



Hydrogenation catalytic of CO₂ atmospheric as proposal of environmental remediation for the climate change.

Posgrado en Energía y Medio Ambiente (PEMA).
I.Q. Israel Marquez Quiñones | Dr. José A. De los Reyes Heredia.

1. El CO₂ y sus efectos como gas de efecto invernadero.

El calentamiento global causado por el aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero y el agotamiento de los combustibles fósiles debido al crecimiento de la economía y la población se están convirtiendo en desafíos mundiales para la sociedad moderna.

Entre estos gases de efecto invernadero, el CO₂ es el más emitido y el principal responsable hasta ahora debido a que deriva de los principales procesos de combustión que se llevan a cabo tanto en las actividades industriales, económicas y domésticas, es decir, en la forma de vida actual del ser humano.



Figura 1. Efecto de los gases invernadero. Comparativo entre las concentraciones naturales con respecto a la emisión de concentraciones antropogénicas. Imagen obtenida de la Voz de América, 2015.

El dióxido de carbono ingresa a la atmósfera a través de la quema de combustibles fósiles (carbón, gas natural y petróleo), residuos sólidos, árboles y otros materiales biológicos; y también como resultado de ciertas reacciones químicas (p. ej.: fabricación de cemento). El dióxido de carbono se elimina de la atmósfera (o "secuestra") cuando lo absorben las plantas como parte del ciclo biológico del carbono (EPA, 2021).

2. La acidificación de los océanos por consecuencia del CO₂.

La acidificación de los océanos se debe al aumento de la concentración de CO₂ en el atmosférico debido a las actividades antropogénicas del ser humano. La concentración de CO₂ que actualmente se tiene en la atmósfera es dos veces más alta que la concentración que se tenía antes de la revolución industrial.

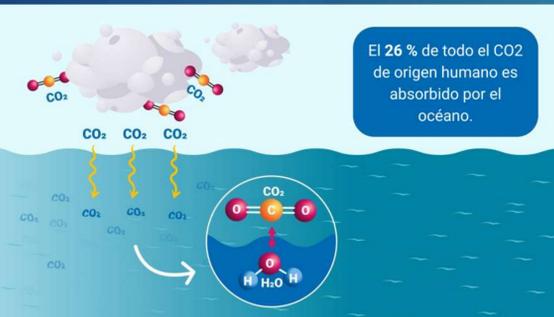


Figura 2. Absorción del CO₂ en el océano y su interacción con la molécula de agua. Imagen obtenida de Trakanov, 2022.

Esto ha provocado cambios significativos en los ecosistemas acuáticos debido a disminuye la concentración de iones de carbonato (CO₃²⁻), un compuesto que algunos organismos, como las ostras, los cangrejos, los erizos de mar, las langostas y los corales, necesitan para formar y regenerar sus conchas y esqueletos, que además se desgastan más fácilmente a medida que el pH del océano disminuye.



Figura 3. Acidificación del agua de mar por medio de la absorción del CO₂ en el océano y la formación del ácido carbónico. Imagen obtenida de Vista al Mar, 2011.

3. La reacción de hidrogenación catalítica de CO₂

La conversión de CO₂ (por hidrógeno) en combustibles no sólo mitiga su emisión a la atmósfera terrestre, sino que también produce productos químicos básicos que pueden usarse como combustibles o como precursores en muchos procesos químicos industriales (Kattel et al., 2017).

La transformación química del CO₂ a productos químicos útiles se puede realizar mediante dos métodos diferentes:

- (i) Reducción electroquímica de CO₂
- (ii) Reducción termo catalítica de CO₂

Este trabajo propuso la reducción termocatalítica de CO₂ a través del uso de metales NO preciosos, que son de fácil oxidación, pero que repercuten en un beneficio económico a nivel industrial.

