48. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.02.002>
- Knözinger, H., & Ratnasamy, P. (1978). Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites. *Catalysis Reviews*, 17(1), 31–70. <https://doi.org/10.1080/03602457808080878>
- Kumar Prabhakar, J., Apte, P. A., & Deo, G. (2023). The kinetics of Ni/Al₂O₃ and Ni-Fe/Al₂O₃ catalysts for the CO₂ methanation reaction and the reasons for promotion. *Chemical Engineering Journal*, 471, 144252. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144252>
- Lee, W. J., Li, C., Prajitno, H., Yoo, J., Patel, J., Yang, Y., & Lim, S. (2021). Recent trend in thermal catalytic low temperature CO₂ methanation: A critical review. *Catalysis Today*, 368, 2–19. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.02.017>
- Levenspiel, O. (1999). *Chemical reaction engineering. Hauptbd.* (3. ed). Wiley.

- Li, J., Lin, Y., Pan, X., Miao, D., Ding, D., Cui, Y., Dong, J., & Bao, X. (2019). Enhanced CO₂ Methanation Activity of Ni/Anatase Catalyst by Tuning Strong Metal-Support Interactions. *ACS Catalysis*, 9(7), 6342–6348.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00401>
- Li, L., Zeng, W., Song, M., Wu, X., Li, G., & Hu, C. (2022). Research Progress and Reaction Mechanism of CO₂ Methanation over Ni-Based Catalysts at Low Temperature: A Review. *Catalysts*, 12(2), Article 2.
<https://doi.org/10.3390/catal12020244>
- Liu, Q., Tian, Y., & Ai, H. (2016). Methanation of carbon monoxide on ordered mesoporous NiO-TiO₂-Al₂O₃ composite oxides. *RSC Advances*, 6(25), 20971–20978. <https://doi.org/10.1039/C6RA00392C>
- Maya, M. S. H. (n.d.). *Synthesis Process of Au-Fe/Al₂O₃ Catalysts for Methane Combustion*.
- Mehrabadi, B. A. T., Eskandari, S., Khan, U., White, R. D., & Regalbuto, J. R. (2017). Chapter One—A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts. In C. Song (Ed.), *Advances in Catalysis* (Vol. 61, pp. 1–35). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/bs.acat.2017.10.001>
- Özkan, O., & Destek, M. A. (2025). Assessing energy transition effectiveness in CO₂ emission reduction: A novel indicator for BRIC nations. *Sustainable Futures*, 9, 100773. <https://doi.org/10.1016/j.sftr.2025.100773>
- Pérez-Hernández, R., Martínez, A. G., Galicia, G. M., Fernández García, M. E., Nuñez, O. C., Hernández, M. V., López, P., & Gutiérrez Wing, C. E. (2023). Carbon cycle

using the CO₂ conversion to methane as environmental feasibility on Ni/TiO₂-Na nanotubes catalysts. *Renewable Energy*, 217, 119145.

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.119145>

Phan, D.-P., Vo, T. K., Le, V. N., Kim, J., & Lee, E. Y. (2020). Spray pyrolysis synthesis of bimetallic NiMo/Al₂O₃-TiO₂ catalyst for hydrodeoxygenation of guaiacol: Effects of bimetallic composition and reduction temperature. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 83, 351–358.

<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.12.008>

P. Martínez-Ramírez, A., A. Rincón-Ortiz, S., G. Baldovino-Medrano, V., Blanco-Tirado, C., & Y. Combariza, M. (2023). *Influence of reaction variables on the surface chemistry of cellulose nanofibers derived from palm oil empty fruit bunches.*

<https://doi.org/10.1039/D3RA06933H>

Ramon, D. J. (n.d.). *Síntesis, caracterización estructural fotocatalítica de películas de Al₂O₃-TiO₂.*

Redondo Serrano, R. A. (2017). *Síntesis de catalizadores NiCu para HDO de guayacol usando como soporte alúmina y alúmina modificada con óxido de silicio.*

<https://noesis.uis.edu.co/handle/20.500.14071/35808>

Rodríguez-Pereira, J., Valderrama-Zapata, R., Hoyos-Marín, L. J., & Baldovino-Medrano, V. G. (n.d.). Surface Composition–Performance Relationships in Pt-Re/ γ -Al₂O₃ for Catalytic Alkane Reforming and Aromatization. *ChemCatChem*, n/a(n/a), e00569. <https://doi.org/10.1002/cctc.202500569>

- Rynkowski, J. M., Paryjczak, T., & Lenik, M. (1993). On the nature of oxidic nickel phases in NiO/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 106(1), 73–82.
[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(93\)80156-K](https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)80156-K)
- Saih, Y., Nagata, M., Funamoto, T., Masuyama, Y., & Segawa, K. (2005). Ultra deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 295(1), 11–22.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.024>
- Saleem, H. A., Al-Tabbakh, B. A., & Jarullah, A. T. (2023). Effect of Calcination Temperature on Prepared γ -Al₂O₃ as Support Catalyst. *Journal of Petroleum Research and Studies*, 13(3), 74–90. <https://doi.org/10.52716/jprs.v13i3.616>
- Sandoval-Bohorquez, V. S., Rozo, E. A. V., & Baldovino-Medrano, V. G. (2020). A method for the highly accurate quantification of gas streams by on-line chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1626, 461355.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461355>
- Shah, M., Bordoloi, A., Nayak, A. K., & Mondal, P. (2019). Effect of Ti/Al ratio on the performance of Ni/TiO₂-Al₂O₃ catalyst for methane reforming with CO₂. *Fuel Processing Technology*, 192, 21–35.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.04.010>
- 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>

Valderrama-Zapata, R., García-Sánchez, J. T., Vargas-Montañez, O. J., Rincón-Ortiz, S.

A., Mora-Vergara, I. D., Pérez-Martínez, D., Morales-Valencia, E. M., &

Baldovino-Medrano, V. G. (2024). Interplay Between Ni and Brønsted and Lewis

Acid Sites in the Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene. *Chemphyschem:*

A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry, 25(14),

e202300987. <https://doi.org/10.1002/cphc.202300987>

Velasco Caceres, J. D., & Medina Rodriguez, H. D. (2024). *Influencia de la carga*

metálica en el comportamiento de catalizadores Ni/ZrO₂ en la reacción de

dióxido de carbono con isopropanol.

<https://noesis.uis.edu.co/handle/20.500.14071/42595>

Walton, J., Alexander, M. R., Fairley, N., Roach, P., & Shard, A. G. (2016). Film thickness

measurement and contamination layer correction for quantitative XPS. *Surface*

and Interface Analysis, 48(3), 164–172. <https://doi.org/10.1002/sia.5934>

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>

Williams, K. J., Boffa, A. B., Salmeron, M., Bell, A. T., & Somorjai, G. A. (1991). The

kinetics of CO₂ hydrogenation on a Rh foil promoted by titania overlayers.

Catalysis Letters, 9(5–6), 415–426. <https://doi.org/10.1007/BF00764834>

Xu, J., Lin, Q., Su, X., Duan, H., Geng, H., & Huang, Y. (2016). CO₂ methanation over

TiO₂-Al₂O₃ binary oxides supported Ru catalysts. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24(1), 140–145.

<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.07.002>

Yingjun, L., Qinpei, Z., Yongfa, Z., Linlin, G., & Youqi, T. (1991). Preparation of TiO₂—

Al₂O₃ by Impregnation with TiCl₄—CCl₄. In G. Poncelet, P. A. Jacobs, P. Grange, & B. Delmon (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 63, pp. 69–76). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64573-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64573-5)

Yu, J., Feng, B., Liu, S., Mu, X., Lester, E., & Wu, T. (2022). Highly active Ni/Al₂O₃

catalyst for CO₂ methanation by the decomposition of Ni-MOF@Al₂O₃ precursor via cold plasma. *Applied Energy*, 315, 119036.

<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119036>

Zapata, R. V. (n.d.). *SUPPORTED NICKEL CATALYSTS FOR HYDROTREATING*.

Zhao, Y., Girelli, V., Ersen, O., & Debecker, D. P. (2023). CO₂ methanation with high-

loading mesoporous Ni/SiO₂ catalysts: Toward high specific activity and new mechanistic insights. *Journal of Catalysis*, 426, 283–293.

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.07.021>

Zhao, Z., Xiao, D., Chen, K., Wang, R., Liang, L., Liu, Z., Hung, I., Gan, Z., & Hou, G.

