

# enerLAC

Revista de  
Energía de  
Latinoamérica  
y el Caribe

**Colectores solares de placa  
plana en Uruguay**

**Eficiencia en la producción  
de energía eléctrica,  
Bolivia.**

**Análisis de dos tipos de  
protecciones solares en  
Uruguay.**

**Instalación solar de un  
proceso productivo,  
Argentina.**

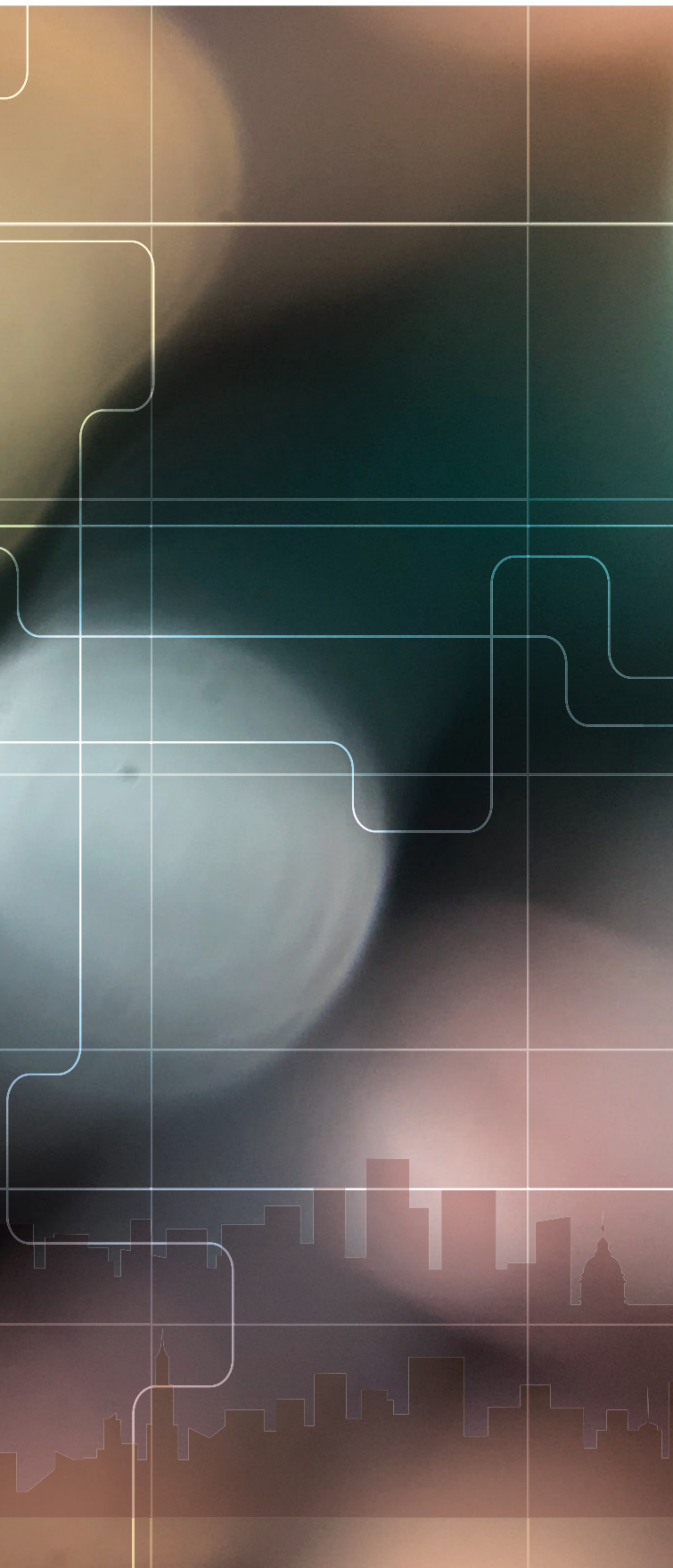
**Permeabilidad al aire  
de edificios en Uruguay.**

**Catalizadores para  
producción de gas natural.**

**Residuos eléctricos  
y electrónicos.**

**Cadena productiva de la  
energía y emisión de GEI,  
Argentina.**

**Hacia la justicia energética  
en México.**



---

### COMITÉ EDITORIAL

Alfonso Blanco. *Organización Latinoamericana de Energía (OLADE). Ecuador.*

Pablo Garcés. *Organización Latinoamericana de Energía (OLADE). Ecuador.*

Marcelo Vega. *Asociación de Universidades Grupo Montevideo (AUGM). Uruguay.*

---

### COMITÉ AD-HONOREM

Andrés Romero C.  
*Pontificia Universidad Católica de Chile.*

Leonardo Beltrán.  
*Institute of the Americas. México.*

Manlio Coviello.  
*Pontificia Universidad Católica de Chile.*

Mauricio Medinaceli.  
*Investigador independiente. Bolivia.*

Ubiratan Francisco Castellano.  
*Investigador independiente. Brasil.*

---

### COORDINADORES DE LA EDICIÓN

DIRECTOR GENERAL  
Alfonso Blanco

DIRECTORES EJECUTIVOS  
Pablo Garcés  
Marcelo Vega

COORDINADORA DE PRODUCCIÓN  
Blanca Guanocunga. *Organización Latinoamericana de Energía (OLADE).*

---

### COLABORADORES

Raquel Atiaja. *Organización Latinoamericana de Energía (OLADE).*

Ana María Arroyo. *Diseño y diagramación.*

---

## REVISORES

Aldo Delgado Acevedo.

*Universidad Nacional de Ingeniería (UNI). Perú.*

Alvar Carranza.

*Universidad de la República (UdelaR).*

*Centro Universitario Regional del Este, CURE, Sede Maldonado.*

*Departamento de Ecología y Gestión Ambiental. Uruguay.*

Augusto Manuel Durán.

*Universidad Nacional de Ingeniería (UNI). Perú.*

Claudia Alejandra Pilar.

*Universidad Nacional del Nordeste (UNNE). Argentina.*

Daniela Flores Ramírez.

*Investigadora independiente. México.*

Guillermo Garrido.

*Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI). Argentina.*

Gustavo Figueredo.

*Universidad Nacional del Nordeste (UNNE) Argentina.*

Henry Milton Espada Romero.

*Universidad Pública de El Alto. Bolivia.*

José Ricardo Sánchez Martínez.

*Investigador independiente. México.*

Luis Felipe Gómez Fernández.

*Ministerio de Energía y Minas. Perú.*

Manuel Enrique Chacón Morales.

*Empresa Propietaria de la Red S. A. Costa Rica.*

Marco Antonio Flores Barahona.

*Universidad Nacional Autónoma de Honduras.*

*Instituto de Investigación en Energía. Honduras.*

Marco Daniel Silva Ramos.

*Escuela Politécnica Nacional (EPN). Ecuador.*

Maxime Le Bail.

*Agencia de Seguridad, Energía y Ambiente. México.*

Pedro Andrés Galione Klot. *Universidad de la República*

*(UdelaR). Facultad de Ingeniería. Instituto de Ingeniería*

*Mecánica y Producción Industrial. Uruguay.*

Rafael Bernardi.

*Universidad de la República (UdelaR). Uruguay.*

Rodrigo Alonso Suárez. *Universidad de la República (UdelaR).*

*Facultad de Ingeniería. Uruguay.*

Rolando Madriz-Vargas. *Universidad Nacional. Laboratorio*

*Energía Solar. Departamento de Física. Costa Rica.*

---

© Copyright Organización Latinoamericana de Energía  
(OLADE) 2020. Todos los derechos reservados.

ISSN: 2602-8042 (Impresa)

ISSN: 2631-2522 (Electrónica)

Dirección: Av. Mariscal Antonio José de Sucre N58-63 y

Fernández Salvador.

Quito - Ecuador

Página web Revista ENERLAC: <http://enerlac.olade.org>

Página web OLADE: [www.olade.org](http://www.olade.org)

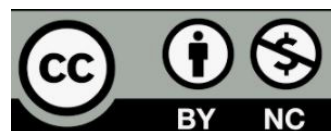
Mail ENERLAC: [enerlac@olade.org](mailto:enerlac@olade.org)

Teléfonos: (+593 2) 2598-122 / 2598-280 / 2597-995

Diseño de la portada y contraportada Ana María Arroyo.

### NOTA DE RESPONSABILIDAD DE CONTENIDO

Las ideas expresadas en este documento son responsabilidad de los autores y no comprometen a las organizaciones mencionadas.



# DESARROLLO DE NUEVOS CATALIZADORES BASADOS EN NÍQUEL PARA LA PRODUCCIÓN DE GAS NATURAL SINTÉTICO A PARTIR DE LA HIDROGENACIÓN DE CO<sub>2</sub>

*DEVELOPMENT OF NEW NICKEL-BASED CATALYSTS FOR SYNTHETIC NATURAL GAS PRODUCTION FROM CO<sub>2</sub> HYDROGENATION*

Santiago German Veiga Bacci <sup>1</sup>, Juan Bussi <sup>2</sup>

Recibido: 05/03/2020 y Aceptado: 21/09/2020  
ENERLAC. Volumen IV. Número 2. Diciembre, 2020 (92 - 107)  
ISSN: 2602-8042 (impreso) / 2631-2522 (digital)



Foto del banco de imágenes de OLADE.

