



Universidad de Concepción
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química



Estudio Operando-FTIR de la metanación de CO₂ sobre catalizadores de Ni-Ru/CaO-SiO₂.

Sebastián Alfonso Briones Astudillo

Memoria de Título presentada para optar al título profesional de Ingeniero(a) Civil
Químico.

Profesor Guía: Dr. Romel Jiménez Concepción
Universidad de Concepción

Profesor Co-Guía: Dra. Betina Faroldi
Universidad Nacional del Litoral

Agosto 2023

Concepción – Chile

Agradecimientos

Agradezco a mi familia, en especial a mi mamá y abuelita. Por ser el apoyo incondicional que estuvo en los momentos más difíciles. Mis primos, que eran los que me ayudaban a salir de la rutina para volver con más energía. Mi madrina, la que con una simple conversación me motivaba a seguir adelante.

Agradezco a mi profesor guía, Romel Jiménez, que siempre me recibía con la mejor actitud, ya sea para aclarar mis dudas o ayudar en los momentos difíciles cuando los experimentos no resultaban.

A mis mejores amigos, que hicieron este proceso más llevadero con conversaciones e infaltables risas.

A los integrantes del laboratorio CarboCat, que siempre estuvieron a disposición para ayudar, en especial Francisco, que me estuvo aconsejando en cada momento para poder hacer un mejor trabajo.

Resumen

El aumento significativo de las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera ha mostrado ser la principal causa del cambio climático y calentamiento global. Con el objetivo de encontrar soluciones a este problema, la investigación sobre la hidrogenación de CO₂ se ha hecho cada vez más relevante. La captura y utilización del CO₂ como materia prima para la síntesis de portadores energéticos como el metano, hace que esta reacción catalítica sea una alternativa viable para la disminución de emisiones a partir del reemplazo de recursos fósiles. Por este motivo, en este trabajo se realizó el estudio de la reacción de hidrogenación de CO₂ hacia metano sobre catalizadores de Ni/SiO₂ y los efectos a partir de la modificación y promoción de estos catalizadores con Ru y CaO.

Los catalizadores de Ni y Ni-Ru se sintetizaron mediante el método de impregnación húmeda sobre un soporte de SiO₂, previamente obtenido de cáscara de arroz. Se obtuvieron catalizadores con cargas de 0,8 % p/p de Ru y 5 %p/p de Ni, y los soportes se modificaron con óxido de calcio (5 y 10% p/p CaO) por impregnación húmeda. Las muestras fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X. Se evaluó la actividad de los catalizadores en un reactor de lecho fijo en operación diferencial, manteniendo una condición de reacción para la metanación de 10 kPa de CO₂, 40 kPa de H₂ y 50 kPa de N₂ (inerte), entre 200 y 280 °C. Mediante estudios Operando-FTIR se analizaron los intermediarios en superficie en estado estacionario y transiente, en condiciones similares a las del reactor de lecho fijo.

Se encontró que la adición de Ru no genera cambios significativos sobre la velocidad de consumo de CO₂ (reactividad), pero sí un aumento en los valores de selectividad hacia metano, de 18.1% para el catalizador Ni/CaO(5)SiO₂ a 31,4% sobre NiRu/CaO(5)SiO₂, asociado a un aumento de sitios metálicos reactivos. Por su parte, la modificación del soporte con CaO redujo el desempeño catalítico, probablemente causado por cambios fisicoquímicos y estructurales como un aumento en la basicidad (alcalinidad) de los materiales y una disminución del tamaño medio de partículas metálicas de Ni de 8,9 nm para el catalizador NiRu/SiO₂ a nanopartículas menores a 3 nm para NiRu/CaO(5)SiO₂ y NiRu/CaO(10)SiO₂ (evidenciado mediante caracterización XRD), demostrando sensibilidad estructural de la reacción sobre los catalizadores estudiados. El estudio Operando-FTIR permitió demostrar el aumento de la

alcalinidad del catalizador al mostrar una mayor cantidad de especies carbonatos y bicarbonatos adsorbidas en los catalizadores con CaO. A su vez, en condición de reacción, se observó la existencia de dos tipos de formiatos en superficie, cuya reactividad está diferenciada por la distancia entre las nanopartículas metálicas y la especie, donde los formiatos más cercanos a la fase activa podrían ser intermediarios en la metanación de CO₂. Además, a partir de la variación de las presiones parciales de H₂ se demostró la participación de éste en la etapa limitante. Así, a partir de energías de activación y órdenes aparentes de reacción para el H₂ similares entre catalizadores, se sugiere que la formación de metano procede a través de una disociación de CO₂ asistida por hidrógeno adsorbido, sobre todos los catalizadores estudiados.

Summary

The significant increase in carbon dioxide emissions into the atmosphere has been shown to be the main cause of climate change and global warming. In order to find solutions to this problem, research on CO₂ hydrogenation has become increasingly relevant. The capture and use of CO₂ as a raw material for the synthesis of energy carriers such as methane, makes this catalytic reaction a viable alternative for the reduction of emissions from the replacement of fossil resources. For this reason, this work conducted the study of the reaction of hydrogenation of CO₂ to methane on Ni/SiO₂ catalysts and the effects from the modification and promotion of these catalysts with Ru and CaO.