(2022). Nature of Five-Coordinated Al in γ -Al₂O₃ Revealed by Ultra-High-Field Solid-State NMR. *ACS Central Science*, 8(6), 795–803.

<https://doi.org/10.1021/acscentsci.1c01497>

Zheng, F., Qiu, R., Zhang, J., Tao, Z., & Lei, L. (2025). Theoretical and experimental investigation on using Arrhenius equation to analyze conductivities of proton ceramic electrolytes. *Materials Science and Engineering: B*, 322, 118580. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2025.118580>

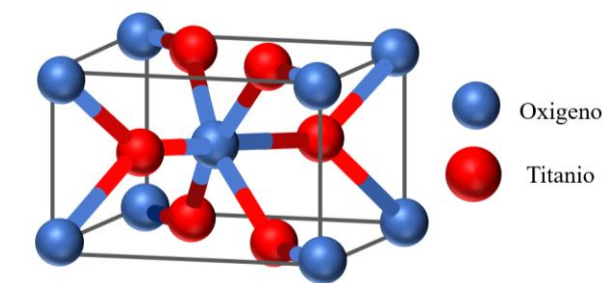
Apéndices

Apéndice A. Cálculo de la monocapa de TiO₂ para el catalizador TiO₂/Al₂O₃

Se realizó el cálculo para la formación de una monocapa, asumiendo que el TiO₂ se encuentra en fase rutilo, la más estable termodinámicamente según la literatura. Se consideró una celda unitaria tetragonal centrada sobre un átomo de titanio (Ti), como se representa en la Figura A1.

Figura A1.

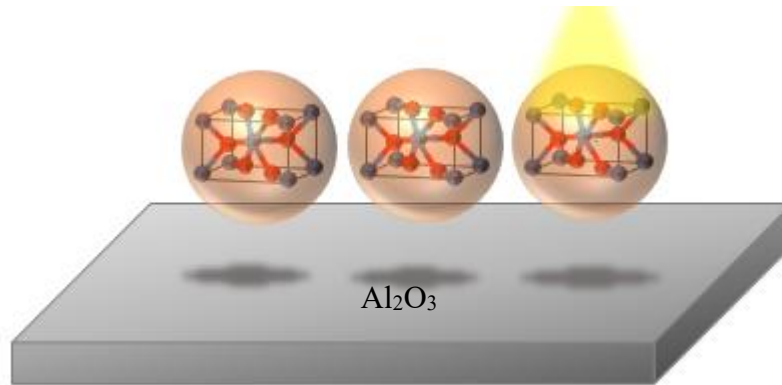
Estructura del TiO₂ en fase rutilo



Para este cálculo, se aproximó la monocapa teórica a una esfera que contiene los vértices de esta y se proyectó el área sobre la superficie de Al₂O₃, como se representa en la Figura A2.

Figura A2.

Estimación para el cálculo del área de las moléculas de TiO₂



Se sabe que las dimensiones de la celda unitaria son:

$$a = b = 0,45845 \text{ nm y } c = 0,29533 \text{ nm}$$

A partir de estas dimensiones, el diámetro se calculó con la ecuación B1:

$$d = \sqrt{a^2 + b^2 + c^2} \quad (\text{B1})$$

Sustituyendo los valores:

$$d = \sqrt{(0,45845)^2 + (0,45845)^2 + (0,29533)^2}$$

$$d = 0,71252 \text{ nm}$$

Con el diámetro determinado, se calculó el área proyectada utilizando la ecuación B2:

$$A_p = \frac{\pi}{4} d^2 \quad (\text{B2})$$

Sustituyendo:

$$A_p = \frac{\pi}{4} (7,1252 * 10^{-10})^2$$

$$A_p = 3,9874 * 10^{-19} m^2$$

Posteriormente, se calculó el número de partículas de TiO₂ necesarias para cubrir la superficie de Al₂O₃ en una monocapa, usando como precursor isopropóxido de titanio (TTIP) de la marca SIGMA ALDRICH:

$$\frac{250 \frac{m^2}{g \text{ de alumina}}}{3,9874 * 10^{-19} \frac{m^2}{\text{número de partícula}}} = 6,2698 * 10^{20} \frac{\text{número de partículas}}{g \text{ de alumina}}$$

Con este resultado, utilizando el número de Avogadro y el peso molecular del isopropóxido de titanio (C₁₂H₂₈O₄Ti), se determinó la cantidad necesaria de TTIP por cada gramo de alúmina:

$$\begin{aligned} & 6,2698 * 10^{20} \frac{\# \text{ de partículas}}{g \text{ de Al}_2\text{O}_3} * \left(\frac{1 \text{ mol TTIP}}{6,022 * 10^{23} \# \text{ de partículas}} \right) \\ & = 1,0411 * 10^{-3} \frac{\text{moles de TTIP}}{g \text{ de Al}_2\text{O}_3} \\ & 1,0411 * 10^{-3} \frac{\text{moles de TiO}_2}{g \text{ de Al}_2\text{O}_3} * 284,2153 \frac{g \text{ TTIP}}{\text{mol TiO}_2} = 0,2959 \frac{g \text{ TTIP}}{g \text{ Al}_2\text{O}_3} \end{aligned}$$

Para un catalizador de 20 gramos, de acuerdo con la relación obtenida, se requieren 15,4332 gramos de Al₂O₃ y 4,57 gramos de TTIP.

Para calcular la cantidad de precursor a utilizar, se tomó en cuenta la relación previamente establecida $0,2959 \frac{g \text{ TTIP}}{g \text{ Al}_2\text{O}_3}$. A partir de esta relación, se determinó la masa necesaria de Al₂O₃ y TTIP en función de la cantidad de catalizador que se deseaba sintetizar, empleando las ecuaciones (B3) y (B4).

$$masa\ de\ Al_2O_3 = \frac{masa\ de\ catalizador}{\left(1 + 0,2959 \frac{g\ TTIP}{g\ Al_2O_3}\right)} \tag{B3}$$

$$masa\ de\ TTIP = masa\ de\ catalizador - masa\ de\ Al_2O_3 \tag{B4}$$

Apéndice B. Diagramas de flujo con las operaciones unitarias involucradas en las impregnaciones

Figura B1.

Diagrama de flujo para la impregnación del TiO₂

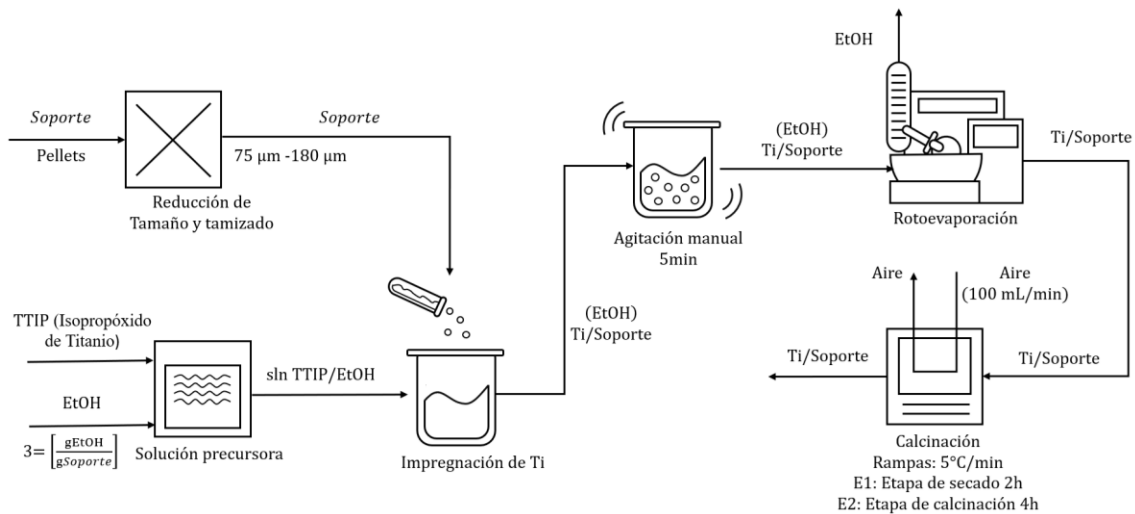
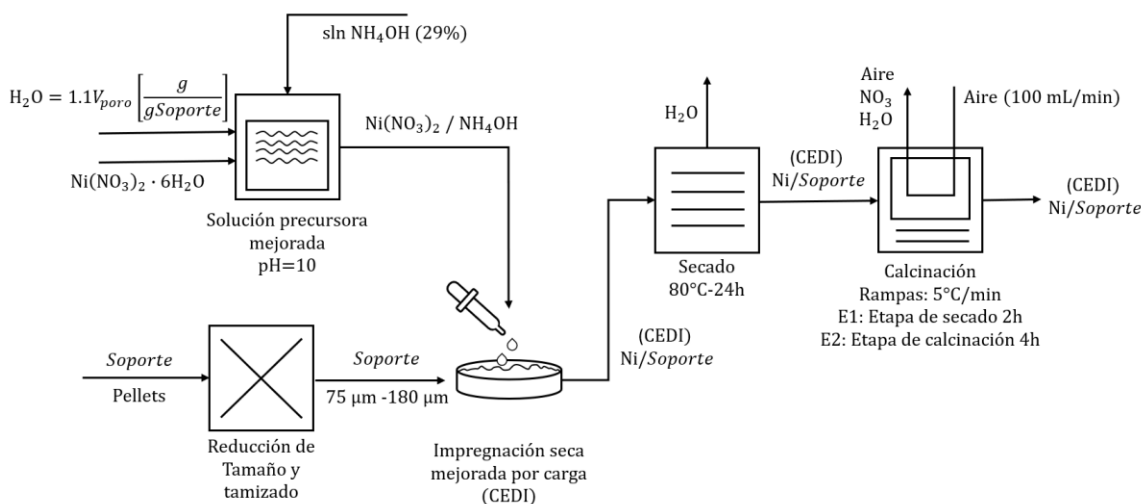