1 Universidad de la República (UDELAR). Facultad de Química. Uruguay.  
[sveiga@fq.edu.uy](mailto:sveiga@fq.edu.uy)  
<http://orcid.org/0000-0002-3269-4292>

2 Universidad de la República (UDELAR). Facultad de Química. Uruguay.  
[jbussi@fq.edu.uy](mailto:jbussi@fq.edu.uy)  
<http://orcid.org/0000-0002-7305-411X>

## RESUMEN

La hidrogenación de CO<sub>2</sub> puro fue estudiada, para la producción de CH<sub>4</sub> (gas natural sintético), sobre catalizadores NiLaMe (Me = Ce, Ti, Zr). Los catalizadores fueron sintetizados por el método del precursor polimérico modificado y caracterizados mediante diferentes técnicas fisicoquímicas. En todos los casos, los catalizadores reducidos están compuestos por Ni (12% p/p) y un óxido mixto de estequiometría definida. El catalizador NiLaZr que presenta mayor dispersión de la fase activa, y una mayor concentración de los sitios básicos superficiales conduce a una mayor conversión de CO<sub>2</sub> y mayor selectividad a CH<sub>4</sub>. Este catalizador presenta buena estabilidad y selectividad a CH<sub>4</sub> durante 100 horas de reacción a 400 °C. Este mismo catalizador fue evaluado en la hidrogenación directa de un biogás modelo demostrando poseer buenas propiedades catalíticas para transformar de manera eficiente el CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub> y, de esa forma, aumentar su contenido energético para varias aplicaciones.

**Palabras clave:** Hidrogenación, Dióxido de Carbono, CO<sub>2</sub>, Biogás, Gas Natural Sintético, Catalizadores de Níquel.

## ABSTRACT

*The hydrogenation of pure CO<sub>2</sub> was studied to produce CH<sub>4</sub> (synthetic natural gas), on NiLaMe catalysts (Me = Ce, Ti, Zr). The catalysts were synthesized by the modified polymer precursor method and characterized by different physicochemical techniques. In all cases, the reduced catalysts are composed of Ni (12% w/w) and a mixed oxide of defined stoichiometry. The NiLaZr catalyst that exhibits higher dispersion of the active phase, and a higher concentration of the basic surface sites leads to a higher conversion of CO<sub>2</sub> and greater selectivity to CH<sub>4</sub>. This catalyst exhibits good stability and selectivity for 100 hours at 400 °C and then also evaluated in the direct hydrogenation of a model biogas demonstrating to have good catalytic properties to efficiently transform CO<sub>2</sub> into CH<sub>4</sub> and thereby to increase its heating value in several applications.*

**Keywords:** Hydrogenation, Carbon Dioxide, CO<sub>2</sub>, Biogas, Synthetic Natural Gas, Nickel Catalysts.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural) siguen representando un elevado porcentaje de las energías primarias fundamentales para nuestra economía. Las emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) procedentes de su combustión son una de las principales causas del incremento del efecto invernadero y, en consecuencia, del calentamiento global. Por ello, el control de las emisiones de este gas se ha convertido en un desafío global (Milani et al., 2015). Diversas estrategias se han propuesto, basadas principalmente en el aumento de la eficiencia energética de los procesos industriales que generan estas emisiones o el cambio a fuentes de energía no fósiles (renovables, nuclear, etc.). A pesar de esto, el cambio total hacia otras fuentes de energía menos contaminantes requerirá enormes inversiones y también un largo período de transición durante el cual seguirán aumentando las emisiones de CO<sub>2</sub>. Otra estrategia, actualmente en estudio, consiste en la captura, almacenamiento y posterior transformación en productos de interés (Iaquaniello et al., 2018). En tal sentido, diferentes trabajos proponen a la hidrogenación de CO<sub>2</sub> como la mejor manera de almacenar y transportar energía. En efecto, en determinadas condiciones, el metano (CH<sub>4</sub>) (componente mayoritario del gas natural) es el principal producto de la hidrogenación, por lo que su almacenamiento, transporte y uso puede realizarse con la tecnología ya existente para el gas natural.

El gas natural es considerado una fuente limpia de energía en comparación con otros combustibles fósiles debido a las menores emisiones de CO<sub>2</sub> (Spivey y Hutchings, 2014). Por esto, se considera una de las soluciones más limpias para impulsar la industria del transporte y para combinarse con

recursos renovables para suministrar electricidad en horas de alta demanda energética. Por todo esto la demanda de gas natural ha aumentado considerablemente en las últimas décadas (Odumugbo, 2010) y se espera que continúe de la misma forma en los años siguientes.

En el mismo sentido, el gas natural sintético (GNS) que puede obtenerse a partir de la hidrogenación de CO<sub>2</sub> tiene la ventaja de que puede inyectarse directamente en la red de gas natural existente y utilizarse, como tal o para la producción de electricidad y productos químicos (Janke et al., 2014). Si además se tiene en cuenta que el hidrógeno (H<sub>2</sub>) necesario puede ser producido en forma renovable mediante la utilización de energía solar o eólica, la hidrogenación de CO<sub>2</sub> y posterior uso del CH<sub>4</sub> como combustible, como puede verse en la Figura 1, configura un ciclo cuyo resultado neto es la conversión de fuentes renovables de energía sin contribuir al aumento de emisiones de gases de efecto invernadero. Muchos países de la Unión Europea, Japón y China han comenzado la producción de GNS para evitar los impactos ambientales derivados del consumo de carbón (Hussain et al., 2020). En comparación con el hidrógeno, el GNS se puede almacenar y distribuir sin gastos adicionales debido a la infraestructura existente para el gas natural, incluidas las instalaciones de almacenamiento, estaciones de servicio y red de tuberías.

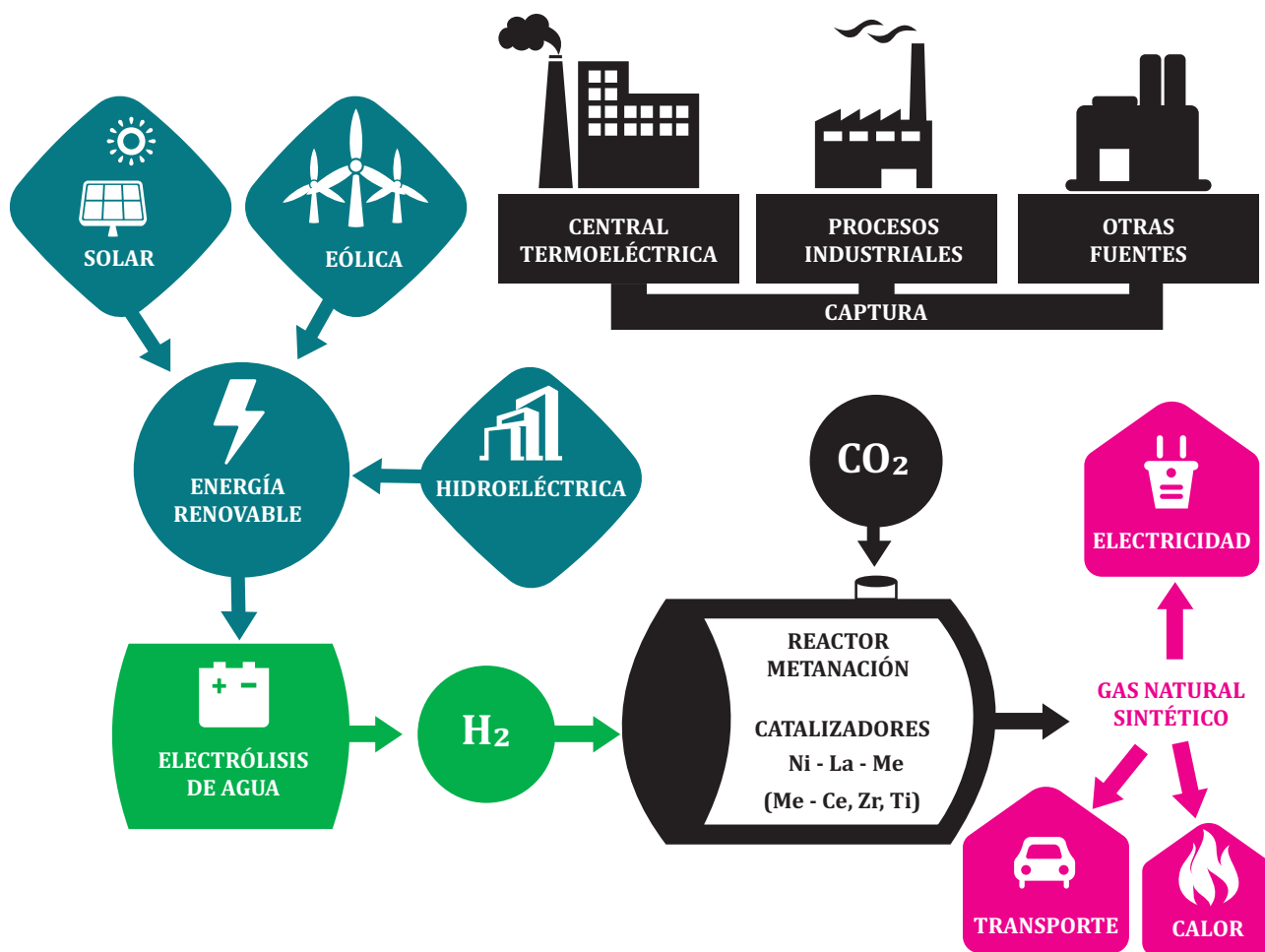
La obtención de CH<sub>4</sub> transcurre mediante la reacción de Sabatier (Ecuación 1) que es altamente exotérmica por lo que se encuentra favorecida termodinámicamente a temperaturas bajas y presiones elevadas, en donde H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> reaccionan para formar CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O. Esta reacción viene acompañada por la reacción de desplazamiento de agua reversa (RDAR) (Ecuación 2) en donde se obtiene monóxido de carbono (CO) como producto.