The catalysts of Ni and Ni-Ru were synthesized by the method of wet impregnation on a support of SiO₂, previously obtained from rice husk. Catalysts with charges of 0.8 %w/w Ru and 5 %w/w Ni were obtained, and the supports were modified with calcium oxide (5 and 10%w/w CaO) by wet impregnation. The samples were characterized by X-ray diffraction. The activity of the catalysts in a fixed-bed reactor in differential operation was evaluated, maintaining a reaction condition for methanation of 10 kPa of CO₂, 40 kPa of H₂ and 50 kPa of N₂ (inert), between 200 and 280 °C. Operando-FTIR studies analyzed surface intermediates in steady and transient states, under conditions similar to those of the fixed-bed reactor.

It was found that the addition of Ru does not generate significant changes in the rate of CO₂ consumption (reactivity), but an increase in the values of selectivity towards methane, from 18.1% for the catalyst Ni/CaO(5)SiO₂ to 31.4% on NiRu/CaO(5)SiO₂, associated with an increase in reactive metal sites. On the other hand, the modification of the support with CaO reduced the catalytic performance, probably caused by physicochemical and structural changes such as an increase in the basicity (alkalinity) of the materials and a decrease in the average size of metal particles of Ni of 8.9 nm for the NiRu/SiO₂ catalyst to nanoparticles smaller than 3 nm for NiRu/CaO(5)SiO₂ and NiRu/CaO(10)SiO₂ (evidenced by XRD characterization), demonstrating structural sensitivity of the reaction on the catalysts studied. The Operando-FTIR study allowed to demonstrate the increase in the alkalinity of the catalyst by showing a greater amount of carbonate and bicarbonate species adsorbed in the catalysts with CaO. In turn, in reaction condition, the existence of two types of formates on the surface was observed, whose

reactivity is differentiated by the distance between the metallic nanoparticles and the species, where the formates closest to the active phase could be intermediates in the methanation of CO₂. In addition, from the variation of the partial pressures of H₂ demonstrated the participation of this in the limiting step. Thus, from activation energies and apparent reaction orders for H₂ similar between catalysts, it is suggested that the formation of methane proceeds through a dissociation of CO₂ assisted by adsorbed hydrogen, on all catalysts studied.

Índice

1	Introducción	1
2	Objetivos	3
2.1	Objetivo general	3
2.2	Objetivos específicos	3
3	Antecedentes teóricos	4
3.1	Metanación de CO ₂	4
3.2	Mecanismos de reacción para la metanación de CO ₂	4
3.3	Catalizadores utilizados	6
3.3.1	Catalizadores basados en Ni	6
3.3.2	Soporte de sílice derivada de cascaras de arroz	6
3.4	Actividad catalítica	7
3.5	Selectividad	7
3.6	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	7
4	Metodología.....	10
4.1	Síntesis de catalizadores	10
4.2	Actividad catalítica	11
4.3	Espectroscopía de transmisión infrarroja Operando-FTIR.....	12
5	Resultados y discusión	14
5.1	Caracterización por XRD de los catalizadores	14
5.2	Ensayos de actividad	15
5.2.1	Estabilidad de los catalizadores	15
5.2.2	Efecto del precursor y modificación del soporte en su actividad catalítica	16
5.3	Estudios de adsorción de CO ₂ sobre los catalizadores	22

5.4	Estudios Operando FTIR.....	25
6	Conclusiones	39
	Referencias.....	41
	Anexos.....	47
A.1	Caracterización XRD catalizador NiRu/SiO ₂	47
A.2	Resultados de actividad.....	48
A.3	Limitaciones de transporte	49
A.3.1	Limitaciones de transporte interno.....	49
A.4	Deconvoluciones de resultados in situ FTIR para metanación de CO ₂	51
A.5	Cambios de presión parcial de H ₂ Operando FTIR.....	52

Índice de tablas

Tabla 4.1: Propiedades de sílice obtenida de las cáscaras de arroz mediante diferentes tratamientos. Composición química (FRX). Área BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). Extraído de [13].....	10
Tabla 5.1: Tamaño medio de partícula.....	15
Tabla 5.2: Órdenes aparentes de reacción de metanación de CO_2 con respecto a H_2 , y constantes de velocidad de consumo formiatos y formación de CH_4 sobre los catalizadores estudiados a 200°C	38