Figura B2.

Diagrama de flujo para la impregnación del Ni.



Apéndice C. Valores de las temperaturas utilizadas para la reducción de cada uno de los catalizadores

Tabla C1.

Tabla de temperaturas para la etapa de reducción durante las reacciones.

Catalizador	Temperatura de reducción [°C]
γ -Al ₂ O ₃	500
TiO ₂	400
Ni/Al ₂ O ₃	500
Ni/TiO ₂	400
Ni/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	500
TiO ₂ /Ni-Al ₂ O ₃	600
TiO ₂ -Ni/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	600
Ni-TiO ₂ /Ni-Al ₂ O ₃	600

Apéndice D. Soporte de Ni/Al₂O₃

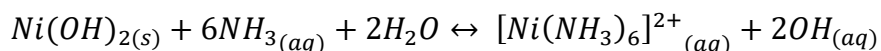
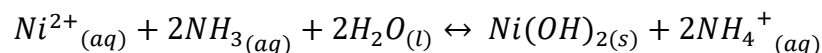
Asumiendo una masa total del catalizador de 20 g, el cálculo se efectuó de la siguiente manera:

$$[20 \text{ g} * 0,1] \text{ g de Ni} * \frac{1 \text{ mol de Ni}}{58,69 \text{ g de Ni}} * \frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni}} * \frac{290,81 \text{ g Ni(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}}$$

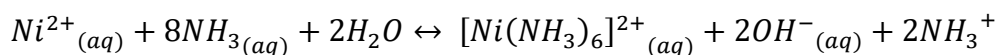
Por lo tanto, para la síntesis del catalizador Ni/Al₂O₃ en una cantidad de 20 g, se requieren 18 g de alúmina (Al₂O₃) y 2 g de Ni. Como precursor se emplea nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO₃)₂ * 6H₂O], del cual es necesario disponer de 99,1003 g.

Apéndice E. Cantidad de agua amoniacal

La cantidad teórica de NH₃OH se determinó estequiométricamente a partir del níquel, considerando las siguientes reacciones que ocurren durante la impregnación:



Sumando las dos reacciones obtenemos la siguiente



A partir de esta relación, se concluye que por cada mol de Ni(NO₃)₂·6H₂O se requieren 8 moles de NH₃. Con esta información, la cantidad de agua amoniacal necesaria se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$masa\ de\ NH_4OH = \frac{mol\ de\ Ni * 8 * peso\ molecular\ del\ NH_3}{pureza\ de\ NH_4OH} \quad (E1)$$

Conociendo la cantidad de agua amoniacal requerida, se resta de la cantidad total de líquido necesario para determinar la cantidad de H₂O.

Apéndice F. Otros métodos de síntesis para los catalizadores de Ni/Al₂O₃

En el método de impregnación de humedad incipiente (IWI) se siguió el mismo procedimiento descrito para CEDI, con la diferencia de que solo se utilizó agua como

γ -Al ₂ O ₃	0,81	0,81	1,27	2,88
TiO ₂ -Al ₂ O ₃	0,15	0,13	0,26	0,54
Ni/Al ₂ O ₃	0,35	0,28	0,12	0,75
Ni/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	1,15	2,09	0,44	3,68
TiO ₂ /Ni-Al ₂ O ₃	1,30	1,59	1,69	4,58
TiO ₂ -Ni/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	1,44	1,65	0,78	3,87
Ni-TiO ₂ /Ni-Al ₂ O ₃	1,10	1,51	1,36	3,97

Apéndice H. Tabla de composición de los elementos observados en XPS

Tabla H1.

Composición porcentual de los elementos presente en la superficie de los catalizadores

Catalizador	Condición	Composición porcentual de los elementos [%p/p]					
		C	N	F	O	Al	Ti
Ni/Al ₂ O ₃	Fresca	5,71	0,9	0,71	59,52	28,34	-
	Reducida	1,31	-	2,96	61,06	30,47	-
Ni/TiO ₂	Fresca	10,8	-	-	55,01	-	20,76
	Reducida	1,03	1,1	-	62,29	-	28,33
Ni/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	Fresca	5,41	-	0,48	60,31	26,29	2,6
	Reducida	0,31	-	2,16	61,42	27,89	2,84
TiO ₂ /Ni-Al ₂ O ₃	Fresca	8,26	-	1,05	59,79	25,06	2,05
	Reducida	0,63	-	4,44	60,99	28,28	2,38
Ni-TiO ₂ /Ni-Al ₂ O ₃	Fresca	7,98	-	0,56	58,74	24,47	2,75
	Reducida	0,03	-	1,8	62,45	28,23	3,42
TiO ₂ -Ni/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	Fresca	7,18	-	0,42	58,98	25,34	2,93
	Reducida	0,74	-	2,42	61,67	28,15	3,31

Apéndice I. Espectros de alta resolución de XPS de Ni para los catalizadores antes y después de la reducción

Figura I1.

Espectro de XPS del catalizador Ni/Al₂O₃ fresco para Ni 2p

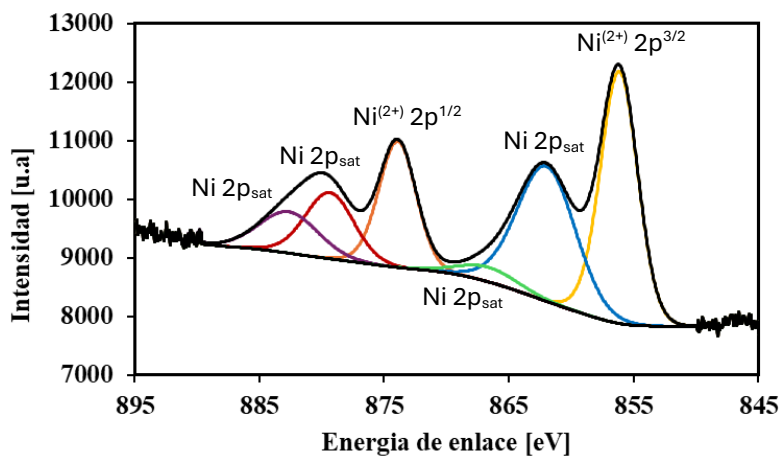


Figura I2.

Espectro de XPS del catalizador Ni/TiO₂ fresco para Ni 2p

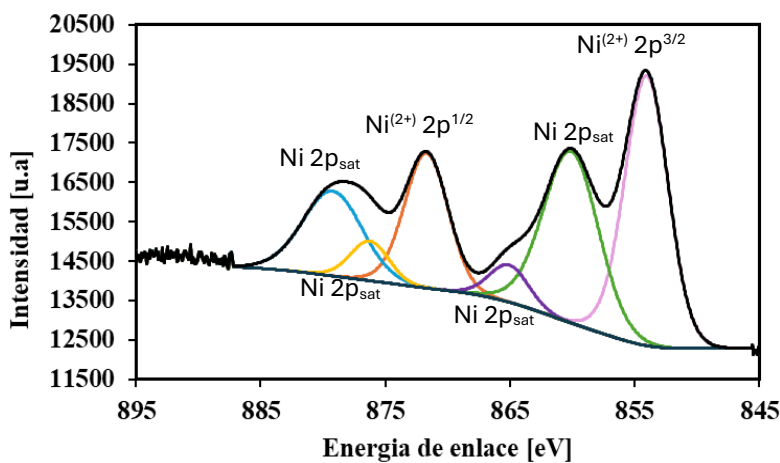


Figura I3.