Para la reacción de Sabatier puede utilizarse  $\text{CO}_2$  recuperado de diferentes procesos industriales (Ashok et al., 2017), aunque también se está investigando esta reacción como una alternativa para la valorización de biogás (Witte et al., 2019).

Figura 1. Hidrogenación de  $\text{CO}_2$  para la producción de gas natural sintético



Fuente: Elaboración propia

Este biocombustible disponible en Uruguay y en la región, se obtiene a través de la degradación anaerobia de materiales orgánicos y está compuesto principalmente por  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  con algunos componentes minoritarios ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ , siloxanos, etc.). Su uso directo incluye la generación de

electricidad por combustión (Cipiti et al., 2016). Sin embargo, el uso directo del biogás tiene dos inconvenientes principales debido al contenido relativamente alto de  $\text{CO}_2$  (40-60%) que disminuye su poder calorífico y la generación de mayores emisiones de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera.

Por lo anterior, la hidrogenación de esta fracción de CO<sub>2</sub> presente en el biogás es una opción atractiva para su valorización. Para ello se podría utilizar el CO<sub>2</sub> que se obtuvo en etapas previas de separación o realizar la hidrogenación directa del biogás. En este último caso se eliminaría la necesidad de retirar el CO<sub>2</sub> que normalmente se realiza mediante la absorción con aminas consumiendo una gran cantidad de energía.

Sin embargo, existen importantes limitaciones cinéticas que dificultan la hidrogenación directa de CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>, por lo que es necesario utilizar catalizadores que presenten elevada actividad y selectividad a CH<sub>4</sub> (Pastor-Pérez et al., 2018).

En los últimos años, se han publicado una gran cantidad de trabajos (Gödde et al., 2021; Zhou et al., 2016; Zhang et al., 2020) con el objetivo de desarrollar un catalizador que presente una elevada estabilidad térmica con una alta conversión de CO<sub>2</sub> y elevada selectividad a CH<sub>4</sub>.

Los catalizadores de níquel son los más investigados para aplicaciones en procesos de hidrogenación a escala industrial debido a su elevada actividad y relativo bajo costo. Sin embargo, el catalizador convencional Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sufre desactivación incluso a temperaturas de reacción bajas debido principalmente a la sinterización de partículas de Ni y la deposición de carbón (Falbo et al., 2017). Además de la fase activa, la elección de un soporte adecuado es fundamental para obtener una importante actividad catalítica y estabilidad. Los soportes más reportados son Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>. Para resolver los problemas asociados a los fenómenos de desactivación se vienen estudiando nuevos catalizadores preparados a partir de óxidos mixtos tipo perovskita o pirocloro que han demostrado tener buena actividad y elevada estabilidad térmica (Sekine et al., 2013). Algunos de estos óxidos son utilizados por esta última propiedad como recubrimiento de barrera térmica en turbinas de gas (Ramachandran et al., 2013).

En un trabajo anterior se ha sintetizado una serie de catalizadores conteniendo 12% de níquel que se encuentra disperso sobre un óxido de lantano-cerio y lantano-zirconio que fueron evaluados en el reformado con vapor de glicerina cruda para la producción de hidrógeno (Veiga et al., 2020).

El objetivo del presente trabajo es sumar a los catalizadores antes mencionados uno en el cual el soporte esté constituido por lantano-titanio y evaluar estos catalizadores en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> puro y en la hidrogenación de un biogás modelo para la producción de CH<sub>4</sub> (GNS). En forma adicional, con fines comparativos, se prepararon y evaluaron los catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que están ampliamente documentados en la literatura existente. (Swalus et al., 2012).

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Preparación de catalizadores

La síntesis de los catalizadores se realizó mediante el método del precursor polimérico modificado que es una variación del método de Pechini (Gaura et al., 2011). En este se polimeriza una solución de etilenglicol (E), ácido cítrico (AC) y los precursores metálicos. Las sales precursoras utilizadas fueron Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Zr(OiPro)<sub>4</sub> 70% en isopropanol y Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. La relación molar E:AC utilizada fue 4:1 y la relación molar de los metales para los cinco catalizadores preparados fue: La:Ce=1:1, La:Ti=1:1, La:Zr=1:1. En todos los casos el contenido de níquel fue 12% en peso. La mezcla resultante se agita por 1 hora a 70 °C. Luego se calienta hasta 130 °C para favorecer la polimerización y remover el exceso de solvente. La resina resultante se pre-calcina a 300 °C por 2 horas para posteriormente calcinar el sólido resultante a 850 °C (temperatura necesaria para obtener el sistema bifásico NiO-La<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>O<sub>7</sub> por 4 horas. Para su identificación en el resto del trabajo los catalizadores serán citados como NiLaCe, NiLaTi, y NiLaZr.

El catalizador Ni(12%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue preparado por impregnación húmeda de alúmina comercial (Sasol, Puralox SCCa-150/200) con una solución acuosa de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Luego de varias horas con agitación se evapora el agua en un rotavapor y luego se calcina a 700 °C durante 4 horas. Para el catalizador Rh(1%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se siguió el mismo procedimiento, pero utilizando una solución acuosa de RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O.

**Los catalizadores de níquel son los más investigados para aplicaciones en procesos de hidrogenación a escala industrial debido a su elevada actividad y relativo bajo costo.**

### Caracterización de catalizadores

Para la determinación de áreas específicas y volumen de poros se utilizaron datos de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196°C. Antes del análisis las muestras fueron desgaseadas a vacío a 100 °C por 10 horas. La caracterización estructural de los catalizadores se realizó utilizando un difractómetro de polvo Rigaku modelo Ultima IV con una fuente de rayos X de CuKα (λ=1.54186 Å) en un rango 2θ=10-60°. Los difractogramas obtenidos fueron analizados para estimar el tamaño de partícula de níquel metálico utilizando la ecuación de Scherrer (Tada, 2017). El contenido de níquel de los catalizadores se obtuvo por espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), mediante una unidad Perkin-Elmer Optima 2100. Las dispersiones de níquel en los catalizadores se determinaron por quimisorción de H<sub>2</sub> en

un equipo volumétrico a 25°C, empleando el método de doble isoterma y asumiendo una estequiometría H:Metal=1. Previo a realizarse la quimisorción, las muestras fueron reducidas en un flujo de H<sub>2</sub> a 600 °C y evacuadas a la misma temperatura. La basicidad de los catalizadores reducidos fue evaluada mediante desorción térmica programada de CO<sub>2</sub> (TPD-CO<sub>2</sub>). Primero se realizó un pretratamiento en N<sub>2</sub> (60 mL min<sup>-1</sup>) a 250 °C por una hora. Posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y se realizó el TPD-CO<sub>2</sub> que consistió en exponer a la muestra a una mezcla de CO<sub>2</sub>(3%)/N<sub>2</sub> hasta que se alcanzó la saturación superficial (5 min). El CO<sub>2</sub> adsorbido débilmente se eliminó haciendo pasar N<sub>2</sub> (1 hora). Finalmente, la temperatura se incrementó desde temperatura ambiente a 800°C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>. El flujo que contiene el CO<sub>2</sub> desorbido se pasó a través de un reactor de metanación y se convirtió en CH<sub>4</sub> usando un catalizador de Ni/Kieselghur a 400 °C. El CH<sub>4</sub> se analizó continuamente utilizando un detector de ionización de llama.

### Ensayos catalíticos

La actividad de los catalizadores (0.2 g, 120-170 mesh) fue evaluada en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo a presión atmosférica calefaccionado en un horno eléctrico con una trampa a -10°C a la salida de este para recoger el agua. Previo a la reacción el catalizador fue reducido *in situ* en corriente de H<sub>2</sub> (20 mL min<sup>-1</sup>) durante 1 hora a 700°C. En estudios previos se determinó que estas condiciones son necesarias para reducir completamente el NiO a Ni metálico. Los gases fueron cuantificados por cromatografía gaseosa utilizando un equipo Shimadzu 14B. En los ensayos de hidrogenación de CO<sub>2</sub> puro se trabajó con una relación H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4/1/con un flujo total de 70 mL min<sup>-1</sup> que corresponde a una velocidad espacial de 21000 mL h<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>. En los ensayos de hidrogenación de un biogás modelo se trabajó con una relación CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 2.33/1/4 (que corresponde a un biogás de composición 70% CH<sub>4</sub> y 30% CO<sub>2</sub>) utilizando la misma velocidad espacial.