Índice de figuras

Figura 3.1: Posibles vías de reacción para la metanación de CO ₂ . Extraído de [7]	5
Figura 3.2: Tipos de vibraciones: a) Vibraciones de estiramiento. b) Vibraciones de plegado. Los símbolos + y - representan el movimiento por encima y por detrás del plano respectivamente. Extraído de [19]	8
Figura 3.3: Rango de números de onda IR asociados a frecuencias vibracionales de especies superficiales presentes en hidrogenación de CO ₂ . Extraído de [21]	9
Figura 4.1: Esquema del montaje para los ensayos catalíticos de la reacción de metanación de CO ₂	12
Figura 4.2: Esquema del sistema Operando – FTIR a) configuración 1 para adsorción e hidrogenación de CO ₂ b) configuración 2 para análisis de presión parcial de H ₂	13
Figura 5.1: Patrones XRD de los catalizadores estudiados	14
Figura 5.2: Velocidades de formación de CO(▲) y CH ₄ (●) sobre catalizador NiRu/SiO ₂ para la metanación de CO ₂ a 10kPa CO ₂ – 40kPa H ₂ – balance N ₂	16
Figura 5.3: Efecto de la carga de calcio sobre los catalizadores Ni-Ru en la velocidad de reacción para la metanación de CO ₂	17
Figura 5.4: Relación de TOF de formación de CH ₄ con respecto al tamaño de nanopartícula de níquel a 280°C y 10kPa CO ₂ – 40kPa H ₂	18
Figura 5.5: Efecto de la carga de calcio sobre los catalizadores Ni-Ru en la selectividad hacia metano para la reacción de metanación de CO ₂	19
Figura 5.6: Efecto de la adición de rutenio sobre los catalizadores con soporte modificado en la velocidad de reacción para la metanación de CO ₂	19
Figura 5.7: Efecto de la adición de rutenio sobre los catalizadores Ni/CaO(5)SiO ₂ en la selectividad hacia metano para la reacción de metanación de CO ₂	20

Figura 5.8: Gráfico tipo Arrhenius para a) formación de CH ₄ b) formación de CO en metanación de CO ₂ a 10kPa CO ₂ – 40kPa H ₂ . (■)NiRu/SiO ₂ (●)NiRu/CaO(5)SiO ₂ (▲)NiRu/CaO(10)SiO ₂ (◆)Ni/CaO(5)SiO ₂	21
Figura 5.9: Energías aparentes para los catalizadores utilizados	22
Figura 5.10: Espectro FTIR del catalizador Ni/CaO(5)SiO ₂ al cambiar la alimentación de a) He a 10 kPa CO ₂ – balance He b) 10 kPa CO ₂ – balance He a He en condición de 200°C y 101kPa....	23
Figura 5.11: Espectro FTIR del catalizador NiRu/CaO(5)SiO ₂ al cambiar la alimentación de a) He a 10 kPa CO ₂ – balance He b) 10 kPa CO ₂ – balance He a He en condición de 200°C y 101kPa.	23
Figura 5.12: Espectro FTIR del catalizador NiRu/CaO(10)SiO ₂ al cambiar la alimentación de a) He a 10 kPa CO ₂ – balance He b) 10 kPa CO ₂ – balance He a He en condición de 200°C y 101kPa	24
Figura 5.13: Espectro FTIR del catalizador NiRu/SiO ₂ al cambiar la alimentación de a) He a 10 kPa CO ₂ – balance He b) 10 kPa CO ₂ – balance He a He en condición de 200°C y 101kPa	25
Figura 5.14: Espectro FTIR del catalizador Ni/CaO(5)SiO ₂ al cambiar la alimentación de a) He a 10 kPa CO ₂ – 40kPa H ₂ – balance He b) 10 kPa CO ₂ – 40kPa H ₂ – balance He a He en condición de 200°C y 101kPa	26
Figura 5.15: a) Señales normalizadas obtenidas por espectrómetro de masa a la salida de la celda infrarrojo b) Señales IR normalizadas para el catalizador Ni/CaO(5)SiO ₂ en la condición de reacción de la Figura 5.14	27
Figura 5.16: Deconvolución de espectros FTIR del catalizador Ni/CaO(5)SiO ₂ . a) Inicio de la hidrogenación de CO ₂ . b) Estado estacionario de la reacción de hidrogenación de CO ₂	28
Figura 5.17: Espectro FTIR del catalizador NiRu/CaO(5)SiO ₂ al cambiar la alimentación de a) He a 10 kPa CO ₂ – 40kPa H ₂ – balance He b) 10 kPa CO ₂ – 40kPa H ₂ – balance He a He en condición de 200°C y 101kPa	28
Figura 5.18: a) Señales normalizadas obtenidas por espectrómetro de masa a la salida de la celda infrarrojo b) Señales IR normalizadas para el catalizador NiRu/CaO(5)SiO ₂ en la condición de reacción de la Figura 5.17	29