Espectro de XPS del catalizador Ni/TiO₂-Al₂O₃ fresco para Ni 2p

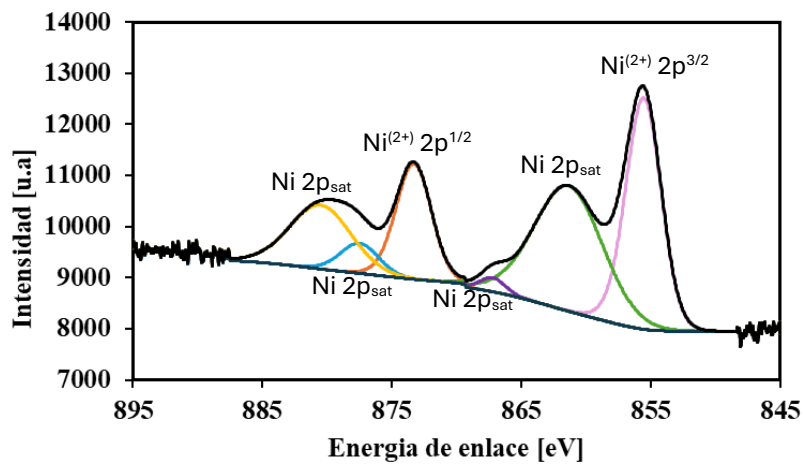


Figura I4.

Espectro de XPS del catalizador TiO₂/Ni-Al₂O₃ fresco para Ni 2p

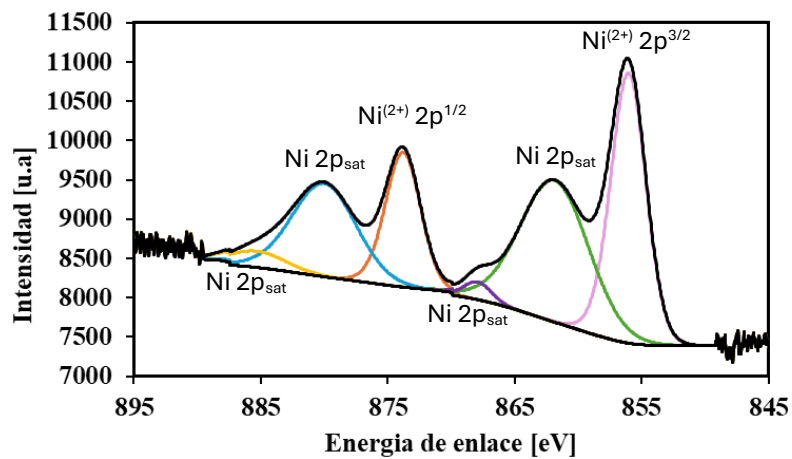


Figura I5.

Espectro de XPS del catalizador Ni-TiO₂/Ni-Al₂O₃ fresco para Ni 2p

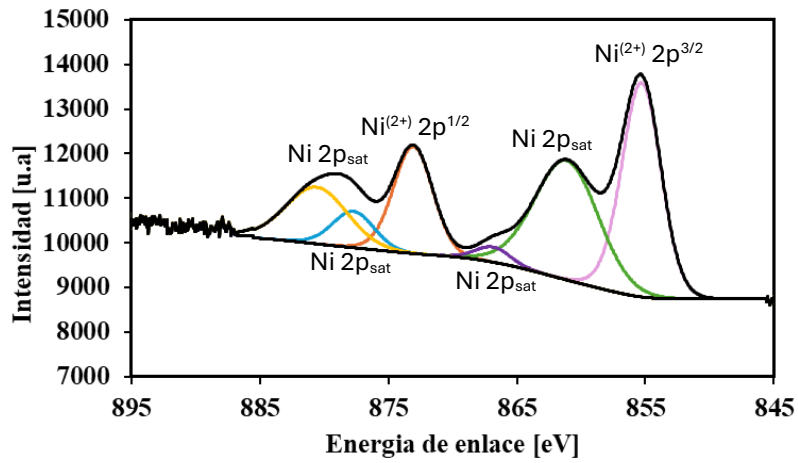


Figura I6.

Espectro de XPS del catalizador TiO₂-Ni/TiO₂-Al₂O₃ fresco para Ni 2p

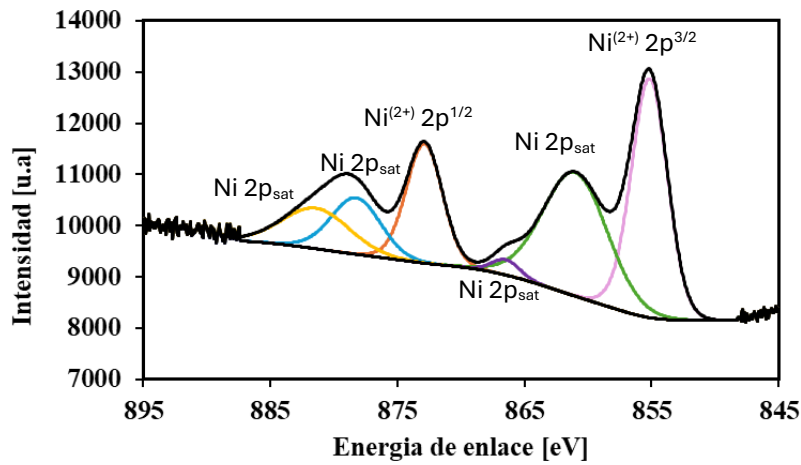


Figura I7.

Espectro de XPS del catalizador Ni/Al₂O₃ reducido para Ni 2p

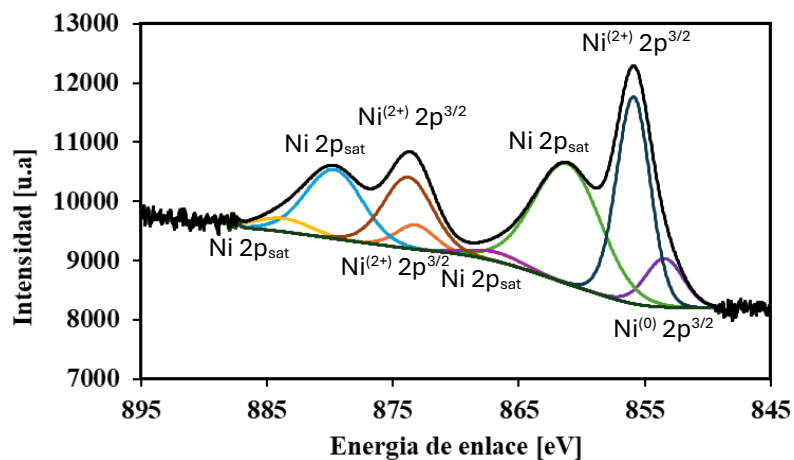


Figura I8.

Espectro de XPS del catalizador Ni/TiO₂ reducido para Ni 2p

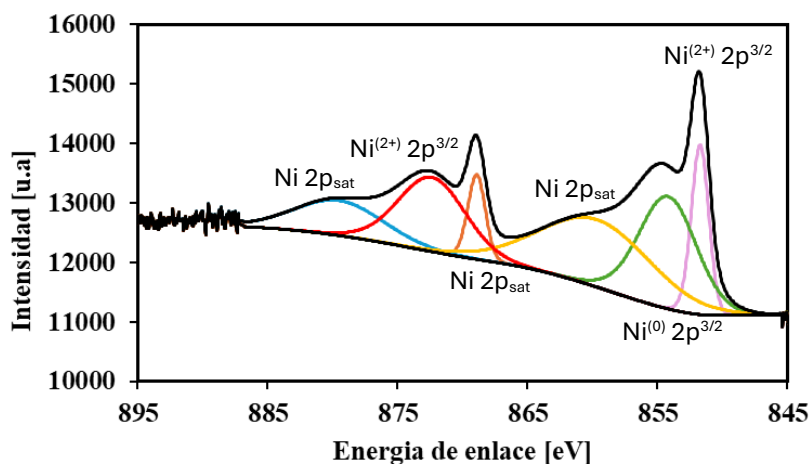


Figura I9.