Los datos termodinámicos fueron calculados utilizando el *software Fact-Web*. Se trabajó en el rango 250-500 °C. Para cada temperatura, el análisis de la fase gaseosa se realizó luego de alcanzar el estado estacionario (1 hora). La

conversión de CO<sub>2</sub>, la selectividad hacia CH<sub>4</sub> y CO se determinaron por las fórmulas siguientes y el T<sub>50</sub> se define como la temperatura necesaria para convertir el 50% de CO<sub>2</sub>.

$$\text{Conversión CO}_2 (\%) = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{in}} - [\text{CO}_2]_{\text{out}}}{[\text{CO}_2]_{\text{in}}} * 100 \quad (3)$$

$$\text{Selectividad CH}_4 \text{ o CO } (\%) = \frac{\text{moles CH}_4 \text{ o CO}}{\text{moles CH}_4 + \text{CO}} * 100 \quad (4)$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra diferentes caracterizaciones para los tres catalizadores preparados. Las áreas BET bajas son similares a las ya informadas en trabajos anteriores para otros sistemas de óxidos mixtos. Está reportado que una elevada temperatura de calcinación conduce a la sinterización de este tipo de catalizadores, resultando en sólidos con baja porosidad (Haynes et al., 2017). Se muestra también que el contenido de Ni está razonablemente cerca del valor nominal (12%). También se observa que no hay diferencias significativas en el diámetro de cristalita de Ni

obtenidos a partir de la ecuación de Scherrer. La baja dispersión metálica es esperable por las bajas áreas obtenidas y la alta carga metálica de los catalizadores. En los catalizadores reducidos se obtienen difractogramas donde se puede identificar el níquel metálico segregado de un óxido mixto de estequiometría definida. No se detectaron picos de difracción correspondientes a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> ni TiO<sub>2</sub> en los catalizadores reducidos lo que demuestra que el método de síntesis utilizado permite obtener fases puras de estos óxidos mixtos.

Tabla 1. Parámetros texturales y estructurales de catalizadores Ni-La-Me (Me = Ce, Zr, Ti)

Catalizador →	NiLaCe	NiLaZr	NiLaTi
Área <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	6.1	7.3	13.9
Fases DRX	Ni, La <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ni, La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ni, La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
D <sub>Ni</sub> (nm)	20	18	21
Ni (% p/p)	11.7	11.7	11.8
Dispersión Ni (%)	0.73	1.98	0.29

Fuente: Elaboración propia

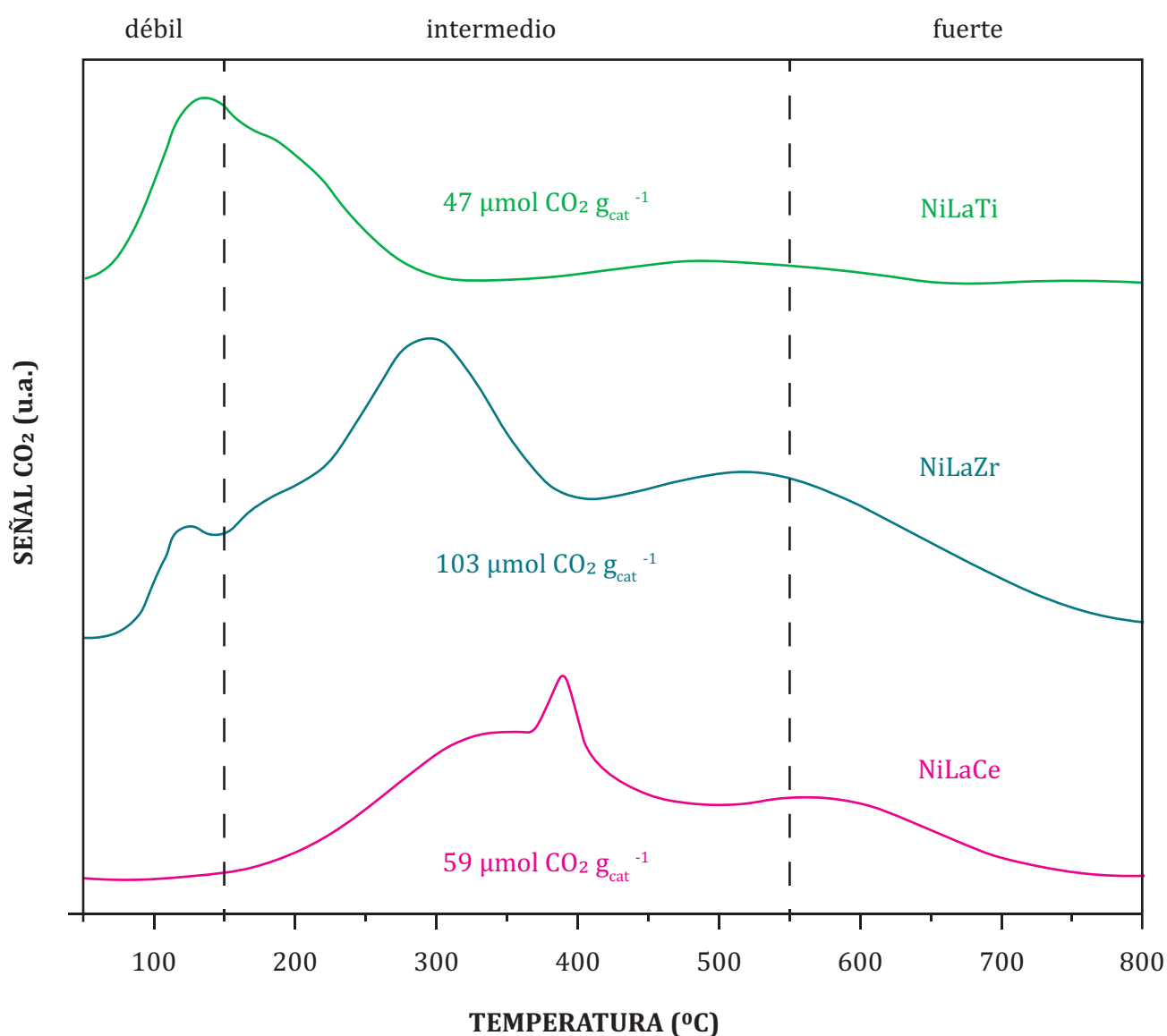
Varios trabajos han demostrado que los sitios básicos son muy importantes para la metanación de CO<sub>2</sub> (Vita et al., 2018), por lo tanto, se realizaron los perfiles de desorción térmica programada de CO<sub>2</sub> para los catalizadores reducidos para cuantificar la basicidad superficial. Dado que

uno de los reactivos es el CO<sub>2</sub>, que es ligeramente ácido, la presencia de sitios básicos es útil en términos de adsorción y activación de este gas. Los sitios básicos más débiles causan la desorción de CO<sub>2</sub> adsorbido a temperaturas más bajas, mientras que los sitios básicos más fuertes

conducen a la desorción de CO<sub>2</sub> a temperaturas relativamente altas (Xu et al., 2017). Dado que la reacción se lleva a cabo a temperaturas entre 200 y 500 °C, los centros básicos de naturaleza intermedia son, desde un punto de vista catalítico, los de mayor interés. La composición del óxido mixto que acompaña a la fase activa influye

significativamente en la fuerza y concentración de los sitios básicos obteniendo el siguiente orden decreciente: NiLaZr (103 μmol CO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>) > NiLaCe (59 μmol CO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>) > NiLaTi (47 μmol CO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>). Esto significa que el catalizador NiLaZr proporciona mayor densidad superficial de sitios básicos.