Figura 5.19: Espectro FTIR del catalizador NiRu/CaO(10)SiO ₂ al cambiar la alimentación de a) He a 10 kPa CO ₂ – 40kPa H ₂ – balance He b) 10 kPa CO ₂ – 40kPa H ₂ – balance He a He en condición de 200°C y 101kPa	30
Figura 5.20: a) Señales normalizadas obtenidas por espectrómetro de masa a la salida de la celda infrarrojo b) Señales IR normalizadas para el catalizador NiRu/CaO(10)SiO ₂ en condición de reacción a 200°C	31
Figura 5.21: Relación formiato (1598 cm ⁻¹) / carbonato (~1400 cm ⁻¹) sobre catalizadores con soporte modificado.....	31
Figura 5.22: Espectro FTIR del catalizador NiRu/SiO ₂ al cambiar la alimentación de a) He a 10 kPa CO ₂ – 40kPa H ₂ – balance He b) 10 kPa CO ₂ – 40kPa H ₂ – balance He a He en condición de 200°C y 101kPa.....	32
Figura 5.23: a) Señales normalizadas obtenidas por espectrómetro de masa a la salida de la celda infrarrojo b) Señales IR normalizadas para el catalizador NiRu/SiO ₂ en condición de reacción a 200°C.....	33
Figura 5.24: Efecto de la presión parcial de H ₂ sobre las bandas de infrarrojo entre 2200 y 1300 cm ⁻¹ para un flujo de alimentación constante de 50 mL/min y 200°C. a)Ni/CaO(5)SiO ₂ b)NiRu/CaO(5)SiO ₂ c)NiRu/CaO(10)SiO ₂ d)NiRu/SiO ₂	34
Figura 5.25: a) Señales MS b) Señales IR a partir de cambios en la presión parcial de H ₂ para la metanación de CO ₂ sobre NiRu/CaO(10)SiO ₂ a 200°C.....	36
Figura 5.26: Variación del logaritmo de la intensidad de la banda de formiato (1598 cm ⁻¹) en función del tiempo al remover el CO ₂ de la alimentación 10 kPa CO ₂ + 40 kPa H ₂ a 200°C para el catalizador NiRu/CaO(10)SiO ₂	37
Figura A.1: Velocidades de formación de CO (▲) y CH ₄ (●) sobre a) Ni/CaO(5)SiO ₂ b) NiRu/CaO(5)SiO ₂ c) NiRu/CaO(10)SiO ₂ d) NiRu/SiO ₂ para la metanación de CO ₂ a 10kPa CO ₂ – 40kPa H ₂ – balance N ₂	48
Figura A.2: Relación de TOF de formación de CH ₄ con respecto al tamaño de nanopartícula de níquel a a) 280 °C b) 265 °C c) 250 °C d) 200 °C y 10kPa CO ₂ – 40kPa H ₂	49

Figura A.3: Deconvolución de espectros FTIR del catalizador NiRu/CaO(5)SiO ₂ . a) Inicio de la hidrogenación de CO ₂ . b) Estado estacionario de la reacción de hidrogenación de CO ₂	51
Figura A.4: Deconvolución de espectros FTIR del catalizador NiRu/CaO(10)SiO ₂ . a) Inicio de la hidrogenación de CO ₂ . b) Estado estacionario de la reacción de hidrogenación de CO ₂	52
Figura A.5: a) Señales MS b) Señales IR a partir de cambios en la presión parcial de H ₂ para la metanación de CO ₂ sobre Ni/CaO(5)SiO ₂ a 200°C	52
Figura A.6: a) Señales MS b) Señales IR a partir de cambios en la presión parcial de H ₂ para la metanación de CO ₂ sobre NiRu/CaO(5)SiO ₂ a 200°C.....	53
Figura A.7: a) Señales MS b) Señales IR a partir de cambios en la presión parcial de H ₂ para la metanación de CO ₂ sobre NiRu/SiO ₂ a 200°C.....	53
Figura A.8: Señales IR normalizadas de las especies formiato en superficie para cada uno de los catalizadores estudiados	54

Abreviaturas

Abreviatura	Descripción
GEI	Gases de efecto invernadero
RWGS	Reacción <i>reverse water gas shift</i>
MS	Espectrómetro de masa
GC	Cromatógrafo de gases
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
XRD	Difracción de rayos X
TEM	Microscopía de transmisión electrónica

Nomenclatura

Símbolo	Descripción	Unidad
C_i	Concentración del reactante i	mol m^{-3}
C_{i0}	Concentración inicial del reactante i	mol m^{-3}
d_p	Diámetro medio de partícula	nm
D	Dispersión	-
E_{app}	Energía de activación aparente	kJ mol^{-1}
K	Factor de forma	-
MM	Masa molar	g mol^{-1}
n_i	Orden de reacción respecto a la especie i	-
r_i	Velocidad de formación del producto i	$\text{mol min}^{-1} \text{g}_{cat}^{-1}$
S_{BET}	Área superficial específica basada en el método BET	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
S_F	Selectividad fraccional	-
TOF	Turn over frequency	h^{-1}
ν_{as}	Vibración asimétrica de estiramiento	-
ν_a	Vibración simétrica de estiramiento	-
X_m	Fracción másica	-
β	Ancho del peak en difractograma	rad
θ	Posición angular del peak	rad
λ	Longitud de onda de radiación	nm

1 Introducción

En las últimas décadas Chile y el mundo se ha visto enfrentado a problemas y desafíos asociados al cambio climático. El incremento de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), principalmente el aumento de la concentración de dióxido de carbono (CO_2) ha sido causante de un calentamiento global sistemático. Numerosos estudios han documentado cambios en las temperaturas del planeta, generando deshielo de los glaciares, desapariciones de la capa de nieve, aumento del nivel del mar, como también cambios en los patrones de lluvias y tormentas junto con la frecuencia de sequías [1]. Donde el mejor escenario proyectado sugiere que a pesar de una total descarbonización, los cambios de temperatura globales alcanzados se mantendrían por un largo periodo de tiempo [2].