Espectro de XPS del catalizador Ni/TiO₂-Al₂O₃ reducido para Ni 2p

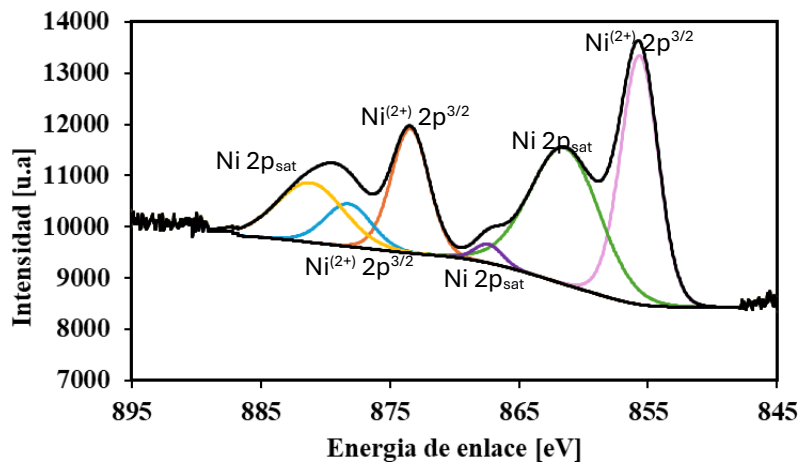


Figura I10.

Espectro de XPS del catalizador TiO₂/Ni-Al₂O₃ reducido para Ni 2p

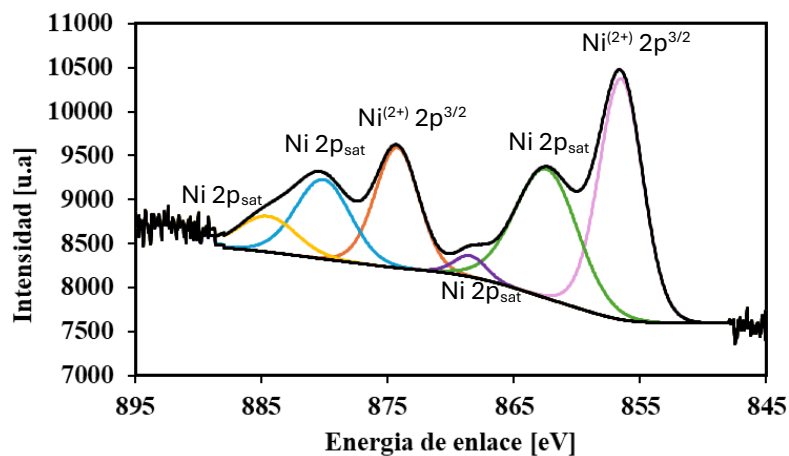
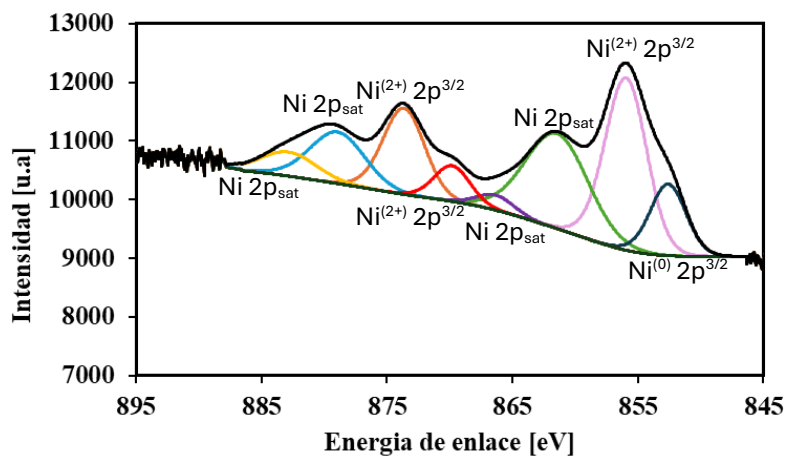
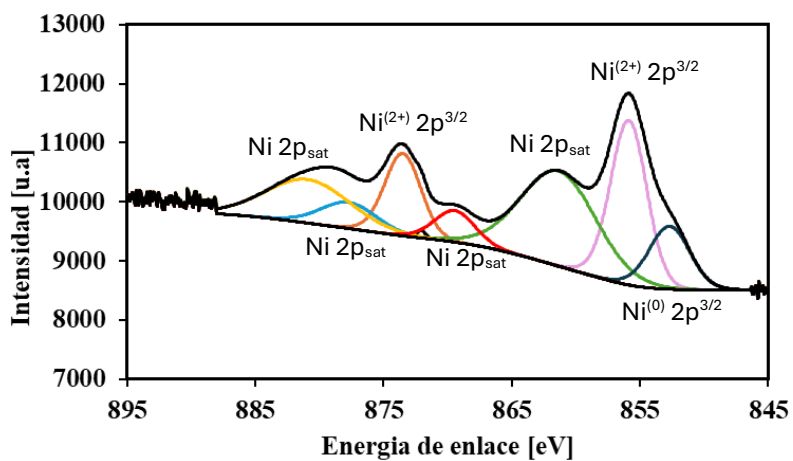


Figura I11.

Espectro de XPS del catalizador Ni-TiO₂/Ni-Al₂O₃ reducido para Ni 2p

**Figura I12.**

Espectro de XPS del catalizador TiO₂-Ni/TiO₂-Al₂O₃ reducido para Ni 2p

**Figura I14.**

Espectro de XPS del catalizador Ni/TiO₂ fresco para Ti 2p

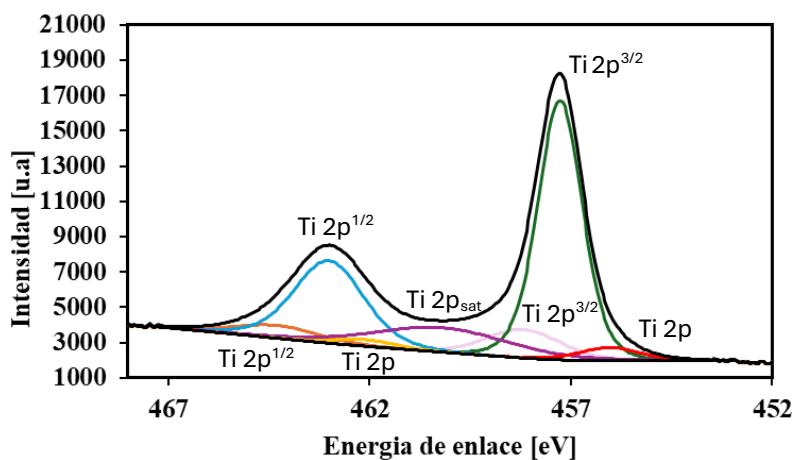


Figura I15.

Espectro de XPS del catalizador Ni/TiO₂-Al₂O₃ fresco para Ti 2p

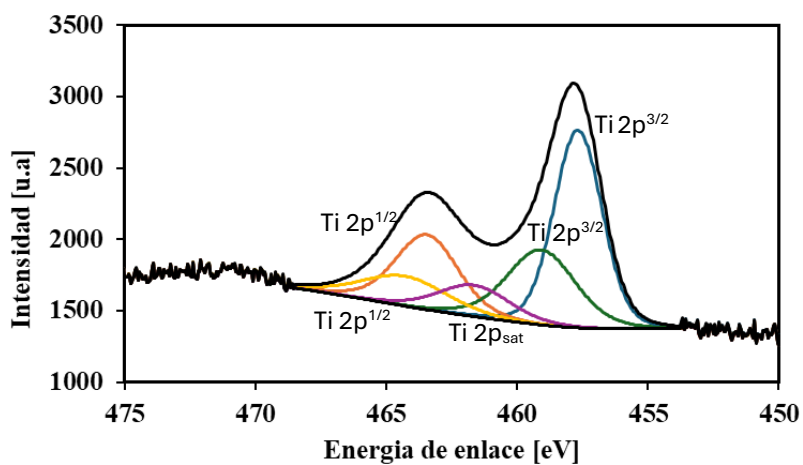


Figura I16.