Figura 2. Perfiles de desorción térmica programada de CO<sub>2</sub>

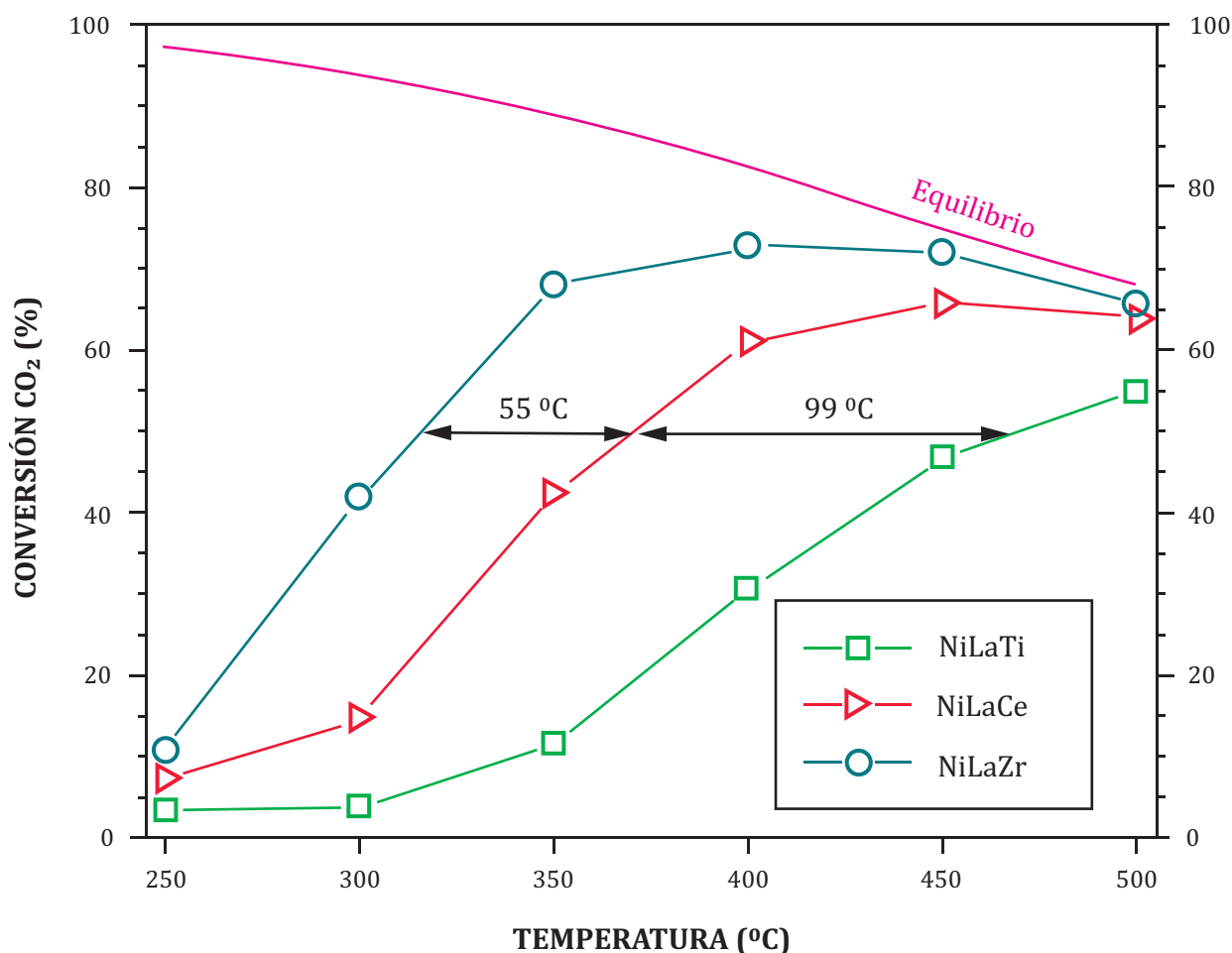


Fuente: Elaboración propia

La conversión de CO<sub>2</sub> entre 200 – 500 °C sobre los catalizadores NiLaCe, NiLaTi y NiLaZr se presenta en la Figura 3. Para estos ensayos se

utilizó una relación H<sub>2</sub> /CO<sub>2</sub> = 4 y una velocidad espacial (GHSV) de 21000 mL h<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.

Figura 3. Conversión de CO<sub>2</sub> para los catalizadores Ni-La-Me (Me = Ce, Ti, Zr)

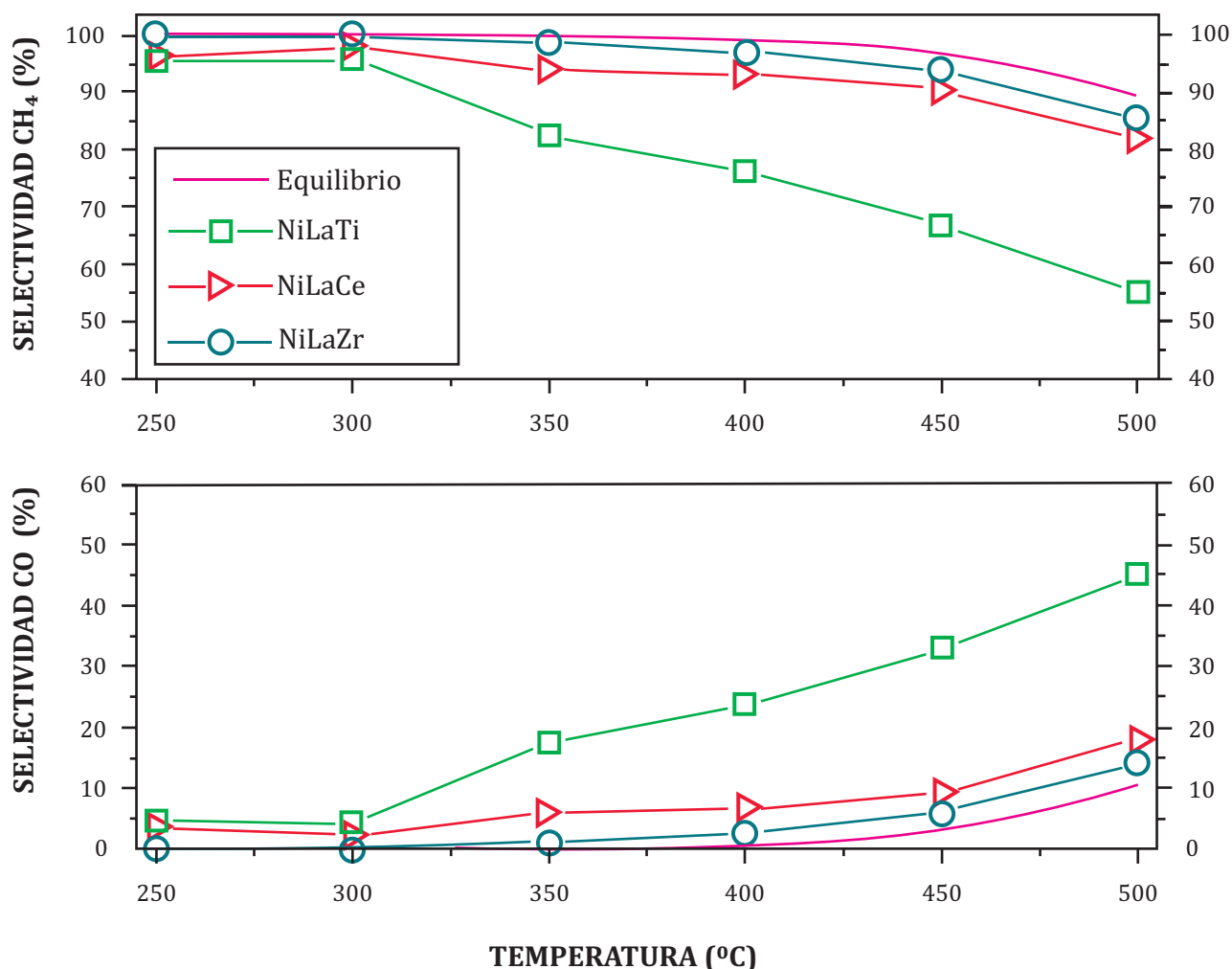


Fuente: Elaboración propia

La línea continua representa la conversión de CO<sub>2</sub> predicha por el equilibrio termodinámico. En las condiciones de trabajo la conversión de CO<sub>2</sub> está lejos de los valores de equilibrio por debajo de 400 °C. Aunque la hidrogenación de CO<sub>2</sub> es termodinámicamente favorable a bajas temperaturas, lograr una elevada conversión a tales temperaturas es un desafío. Esto se debe principalmente a la dificultad asociada con la activación de CO<sub>2</sub> y cinética de la reacción a bajas temperaturas. Para el catalizador NiLaZr, desde

250 a 400 °C, la conversión de CO<sub>2</sub> se incrementó gradualmente, mientras que, a partir de los 400 °C, la conversión disminuye con la temperatura (debido al hecho que la metanación de CO<sub>2</sub> es exotérmica) con valores cercanos al equilibrio termodinámico. Para los otros dos catalizadores se observa un aumento en la conversión de CO<sub>2</sub> con la temperatura, pero ambos presentan valores de T<sub>50</sub> inferiores que el catalizador NiLaZr: (55 °C vs. NiLaCe) y (154 °C vs. NiLaTi).