El mecanismo termocatalítico que se propone para la reacción de hidrogenación catalítica del CO₂ se puede apreciar en la siguiente tabla:

Tabla 1. Sistema de reacción que se pueden obtener en la hidrogenación catalítica del CO₂. Adaptado de Hussain et al., 2021.

No.	Nombre de la reacción	Ecuación	Parámetros termodinámicos a T=25°C y P=0.1 MPa				Observaciones
			lnK	ΔG [kJ/mol]	ΔS [kJ/K]	ΔH [kJ/mol]	
1	Metanación de CO ₂	CO ₂ (g) + 4H ₂ (g) ⇌ CH ₄ (g) + 2H ₂ O(g)	24.868	-141.932	-214.497	-164.747	Termodinámicamente factible y espontánea para una T < 600°C, exotérmica
2	Reverse Water Gas Shift (RWGS)	CO ₂ (g) + 2H ₂ (g) ⇌ CO(g) + 2H ₂ O(g)	-5.011	28.602	42.045	41.138	Termodinámicamente factible y espontánea para una T > 800°C, endotérmica
3	Metanación de CO	CO(g) + 3H ₂ (g) ⇌ CH ₄ (g) + H ₂ O(g)	19.857	-113.330	-172.452	206	Termodinámicamente factible y espontánea para una T < 623°C, exotérmica

La Tabla 1, nos muestra las reacciones de hidrogenación que pueden suceder en los catalizadores seleccionados. Se puede apreciar que estas reacciones dependen de condiciones específicas de presión y temperatura. Así mismo, se observa que a partir de los 800 °C se observa la reacción de Reverse Water Gas Shift (RWGS), aunque a las condiciones que muestra la tabla no sería un problema para el producto de interés que es la obtención del metano (CH₄), recordemos que la característica de un catalizador es disminuir la energía de activación (E_a) de las diferentes reacciones que ocurren sobre el catalizador. Esto repercute no sólo en una disminución de la energía de activación, sino también, de la temperatura a la cual ocurren estas reacciones.

Derivado de una amplia investigación, se determinó que los catalizadores más óptimos para la reacción de hidrogenación catalítica de CO₂ son Fe, Co, Ni soportados en un óxido mixto de CeO₂-ZrO₂, dado que diversos autores han evaluado la actividad catalítica y las propiedades de los metales Co y Ni a diferentes condiciones y los resultados en términos de velocidad de reacción, conversión y selectividad han resultado muy altos para la obtención de CH₄.

4. Objetivo.

Evaluar los catalizadores de Fe, Co y Ni soportados en CeO₂-ZrO₂ para la reacción de hidrogenación catalítica del CO₂ a CH₄, y correlacionar sus propiedades estructurales a través del análisis fisicoquímico de diferentes técnicas de caracterización catalítica para determinar si estos catalizadores son aptos para la producción de gas natural (CH₄).

5. Hipótesis.

Los catalizadores Fe, Co y Ni soportados en el óxido mixto de CeO₂-ZrO₂, tendrán la mayor actividad catalítica en términos de la rapidez, la conversión, el rendimiento y la selectividad para la reacción de hidrogenación del CO₂ hacia CH₄ en comparación con sus catalizadores homólogos que utilizan un solo óxido como soporte.

6. Metodología experimental.

ETAPA 1: PREPARACIÓN DEL SOPORTE DE CeO₂-ZrO₂

A partir de sales precursoras de Ce y Zr (nitratos hidratados) se preparó soporte de óxido mixto de CeO₂-ZrO₂, por el método de coprecipitación. Se dejó reposar la solución durante 24 h, posteriormente se puso a secar en una mufla a 125 °C durante 24 h y finalmente se calcinó a 500 °C durante 4 h.

ETAPA 2: PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES Fe, Co y Ni SOBRE EL SOPORTE DE ÓXIDO MIXTO DE CeO₂-ZrO₂

A partir de sales precursoras de Fe, Co y Ni (nitratos hidratados), se disolvieron en agua destilada y se utilizó el método de impregnación húmeda para depositar los metales activos de Fe, Co y Ni sobre el soporte de óxido mixto de CeO₂-ZrO₂. Se dejaron secar a 125 °C durante 24 h.