Nuevos enfoques se han realizado para mitigar estas emisiones de CO_2 , principalmente la captura y valorización del CO_2 para utilizarlo como materia prima de bajo costo y abundante. La hidrogenación de CO_2 , que puede utilizarse para la síntesis de especies como metano (CH_4), metanol (CH_3OH) u olefinas, compuestos con valor agregado a partir de los cuales se puede generar nuevos productos químicos o incluso enfocarlos en ámbitos energéticos [3]–[5]. Con respecto al ámbito energético, moléculas como el CH_4 , considerada “portador energético”, desempeñan un papel crucial en el almacenamiento de energía eléctrica renovable a partir de hidrógeno verde, que consiste en H_2 molecular producido sin emisiones de GEI, a partir de energía de fuentes renovables, donde Chile cuenta con un gran potencial donde predomina la energía solar, seguida de la eólica y geotérmica [5].

Una vez que se produce el H_2 verde, se debe almacenar a alta presión o en sistemas de baja presión pero que requieren de una superficie mayor [5]. Así, se sugiere convertirlo en CH_4 para facilitar su almacenamiento y transporte a gran escala. El CH_4 puede comprimirse y transportarse a través de la infraestructura existente, como en gasoductos de gas natural [3], lo que lo convierte en una opción viable para el almacenamiento y la distribución de energía, generando una alternativa dentro de una industria actual basada en combustibles fósiles.

Los catalizadores basados en níquel son uno de los más investigados para la hidrogenación de CO₂ [4] debido a su alta eficiencia y bajo costo [6] a diferencia de otros metales nobles. Así, hoy en día continúan los estudios a partir de estos catalizadores, buscando alternativas como la aplicación de nuevos soportes o modificaciones de estos, generando cambios en su naturaleza y propiedades enfocados en conseguir mejores rendimientos catalíticos, sumado a la adición de nuevos metales que podrían generar sinergia sobre la fase activa de los catalizadores. Todos estos cambios sobre los catalizadores pueden generar cambios en las rutas o mecanismos de la reacción de hidrogenación de CO₂ [7], por lo que entender su efecto nos podría ayudar a identificar tendencias y requerimientos, facilitando así el diseño de nuevos catalizadores con mejor desempeño catalítico.

En este trabajo se realizó un estudio de hidrogenación de CO₂ hacia CH₄ con catalizadores de Ni soportados sobre sílice (SiO₂), los cuales fueron modificados a partir de la adición de rutenio, y/o calcio sobre el soporte de SiO₂. A partir de mediciones cinéticas y de espectroscopia infrarroja, se busca observar el comportamiento de cada catalizador en condiciones de adsorción e hidrogenación de CO₂, además de evidenciar los efectos de la adición tanto de Ru como de CaO sobre los distintos catalizadores y cómo estos influyen en los intermediarios observados y en el rendimiento catalítico.

2 Objetivos

2.1 Objetivo general

Estudiar, mediante espectroscopia infrarrojo de transmisión en condiciones de la reacción de hidrogenación de CO_2 , los efectos de la promoción de la fase activa y la modificación del soporte, sobre la actividad catalítica y su selectividad a metano.

2.2 Objetivos específicos

Estudiar el efecto de la promoción de Ni con Ru, sobre la naturaleza y reactividad de los intermediarios superficiales involucrados en la formación de CO y CH_4 .

Estudiar la influencia de la modificación del soporte SiO_2 con CaO, sobre la estabilidad y reactividad de las especies adsorbidas en la superficie catalítica.

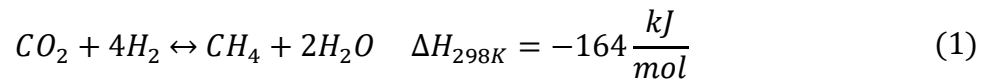
Estudiar las consecuencias de la promoción de la fase activa y la modificación del soporte, sobre las rutas mecánicas de formación de CH_4 y CO durante la hidrogenación de CO_2 .

3 Antecedentes teóricos

3.1 Metanación de CO₂

El aumento en la importancia del metano (CH₄) radica en su capacidad de almacenamiento energético enfocado en las nuevas tecnologías y requerimientos, ya que además de utilizarse como materia prima para la fabricación de nuevos productos químicos con valor agregado, el CH₄ posee otro enfoque relacionado con su uso como combustible obtenido a partir de fuentes renovables y para el almacenamiento químico de electricidad mediante el concepto denominado “power-to-gas”[4]. Sumado a una realización de captura y almacenamiento de CO₂ para la reacción, la metanación de CO₂ puede contribuir a demandas como requerimiento energético, huella de carbono, etc.

Descubierta por Paul Sabatier y Jean-Baptiste Senderens en el año 1902, la también llamada hidrogenación de CO₂ hacia metano, es un proceso químico en el cual el H₂ y CO₂ en presencia de un catalizador se convierten en CH₄, hoy en día muy estudiado debido a sus importantes usos para la energía y el medio ambiente. La metanación de CO₂ es una reacción altamente exotérmica presentada en la ecuación 1, que habitualmente opera entre 150°C y 500°C, dependiendo del tipo de catalizador y las condiciones experimentales [6].