Figura 4. Selectividad de catalizadores Ni-La-Me (Me = Ce, Ti, Zr) en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> puro



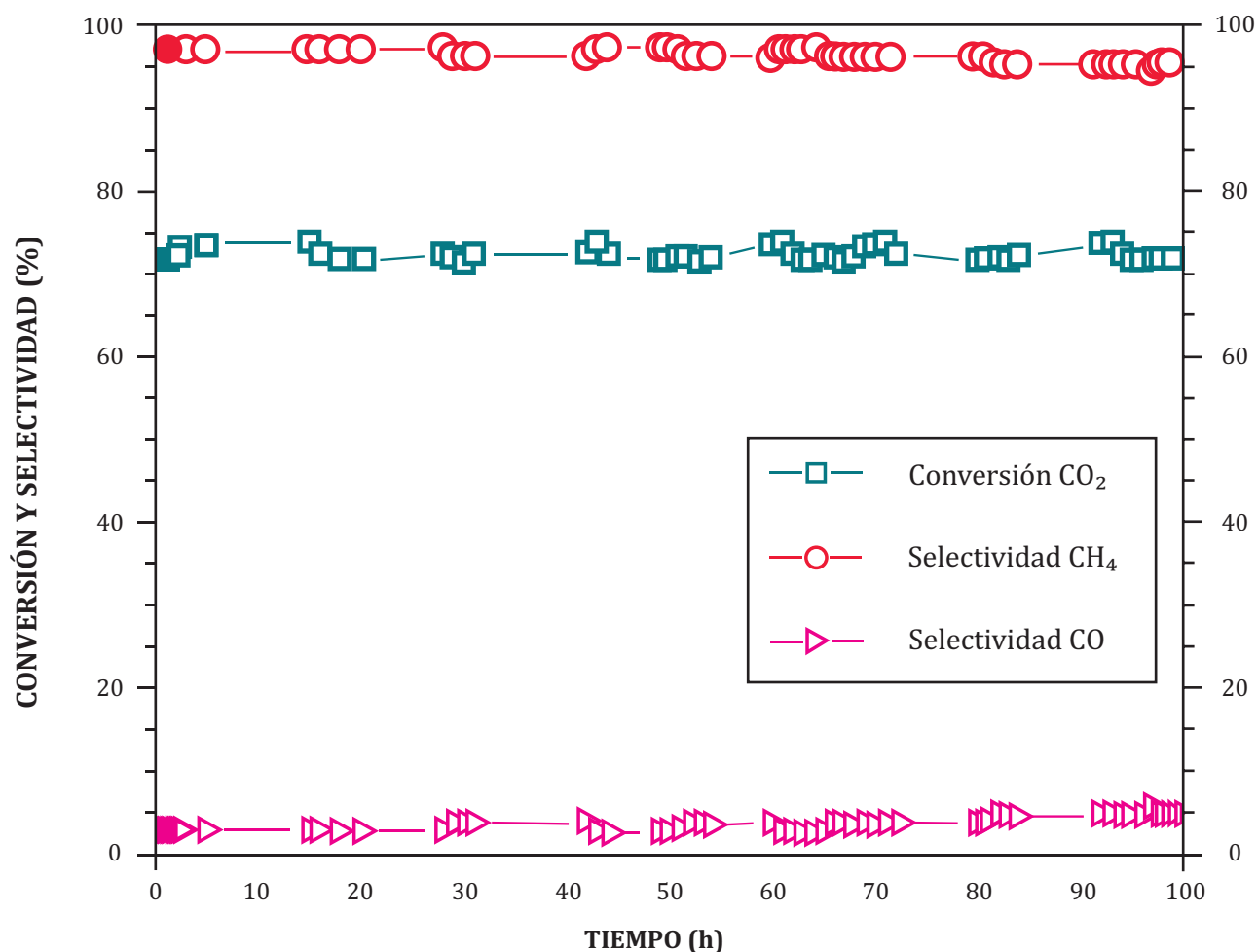
Fuente: Elaboración propia

La selectividad hacia CH<sub>4</sub> y CO para los tres catalizadores ensayados se muestra en la Figura 4. Como se comentó anteriormente la metanación de CO<sub>2</sub> es exotérmica, sin embargo, la RDAR es endotérmica. Por lo tanto, a bajas temperaturas la selectividad a CH<sub>4</sub> es cercana al 100% mientras que al ir aumentando la temperatura la selectividad de CH<sub>4</sub> comienza a disminuir mientras que la de CO aumenta. Los valores para NiLaZr y NiLaCe están cercanos a lo que predice el equilibrio termodinámico mientras que NiLaTi

presenta diferencias significativas con los dos anteriores. Este catalizador convierte CO<sub>2</sub> vía RDAR pero no es eficaz en la metanación. Otros posibles productos como etano, etileno y propano no se detectaron durante las experiencias.

La mejor performance catalítica del catalizador NiLaZr está atribuida a una mejor dispersión de Ni observada en los ensayos de quimisorción de H<sub>2</sub> y a una mayor densidad de sitios básicos observada en los ensayos de TPD-CO<sub>2</sub>.

Figura 5. Ensayo de estabilidad del catalizador NiLaZr a 400 °C



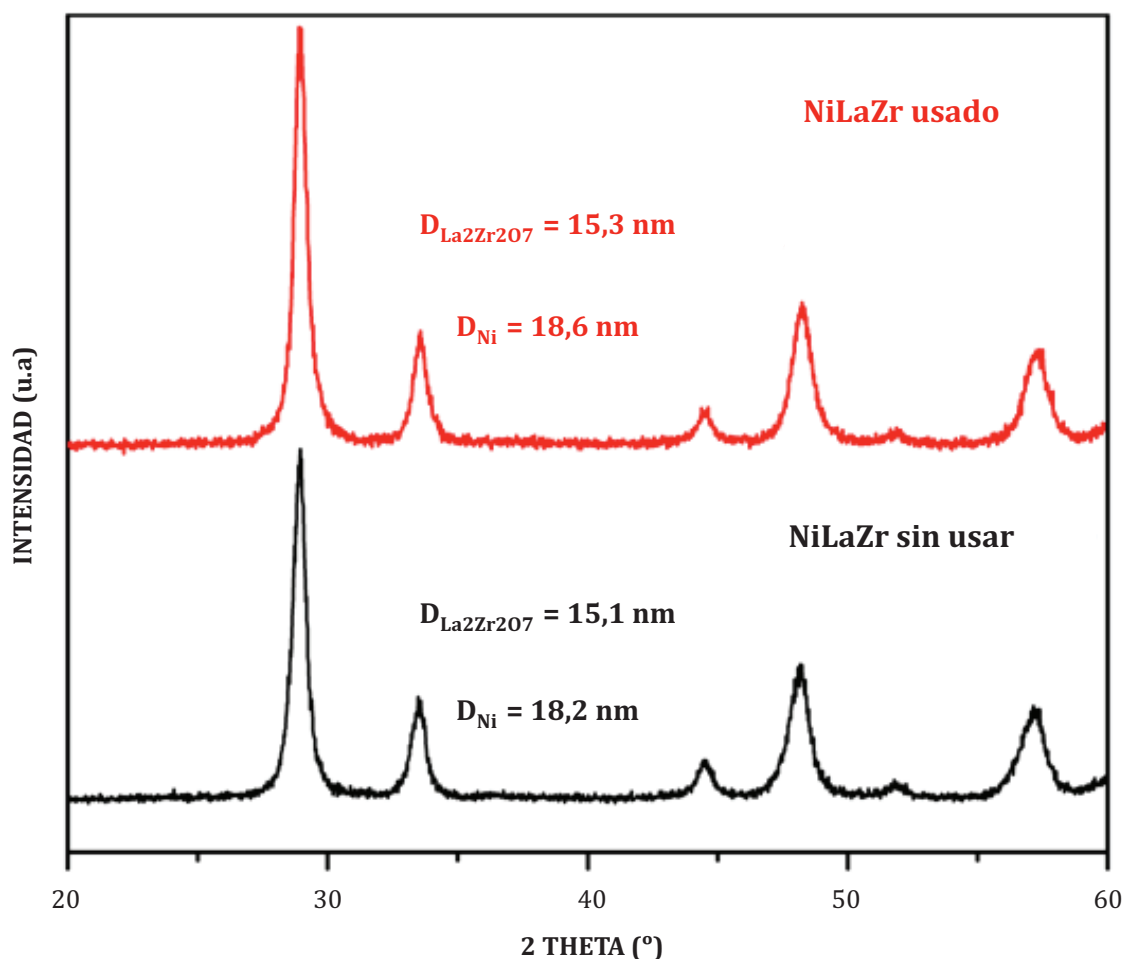
Fuente: Elaboración propia

La actividad del catalizador NiLaZr fue luego evaluada en una experiencia durante 100 horas a 400 °C y los datos de conversión de CO<sub>2</sub> y selectividad a CH<sub>4</sub> y CO se muestran en la Figura 4. La conversión se mantuvo estable alrededor de 72% y se observa un leve descenso en la selectividad a CH<sub>4</sub> que pasa de 97.1% a 95.4% luego de las 100 horas de ensayo demostrando una desactivación prácticamente nula en el tiempo de reacción estudiado.

Luego de este ensayo se procedió a estudiar posibles modificaciones estructurales del catalizador mediante difracción de rayos X. Con fines comparativos también se presenta el catalizador sin usar. Ambos difractogramas se presentan en

la Figura 6. En ambos difractogramas pueden identificarse los picos asociados a la fase pirocloro La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en 2θ=28.7, 33.4, 47.8 y 56.6° y los picos en 2θ=44.5° y 51.8° son asociados al níquel metálico. Utilizando la ecuación de Scherrer se calculó el tamaño de cristalita de níquel y del pirocloro antes y después del ensayo de 100 horas. No existen diferencias significativas en ambos parámetros indicando que no existe sinterización apreciable de las partículas de níquel y confirmando la buena estabilidad térmica y química que presenta el compuesto La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> utilizado como soporte en este catalizador sumado a la ausencia de otros picos como La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub> que podrían estar asociados a modificaciones estructurales del óxido mixto.