Figura 4. Catalizadores de Fe, Co y Ni soportados en el óxido mixto CeO₂-ZrO₂. El soporte fue obtenido por el método de coprecipitación y los catalizadores por el método de impregnación húmeda.

ETAPA 3: Evaluación catalítica.

Antes de evaluar la actividad catalítica, los catalizadores se pesó aproximadamente 50 mg de los catalizadores de Fe, Co y Ni soportados en CeO₂-ZrO₂, y se colocaron en un reactor tubular de cuarzo de 37 cm de longitud con un diámetro interno de 7.05 mm para su reducción con un flujo de H₂ a 100 mL/min a 500 °C durante 3 h.

Una vez reducida la muestra, se llevó a cabo la reacción de hidrogenación catalítica de CO₂ a un flujo de H₂ de 60 mL/min y un flujo de CO₂ (simulando el aire atmosférico, en una proporción de 20% CO₂ en balance con N₂ a 80%) de 60 mL/min, a una temperatura de 400 °C durante 8 h o 10 h. El sistema de reacción se muestra en la siguiente figura:

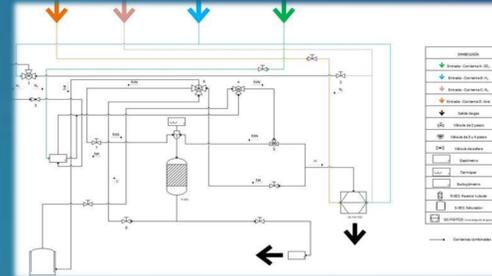
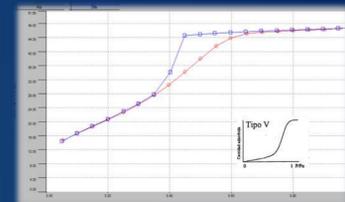
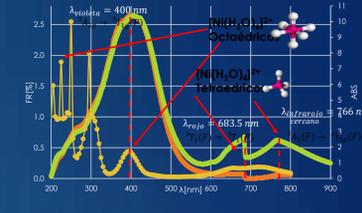


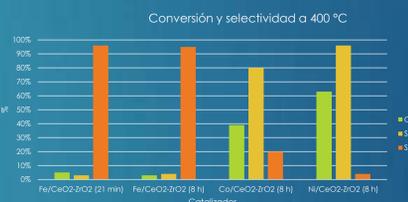
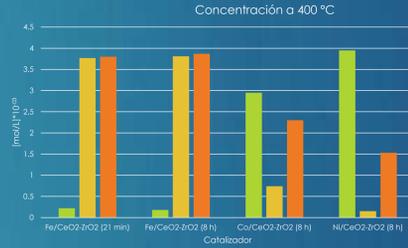
Figura 5. Sistema de reacción para la hidrogenación catalítica de CO₂ evaluados a 400 °C durante 8 h para los catalizadores de Fe, Co y Ni soportados en el óxido mixto CeO₂-ZrO₂.



Soporte	BET (m ² /g)	Referencia	Método de preparación
CeO ₂ -ZrO ₂	85.4	Ashok et al., 2017	Coprecipitación
CeO ₂ -ZrO ₂	123.5	Dai et al., 2021	Coprecipitación
CeO ₂ -ZrO ₂	80.440	Este trabajo	Coprecipitación