Espectro de XPS del catalizador TiO₂/Ni-Al₂O₃ fresco para Ti 2p

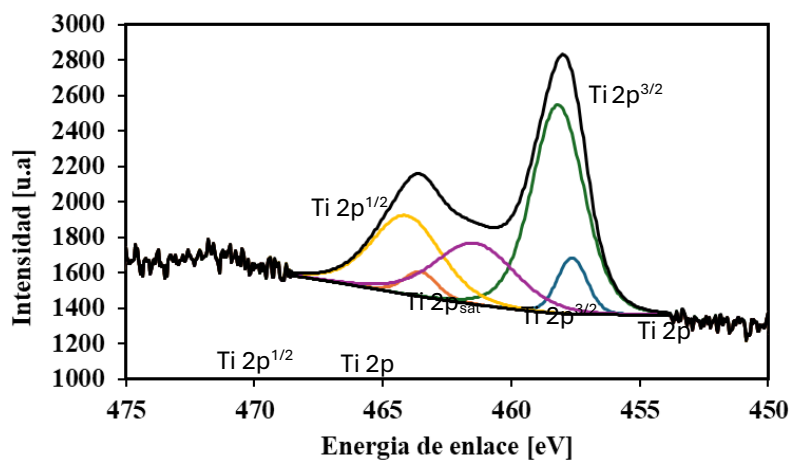


Figura I17.

Espectro de XPS del catalizador Ni-TiO₂/Ni-Al₂O₃ fresco para Ti 2p

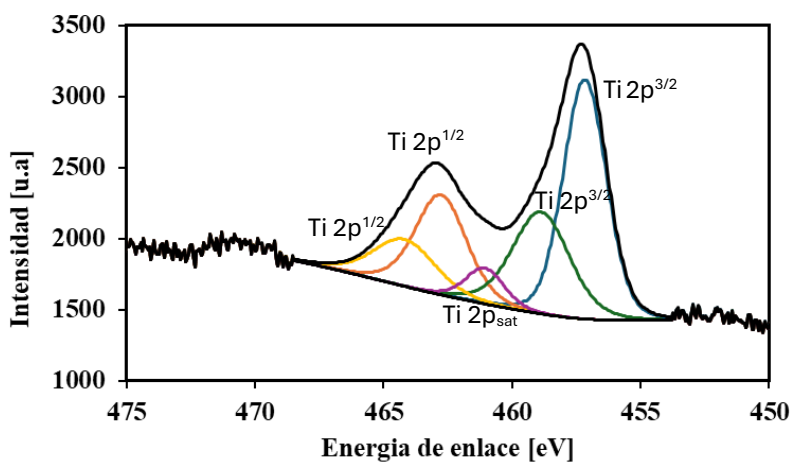


Figura I18.

Espectro de XPS del catalizador TiO₂-Ni/TiO₂-Al₂O₃ fresco para Ti 2p

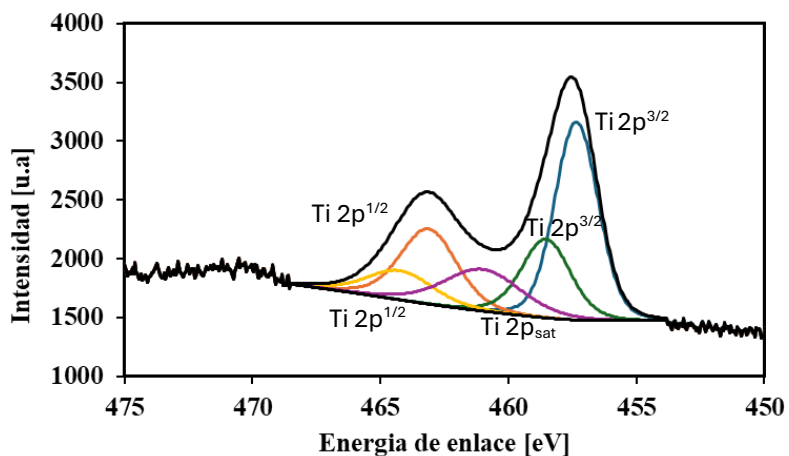


Figura I19.

Espectro de XPS del catalizador Ni/TiO₂ reducido para Ti 2p

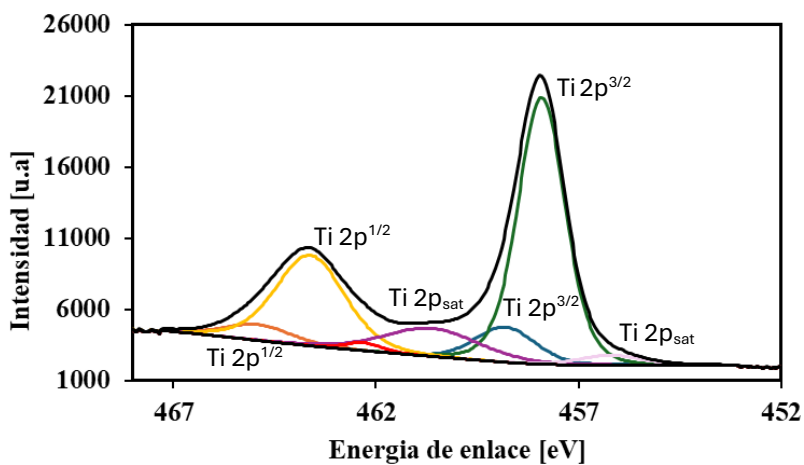


Figura I20.

Espectro de XPS del catalizador Ni/TiO₂-Al₂O₃ reducido para Ti 2p

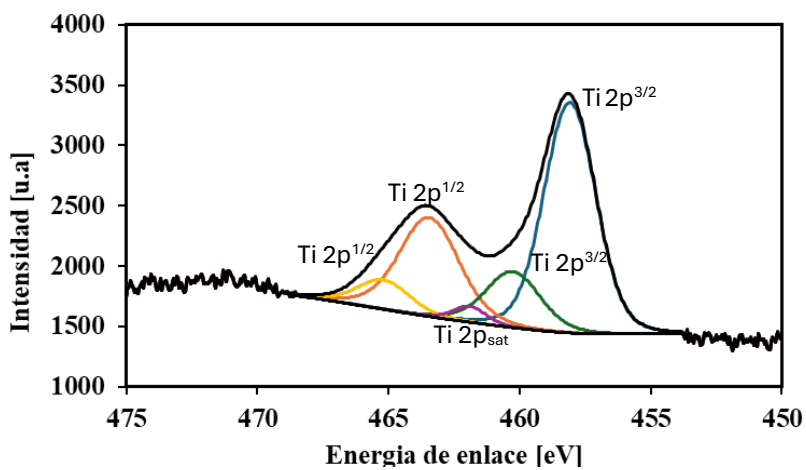


Figura I21.

Espectro de XPS del catalizador TiO₂/Ni-Al₂O₃ reducido para Ti 2p

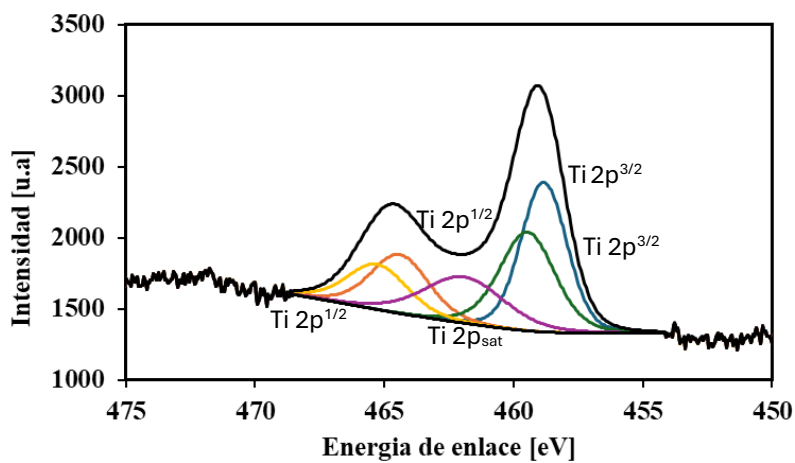


Figura I22.