Figura 6. Difractogramas del catalizador NiLaZr sin usar y usado durante 100 h a 400 °C



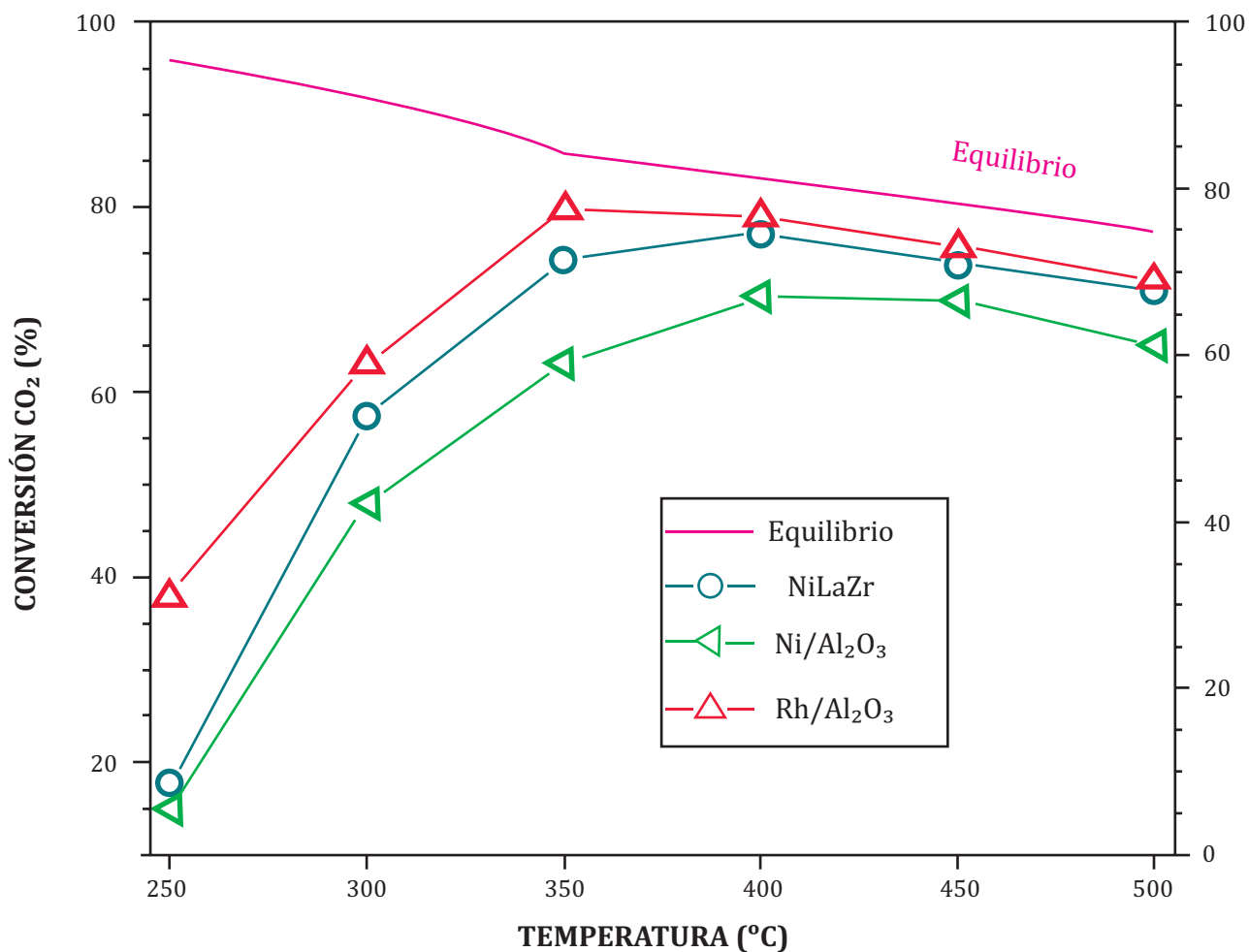
Fuente: Elaboración propia

En la Figura 7 se muestran los resultados de la hidrogenación directa de un biogás modelo ( $CH_4 = 70\%$ ,  $CO_2 = 30\%$ ) con una relación  $CH_4/CO_2/H_2 = 2.33/1/4$  y una velocidad espacial de  $21000 \text{ mL h}^{-1} \text{ g}_{cat}^{-1}$ . En este ensayo el catalizador NiLaZr fue comparado con el catalizador Ni(12%)/ $Al_2O_3$  que está ampliamente reportado en la literatura (Stangeland et al., 2018) y otro catalizador basado en un metal noble como el rodio soportado también sobre  $Al_2O_3$  (Rh(1%)  $Al_2O_3$ ). A temperaturas bajas este último catalizador presenta la mayor conversión de  $CO_2$  pero a partir de 400 °C los valores son similares a los obtenidos por el catalizador NiLaZr. Los valores de conversión de  $CO_2$  para el catalizador Ni(12%)/ $Al_2O_3$  son inferiores a los que presenta el catalizador NiLaZr indicando una menor activi-

dad para este proceso posiblemente asociado a menor basicidad superficial.

La selectividad para los catalizadores ensayados se presenta en la Figura 8. No se observan diferencias significativas en los valores de selectividad alcanzando valores cercanos al equilibrio termodinámico para temperaturas menores a 400 °C. Sin embargo, el gas obtenido no alcanza la concentración necesaria para poder ser inyectada directamente en la red de gas natural ( $CH_4 > 96\%$ ,  $H_2 < 2\%$  y  $CO_2 < 4\%$ ) por lo que sería necesario adicionar otra etapa de acondicionamiento como etapas de separación de  $H_2$  y  $CO_2$  o utilizar un segundo reactor de metanación para cumplir con las especificaciones. Esta opción ya fue contemplada por otros autores (Witte et al., 2018).

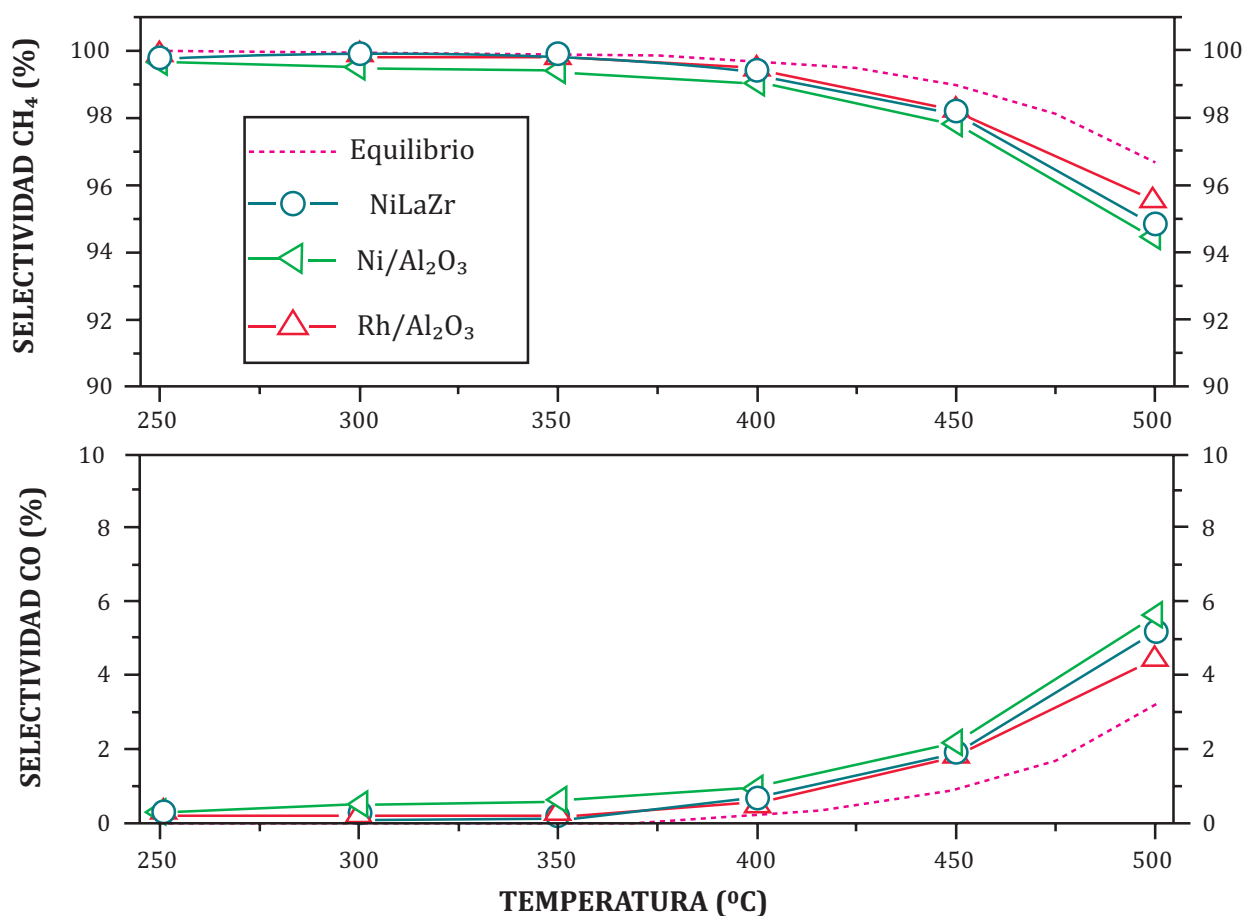
Figura 7. Ensayos de hidrogenación de biogás