3.2 Mecanismos de reacción para la metanación de CO₂

Con el creciente interés de este proceso, se llevan a cabo estudios con distintas condiciones y catalizadores para la reacción. Así, la metanación de CO₂ posee una compleja red de mecanismos de reacción, en la cual pueden formarse múltiples intermediarios en superficie hasta lograr la obtención de CH₄. El proceso se puede englobar de dos maneras, una metanación de CO₂ asociativa, donde tanto el H₂ como el CO₂ son adsorbidos en la superficie donde posteriormente los intermediarios generados a partir del CO₂ se hidrogenan hacia CH₄, un ejemplo de esto reportado de Aldana y col. [8], en catalizadores de níquel soportados sobre ceria – zirconia, se muestra la adsorción del CO₂ sobre el soporte generando especies carbonatos (CO_{3ads}) y bicarbonatos (HCO_{3ads}), y la adsorción del H₂ sobre el metal generando H_{ads}, estos

interaccionan generando nuevas especies formiato (HCOO_{ads}) y así continuando la hidrogenación hasta CH_4 . Por otro lado, está la metanación disociativa de CO_2 donde el CO_2 adsorbido se disocia en la superficie, generado CO_{ads} y O_{ads} , donde se hace el enfoque sobre el carbonilo y su posterior hidrogenación consiguiendo la formación de CH_4 . Además de estas dos maneras de englobar el proceso, en la Figura 3.1 se muestra la red de mecanismos de reacción realizada por Kattel y col. [7]. Donde se observan las 3 principales vías de manera más detallada para la hidrogenación de CO_2 con sus respectivos intermediarios como especies CO_{ads} , HCOO_{ads} , entre otros. Señalar además que existe una vía que cuenta con una reacción adicional llama *reverse water gas shift* (RWGS) la cual genera carbonilos que, dependiendo del tipo de sitio, se puede generar una hidrogenación del carbonilo hacia CH_4 o, por otro lado, una desorción hacia $\text{CO}_{(\text{g})}$ como producto no deseado.

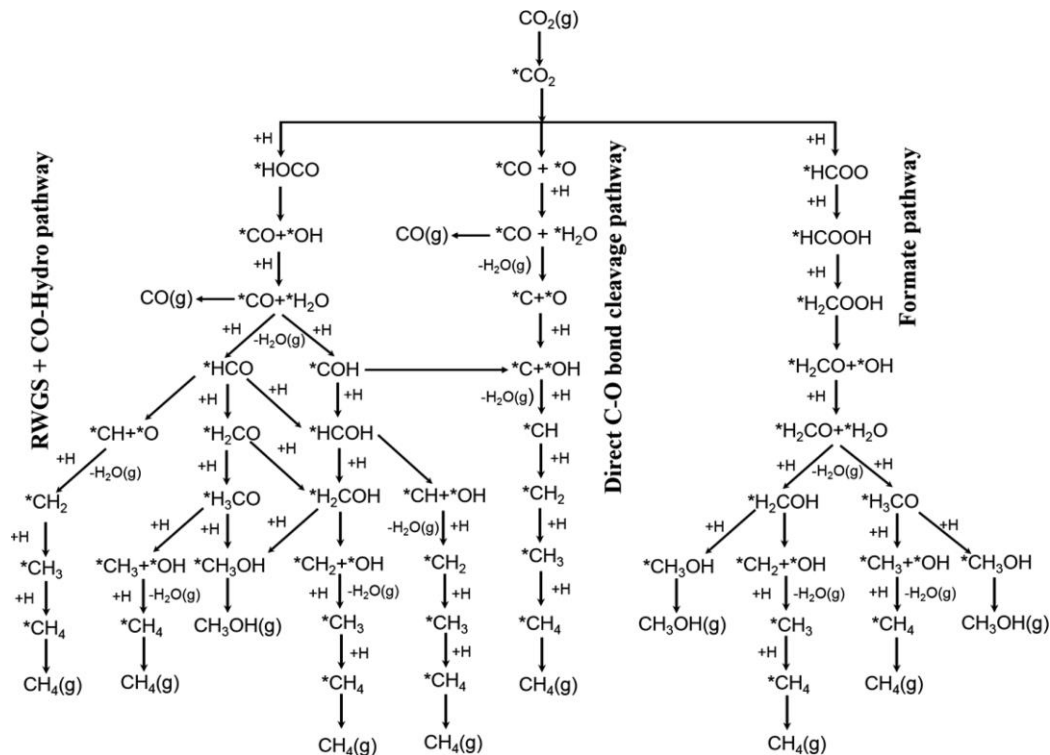


Figura 3.1: Posibles vías de reacción para la metanación de CO_2 . Extraído de [7]

El esquema nos muestra una compleja red de vías para el mecanismo de reacción debido a que las interfases metal/óxido en los catalizadores proporcionan múltiples sitios para la adsorción de intermediarios de reacción. En algunos casos, se puede observar cómo se

involucran tanto los sitios activos del metal como también los sitios M^+ u O^- de los óxidos para estabilizar los intermediarios [7].