Espectro de XPS del catalizador Ni-TiO₂/Ni-Al₂O₃ reducido para Ti 2p

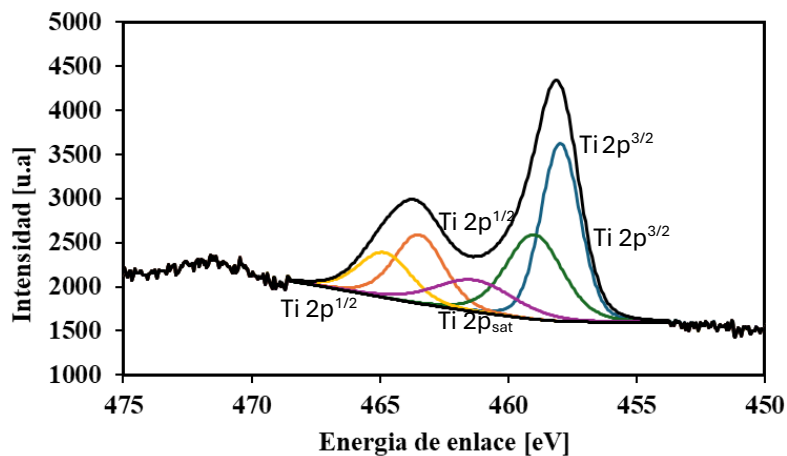
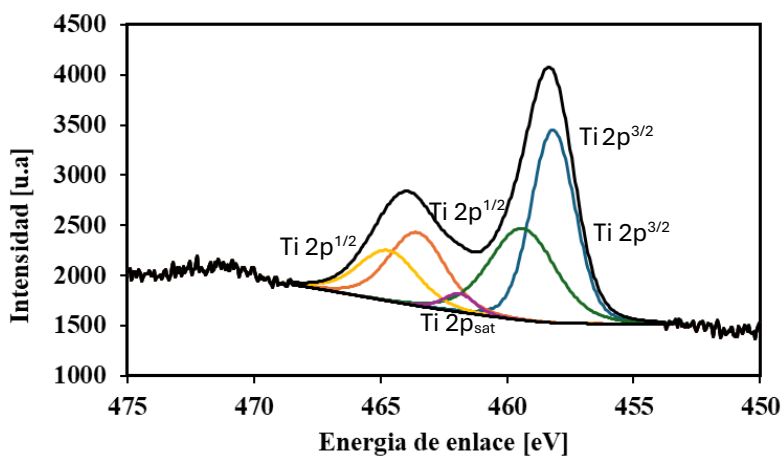


Figura I23.

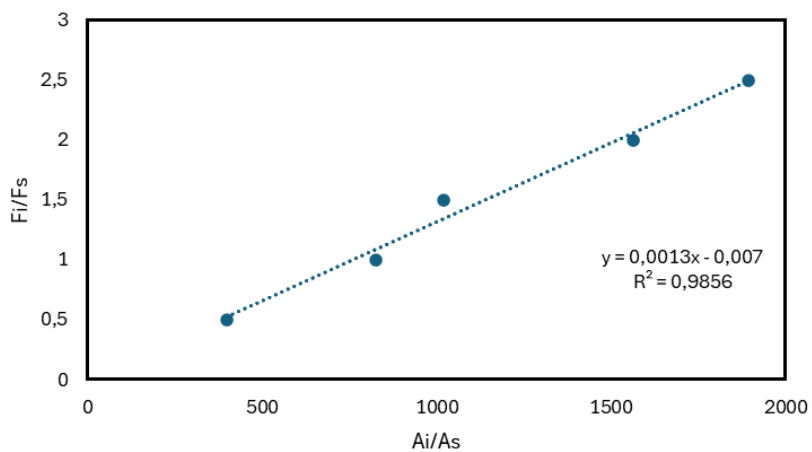
Espectro de XPS del catalizador TiO₂-Ni/TiO₂-Al₂O₃ reducido para Ti 2p



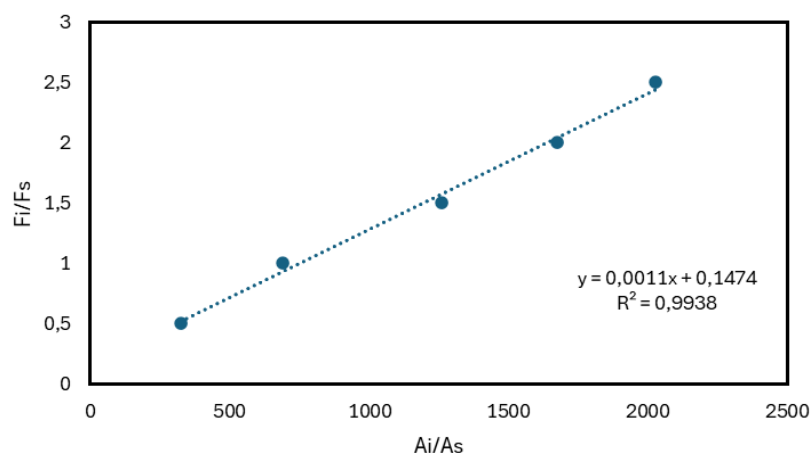
Apéndice J. Curva de calibración para los gases en el cromatógrafo de gases

Figura J1.