Fuente: Elaboración propia



Figura 8. Selectividad en los ensayos de hidrogenación de un biogás modelo



Fuente: Elaboración propia

## CONCLUSIONES

Catalizadores Ni-La-Me (Me= Ce, Ti o Zr) preparados por el método del precursor polimérico modificado y calcinados a 850 °C fueron ensayados en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> para la producción de CH<sub>4</sub>. En todos los casos los catalizadores reducidos están compuestos por Ni (12% p/p) y un óxido mixto de estequiometría definida. La composición de este óxido que acompaña a la fase activa influye significativamente sobre las propiedades fisicoquímicas y la actividad del catalizador. El catalizador NiLaZr que presenta mayor dispersión de la fase activa, y una mayor concentración de los sitios básicos superficiales conduce a una mayor conversión de CO<sub>2</sub> y mayor selectividad a CH<sub>4</sub>. Este catalizador presenta buena estabilidad y selectividad a CH<sub>4</sub>

durante 100 horas de reacción a 400°C, demostrando poseer buenas propiedades catalíticas para transformar de manera eficiente el CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub>. Este catalizador fue ensayado en la hidrogenación directa de un biogás modelo y su actividad fue comparada con los catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentando buena actividad y selectividad hacia CH<sub>4</sub>. Este comportamiento confirma la estabilidad de los sistemas catalíticos presentados en este trabajo basados en níquel disperso en un óxido mixto con elevada estabilidad térmica y química y brinda resultados prometedores para futuros desarrollos. Sin embargo, para que el gas obtenido pueda ser inyectado directamente en la red de gas natural se debe acondicionar su concentración ya sea a través de procesos de separación o en otro reactor de metanación.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Programa para el Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA) por el apoyo económico. También al Dr. Alejandro Amaya por la determinación de los parámetros texturales de los catalizadores; a los Dres. Mariano Romero y Ricardo Faccio por la realización de los difractogramas de los catalizadores y a los Dres. Carlos Apesteguía, Hernán Duarte y Darío Segobia por la realización de los estudios de reducción térmica programada y quimisorción de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

Se confirma la estabilidad de los sistemas catalíticos presentados en este trabajo basados en níquel disperso en un óxido mixto con elevada estabilidad térmica y química y brinda resultados prometedores para futuros desarrollos.

## REFERENCIAS

- Ashok, J., Ang, M. L. and Kawi, S. (2015). Enhanced activity of CO<sub>2</sub> methanation over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts: Influence of preparation methods. *Catalysis Today*, 281, 2–9.
- Cipiti, F., Barbera, O., Briguglio, N., Giacoppo, G., Italiano, C. and Vita, A. (2016). Design of a biogas steam reforming reactor: A modelling and experimental approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(27), 11577–11583.
- Falbo, L., Martinelli, M., Visconti, C. G., Lietti, L., Bassano, C. and Deiana, P. (2017). Kinetics of CO<sub>2</sub> methanation on a Ru-based catalyst at process conditions relevant for Power-to-Gas applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 225(17), 354–363.
- Gaura, S., Haynes, D. and Spivey, J. (2011). Rh, Ni, and Ca substituted pyrochlore catalysts for dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 403, 142–151.
- Gödde, J., Merko, M., Xia, W. and Muhler, M. (2021). Nickel nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanotubes are a highly active, selective and stable CO<sub>2</sub> methanation catalyst. *Journal of Energy Chemistry*, 54, 323–331.
- Haynes, D. J., Shekhawat, D., Berry, D. A., Zondlo, J., Roy, A. and Spivey, J. J. (2017). Characterization of calcination temperature on a Ni-substituted lanthanum-strontium-zirconate pyrochlore. *Ceramics International*, 43(18), 16744–16752.
- Hussain, I., Jalil, A.A., Hassan, N.S., Hambali, H.U. and Jusoh, N.W.C. (2020). Fabrication and characterization of highly active fibrous silica-mordenite (FS@SiO<sub>2</sub>-MOR) cockscomb shaped catalyst for enhanced CO<sub>2</sub> methanation. *Chemical Engineering Science*, 228, 115978.
- Iaquaniello, G., Setini, S., Salladini, A. and Falco, M. De. (2018). CO<sub>2</sub> valorization through direct methanation of flue gas and renewable hydrogen: A technical and economic assessment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 17069–17081.
- Janke, C., Duyar, M.S., Hoskins, M. and Farrauto, R.J. (2014). Catalytic and adsorption studies for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methane. *Applied Catalysis. B Environmental*. 152–153.
- Milani, D., Khalilpour, R., Zahedi, G. and Abbas, A. (2015). A model-based analysis of CO<sub>2</sub> utilization in methanol synthesis plant. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 10, 12–22.
- Odumugbo, C.A. (2010). Natural gas utilisation in Nigeria: Challenges and opportunities. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2, 310–316.
- Pastor-Pérez, L., Saché, E. L., Jones, C., Gu, S., Arellano-García, H. and Reina, T. R. (2018). Synthetic natural gas production from CO<sub>2</sub> over Ni-x/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (x = Fe, Co) catalysts: Influence of promoters and space velocity. *Catalysis Today*, 317, 108–113.

- Ramachandran, C.S., Balasubramanian, V. and Ananthapadmanabhan, P.V. (2013). Thermal cycling behaviour of plasma sprayed lanthanum zirconate based coatings under concurrent infiltration by a molten glass concoction. *Ceramics International*, 39(2), 1413-1431.
- Sekine, Y., Mukai, D., Murai, Y., Tochiya, S., Izutsu, Y., Sekiguchi, K. & Sugiura, Y. (2013). Steam reforming of toluene over perovskite-supported Ni catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 451, 160–167.
- Spivey, J.J. and Hutchings, G. (2014). Catalytic aromatization of methane. *Chemical Society Reviews*, 43, 792–803.
- Stangeland, K., Kalai, D. Y., Li, H. and Yu, Z. (2018). Active and stable Ni based catalysts and processes for biogas upgrading: The effect of temperature and initial methane concentration on CO<sub>2</sub> methanation. *Applied Energy*, 227, 206-212.
- Swalus, C., Jacquemina, M., Poleunis, C., Bertrand, P. and Ruiz, P. (2012). CO<sub>2</sub> methanation on Rh/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at low temperature: "In situ" supply of hydrogen by Ni/activated carbon catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 41–50.
- Tada, S., Ikeda, S., Shimoda, N., Honma, T., Takahashi, M., Nariyuki, A. and Satokawa, S. (2017). Sponge Ni catalyst with high activity in CO<sub>2</sub> methanation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(51), 30126–30134.
- Veiga, S., Romero, M., Faccio, R., Segobia, D., Duarte, H., Apesteguía, C., and Bussi, J. (2020). Hydrogen-rich gas production by steam and oxidative steam reforming of crude glycerol over Ni-La-Me mixed oxide catalysts (Me= Ce and/or Zr). *Catalysis Today*, 344, 190–198.
- Vita, A., Italiano, C., Pino, L., Frontera, P. and Ferraro, M. (2018). Activity and stability of powder and monolith-coated Ni / GDC catalysts for CO<sub>2</sub> methanation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 226, 384–395.
- Witte, J., Calbry-Muzyka, A., Wieseler, T., Hottinger, P., Biollaz, S. and Schildhauer, T.J. (2019). Demonstrating direct methanation of real biogas in a fluidised bed reactor. *Applied Energy*, 240, 359–371.
- Witte, J., Settino, J., Biollaz, S., Tilman, J. and Schildhauer, T. (2018). Direct catalytic methanation of biogas – Part I: New insights into biomethane production using rate-based modelling and detailed process analysis. *Energy Conversion and Management*, 171, 750–768.
- Xu, L., Wang F., Chen, M., Nie, D., Lian, X., Lu, Z., Chen, H., Zhang, K., Ge, P. (2017). CO<sub>2</sub> methanation over rare earth doped Ni based mesoporous catalysts with intensified low-temperature activity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 15523-15539.
- Zhang, F., Lu, B. and Sun, P. (2020), Highly stable Ni-based catalysts derived from LDHs supported on zeolite for CO<sub>2</sub> methanation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 16183-16192.
- Zhou, R., Rui, N., Fan, Z. and Liu, C. (2016). Effect of the structure of Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst on CO<sub>2</sub> methanation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(47), 22017–22025.

ISSN 2602-8042 [Impresa]

ISSN 2631-2522 [Electrónica]

# enerLAC

Revista de  
Energía de  
Latinoamérica  
y el Caribe

 **olade** | ORGANIZACIÓN  
LATINOAMERICANA  
DE ENERGÍA