7. Resultados

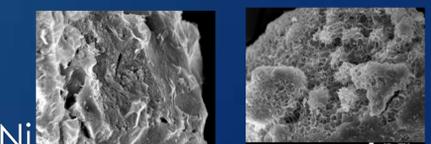
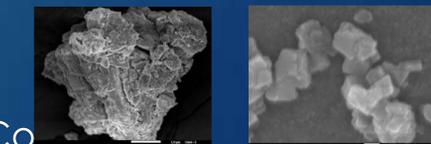
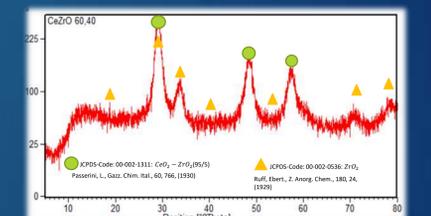
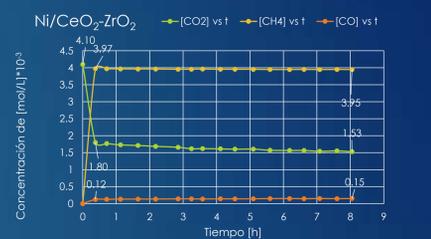
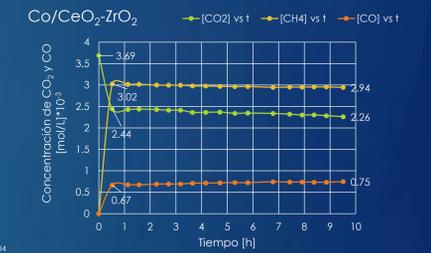
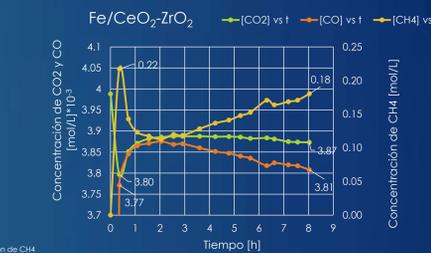


8. Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos, se logró evaluar los catalizadores de Fe, Co y Ni soportados en CeO₂-ZrO₂ para la reacción de hidrogenación catalítica del CO₂ a CH₄ donde los catalizadores de Co/CeO₂-ZrO₂ y Ni/CeO₂-ZrO₂ resultaron ser los catalizadores más activos (en términos de rapidez, conversión y selectividad) para la reacción de hidrogenación catalítica del CO₂ hacia CH₄ y que a su vez presentaron menor selectividad hacia el CO en la reacción de RWGS que es una reacción paralela a la reacción de hidrogenación catalítica del CO₂ y se puede considerar un producto no deseado.

9. Referencias

- Voz de América. Redacción (2015). Los gases de efecto invernadero vuelven a batir un récord. Voz de América. <https://www.vozdeamerica.com/a/cambio-climatico-gases-efecto-invernadero-baten-record/3049879.html>;
- Trakanov, Vladimir. (2022). Cómo las emisiones de carbono acidifican nuestros océanos. Organismo Internacional de Energía Atómica. <https://www.iaea.org/es/bulletin/como-las-emisiones-de-carbono-acidifican-nuestros-océanos>;
- Vista al mar. (2011). Posible tratamiento para combatir la acidificación de los océanos. Vista al Mar. <https://www.vistaalmar.es/medio-ambiente/cambio-climatico/1456-posible-tratamiento-combatir-acidificacion-océanos.html>
- Hussain, I., Jalil, A. A., Hassan, N. S., & Hamid, M. Y. S. (2021). Recent advances in catalytic systems for CO₂ conversion to substitute natural gas (SNG): Perspective and challenges. Journal of Energy Chemistry, 62, 377–407. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.03.040>
- Kattel, S., Liu, P., & Chen, J. G. (2017). Tuning Selectivity of CO₂ Hydrogenation Reactions at the Metal/Oxide Interface. Journal of the American Chemical Society, 139(29), 9739–9754. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05362>



Año: Cobre (Cu)	K=0.9	λ _c =1.54187 Å
β _{obs} [°2θ]	β _{cal} [°2θ]	Posición del pico [°2θ]
0.472	0.007	29.834
Tamaño del cristal β _{hkl} [Å]	Tensión reticular ε _{rel} [%]	
124	1.101	