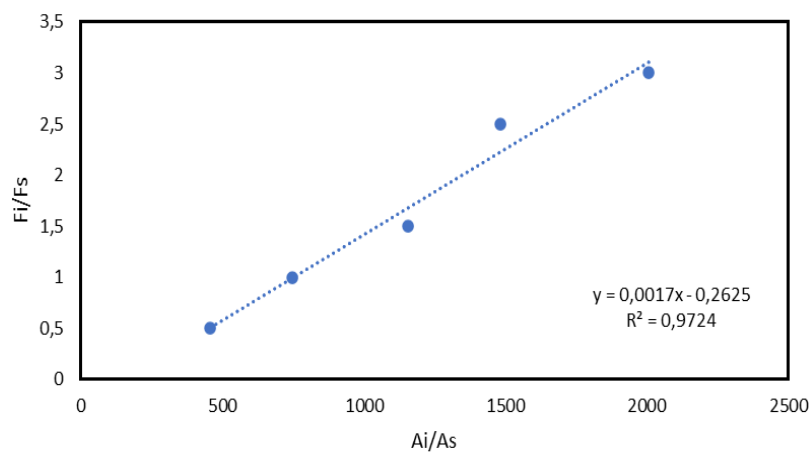
Curva de calibración del CO en el FID

**Figura J2.**

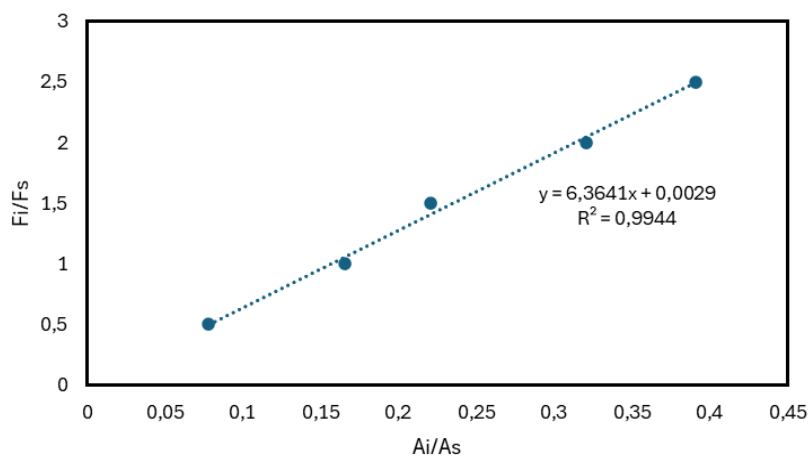
Curva de calibración del CH₄ en el FID

**Figura J3.**

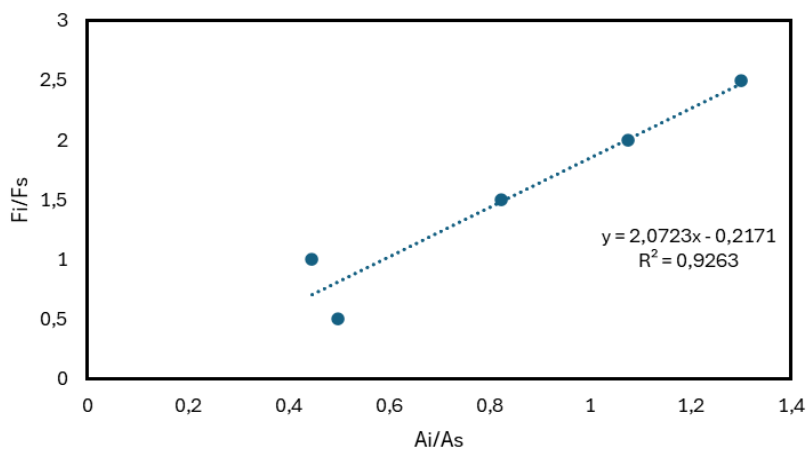
Curva de calibración del CO₂ en el FID

**Figura J4.**

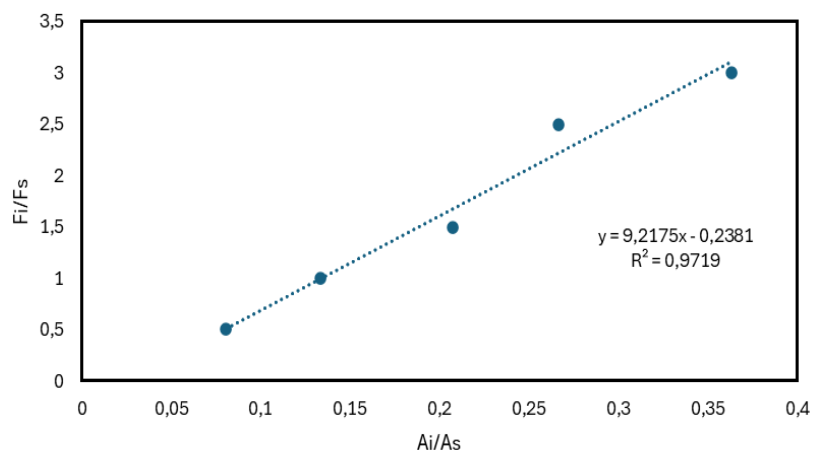
Curva de calibración del CO en el TCD

**Figura J5.**

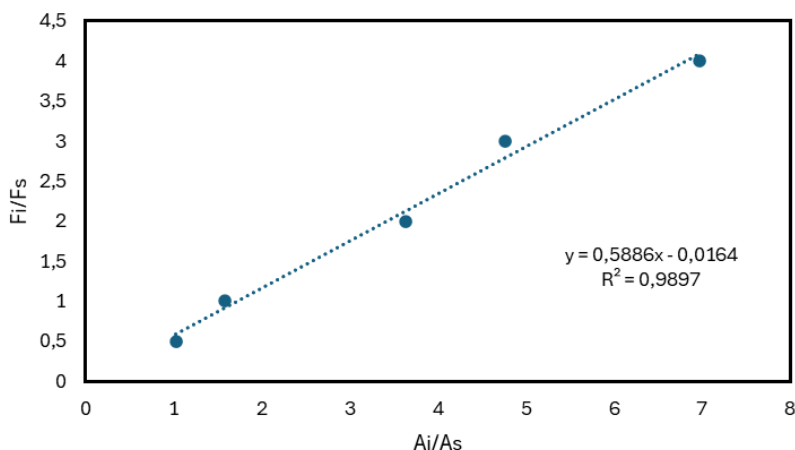
Curva de calibración del CH₄ en el TCD

**Figura J6.**

Curva de calibración del CO₂ en el TCD

**Figura J7.**

Curva de calibración del H₂ en el TCD

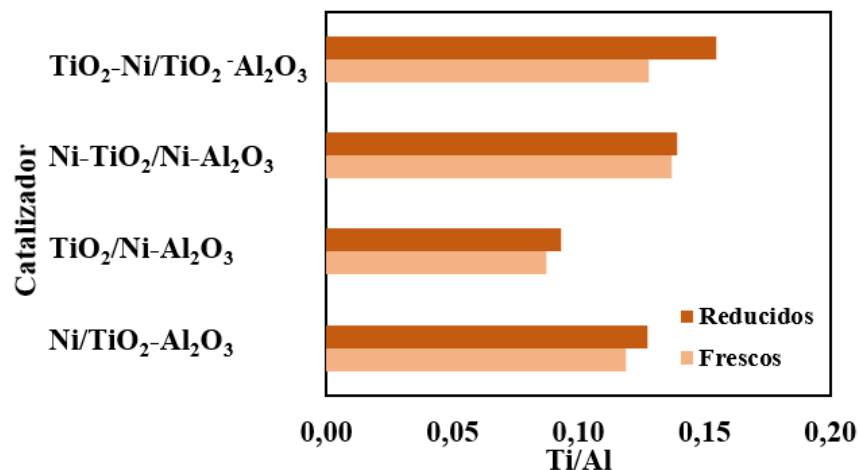


Apéndice K. Relación Ti/Al para cada uno de los catalizadores

La Figura K1 presenta la relación superficial Ti/Al para los catalizadores en estado fresco y reducido. Para los catalizadores frescos, las configuraciones con los valores más altos corresponden a TiO₂-Ni/TiO₂-Al₂O₃ y Ni-TiO₂/Ni-Al₂O₃, con relaciones de 0,13 y 0,14, respectivamente. Estos valores son similares a los obtenidos por absorción atómica, lo que indica que el TiO₂ está bien depositado en la superficie de la Al₂O₃. En comparación, los catalizadores Ni/TiO₂-Al₂O₃ y TiO₂/Ni-Al₂O₃ presentan valores inferiores, de 0,12 y 0,09. Esto evidencia que el orden de impregnación influye en la relación Ti/Al, obteniéndose valores más elevados en las configuraciones con un mayor número de capas de impregnación, TiO₂-Ni/TiO₂-Al₂O₃ y Ni-TiO₂/Ni-Al₂O₃. Después de la reducción, se observa un incremento en la relación Ti/Al para todos los catalizadores, siendo más notable en Ni-TiO₂/Ni-Al₂O₃ (0,137) y Ni/TiO₂-Al₂O₃ (0,119). Sin embargo, este cambio puede considerarse prácticamente nulo, ya que la variación es muy pequeña para indicar un enriquecimiento marcado en TiO₂.

Figura K1

Relación Ti/Al para los catalizadores Ni/TiO₂-Al₂O₃, TiO₂/Ni-Al₂O₃, TiO₂-Ni/TiO₂-Al₂O₃ y Ni-TiO₂/Ni-Al₂O₃



Apéndice L. Tabla de velocidades de reacción para la conversión de reactivos

Tabla L1.

Velocidades de reacción para cada uno de los catalizadores a las temperaturas 250°C, 270°C, 285°C y 300°C. Unidades [mol/g_{cat}*min]

Catalizador/ T [°C]	250	270	285	300
Ni/Al ₂ O ₃	5,66E-04	7,82E-04	1,12E-03	1,28E-03
Ni/TiO ₂	2,58E-04	3,59E-04	4,75E-04	5,65E-04
Ni/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	4,62E-04	5,72E-04	7,40E-04	4,73E-04
TiO ₂ /Ni-Al ₂ O ₃	5,19E-04	7,64E-04	9,59E-04	1,07E-03
TiO ₂ -Ni/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃	2,44E-04	3,88E-04	5,72E-04	8,99E-04
Ni-TiO ₂ / TiO ₂ -Al ₂ O ₃	3,78E-04	6,33E-04	8,92E-04	1,14E-03

Apéndice M. Tablas de STY del CH₄ y CO

Tabla M1

STY para el CH₄. Unidades [mol/g_{cat}*min]

Catalizador/ T [°C]	250	270	285	300
---------------------	-----	-----	-----	-----

Ni/Al ₂ O ₃	1,60E-04	2,91E-04	4,34E-04	6,32E-04
Ni/TiO ₂	4,96E-05	8,90E-05	1,32E-04	1,89E-04
Ni/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	2,06E-04	3,69E-04	5,43E-04	7,67E-04
TiO ₂ /Ni-Al ₂ O ₃	1,40E-04	2,45E-04	3,45E-04	5,21E-04
TiO ₂ -Ni/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃	2,37E-04	3,84E-04	5,49E-04	7,32E-04
Ni-TiO ₂ / TiO ₂ -Al ₂ O ₃	1,83E-04	3,38E-04	5,10E-04	7,36E-04

Tabla M2.

*STY para el CO. Unidades [mol/g_{cat}*min]*

Catalizador/ T [°C]	250	270	285	300
Ni/Al ₂ O ₃	4,07E-05	8,52E-05	1,45E-04	2,43E-04
Ni/TiO ₂	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Ni/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	7,52E-06	1,98E-05	3,79E-05	6,97E-05
TiO ₂ /Ni-Al ₂ O ₃	0,00E+00	6,65E-06	1,28E-05	2,60E-05
TiO ₂ -Ni/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃	2,05E-05	4,21E-05	7,57E-05	1,24E-04
Ni-TiO ₂ / TiO ₂ -Al ₂ O ₃	5,80E-06	1,56E-05	3,11E-05	5,88E-05