3.3 Catalizadores utilizados

La competitividad económica en las industrias correspondientes a metano o energía en general depende del desarrollo de catalizadores con alta actividad, selectividad y durabilidad. En general, los metales de transición han sido investigados en profundidad para la hidrogenación de CO_2 , Ni, Ru, Co y Fe soportados sobre Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 y CeO_2 [6], [9]–[12] se utilizan habitualmente como catalizadores de metanación en diversas condiciones de reacción. Además, existen los materiales promotores que se añaden para proporcionar funciones auxiliares, como propiedades de resistencia al azufre, resistencia a la sinterización, entre otros. [12].

3.3.1 Catalizadores basados en Ni

Los catalizadores de Ni son los materiales más ampliamente investigados para la metanación de CO_2 debido a su alta eficiencia en la producción de CH_4 y su bajo coste. Por lo que se han investigado muchos soportes para catalizadores de Ni ya que, como es bien sabido, el rendimiento catalítico depende fuertemente de la naturaleza y propiedades del soporte. Su influencia puede vincularse generalmente a propiedades fisicoquímicas variando la dispersión, modificando la reducibilidad de las especies mediante promotores/dopantes generando cambios de la interacción metal – soporte, entre otros. [6].

3.3.2 Soporte de sílice derivada de cascaras de arroz

Con el fin de valorizar un residuo agroindustrial, y debido a la alta producción que concentra la provincia de Santa Fe en Argentina, la Universidad Nacional del Litoral (UNL) tuvo un gran interés en aprovechar las cascaras de arroz como fuente de silicio, ya que cuando se lleva a cabo su quemado controlado se produce una alta proporción de cenizas, constituidas principalmente por sílice amorfa [13]. Sílice que ha sido ampliamente utilizada como soporte en el área de catálisis heterogénea [4], [9], [10], [14]–[16].

3.4 Actividad catalítica

Actividad y estabilidad son dos puntos que escalados a procesos industriales de metanación de CO₂ son determinantes a la hora de elegir un catalizador adecuado, ya que, para este tipo de aplicaciones los catalizadores son comúnmente sometidos a mecanismos de desactivación como la sinterización o la oxidación del metal soportado debido a las altas temperaturas, u otras variables de algunas condiciones de reacción. La actividad se puede expresar a través de la “Turnover Frequency” (TOF) que se puede definir como la velocidad de reacción normalizada por número de átomos del metal presentes en la superficie [17] o como la frecuencia con que ocurre la reacción en un ciclo catalítico. A partir de velocidades de reacción se puede relacionar la TOF con la expresión:

$$TOF = \frac{r_i \cdot MM}{X_m \cdot D} \quad (2)$$

Donde r_i es la velocidad de reacción, MM la masa molar del metal, X_m la fracción másica del metal en el catalizador y D la dispersión del metal en el catalizador.

3.5 Selectividad

El término de selectividad es utilizado para describir las velocidades relativas de dos o más reacciones que compiten en un mismo catalizador. Esta competencia incluye diferentes reactivos que realizan reacciones simultaneas o un solo reactivo involucrado en dos o más reacciones. Se tiene la expresión de selectividad fraccional, definida por la ecuación:

$$S_F = \frac{r_i}{\sum_i r_i} \quad (3)$$

Donde r_i es la velocidad de reacción del producto i .

3.6 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Mediante la espectroscopía infrarroja, se estudia cómo la materia absorbe, emite o refleja la luz infrarroja. El análisis de los espectros de infrarrojos puede indicar qué moléculas están

presentes en una muestra y en qué concentraciones [18]. Para que una molécula sea observada a través de infrarrojos debe poseer un cambio en el momento dipolar eléctrico durante la vibración [19], la Figura 3.2 muestra los distintos tipos de vibraciones que pueden ser generadas por los enlaces de las moléculas para poder observar los espectros IR.

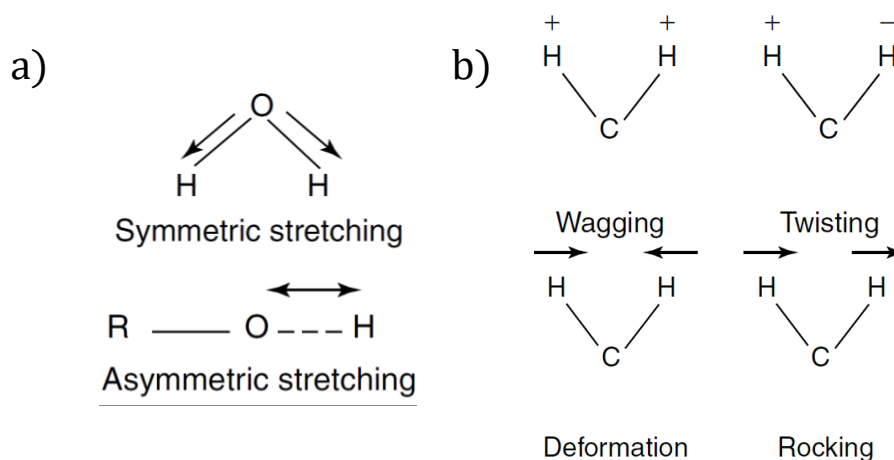


Figura 3.2: Tipos de vibraciones: a) Vibraciones de estiramiento. b) Vibraciones de plegado. Los símbolos + y - representan el movimiento por encima y por detrás del plano respectivamente. Extraído de [19]

Existen varios tipos de espectroscopia de infrarrojos en el mundo, pero los más utilizados son los FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). La absorbancia es la unidad utilizada para medir la cantidad de radiación IR la cual es proporcional a la concentración de especies absorbidas. [20]. Debido a las ventajas que posee este método, como la capacidad de usar distintos tipos de muestras incluidos sólidos, líquidos gases, semisólidos, polímeros, muestras orgánicas e inorgánicas entre otros [18], es que en el contexto de la catálisis heterogénea, la FTIR puede ser utilizada para estudiar la superficie de los catalizadores y así caracterizarlos, y de igual manera permite obtener un espectro de los intermediarios de reacción que se forman durante las reacciones catalíticas y así obtener más información sobre mecanismos y/o naturaleza del catalizador. Por otro lado, también existen desventajas a considerar como la no detección de ciertos materiales debido a que no poseen espectros medibles como, por ejemplo, moléculas que no poseen vibración, como gases nobles o iones monoatómicos [19].

A partir de numerosos estudios sobre catálisis heterogénea se han logrado obtener rangos de números de onda asociados a distintas especies para espectroscopia IR, la Figura 3.3 presenta un resumen útil para identificar ciertas especies [21]. Además, existen trabajos como

el de Villagra [14] en los que realiza una recopilación de información para contar con un amplio abanico de números de onda asociados a especies sobre distintos catalizadores .

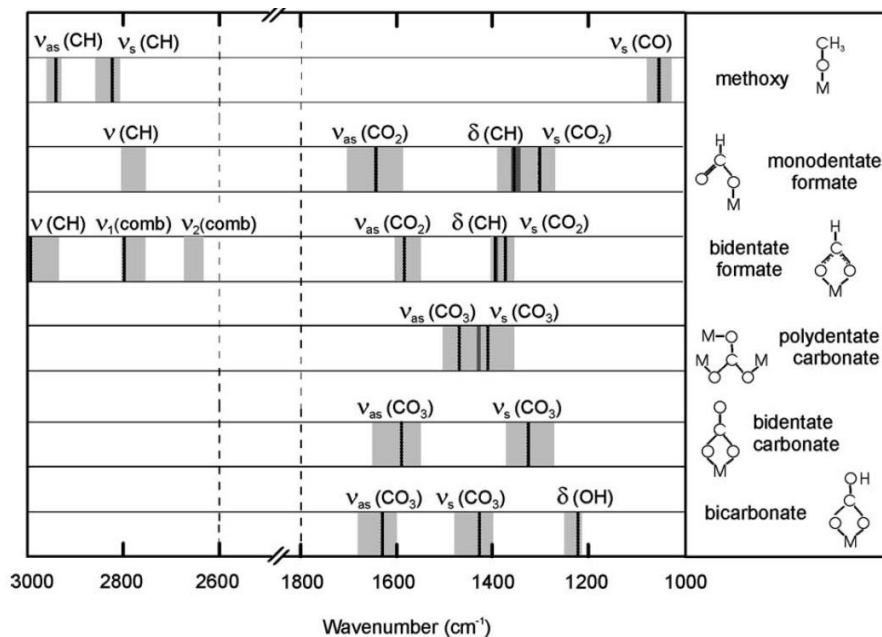


Figura 3.3: Rango de números de onda IR asociados a frecuencias vibracionales de especies superficiales presentes en hidrogenación de CO₂. Extraído de [21]

4 Metodología

4.1 Síntesis de catalizadores

Los catalizadores fueron sintetizados durante una investigación realizada por Paviotti, en la Facultad de Ingeniería Química de la UNL, Argentina [13]. A modo de recopilación, se obtuvo una sílice como soporte inerte, a partir de la valorización de desechos agroindustriales, específicamente de la cáscara de arroz. Las cáscaras fueron lavadas con agua destilada y soluciones ácidas de concentración 0,5 M a 60 °C. Posteriormente se realizó un quemado controlado en mufla hasta los 550 °C con una rampa de 2 °C/min. En este punto se obtuvo un rendimiento global de sílice de un 20%. Las muestras calcinadas se separaron para ser lavadas con una solución de ácido clorhídrico (HCl) y se denominaron Si-Cl. En la tabla 4.1 se presentan los resultados de composición química para la muestra Si-Cl elegida como soporte para la síntesis de los catalizadores metálicos, siendo una sílice amorfa con un área superficial elevada ($318 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

Tabla 4.1: Propiedades de sílice obtenida de las cáscaras de arroz mediante diferentes tratamientos. Composición química (FRX). Área BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). Extraído de [13]

Elemento (%p/p)	Si-Cl
Si	98,10
K	n. d.
Al	1,85
Ca	n. d.
S	n. d.
P	n. d.
Mn	0,01
Mg	n. d.
Fe	0,01
Zn	n. d.
Cu	0,01
Sr	n. d.
$S_{\text{BET}} (\text{m}^2\text{g}^{-1})$	318

Los catalizadores de Ni y Ni-Ru se sintetizaron mediante impregnación húmeda utilizando la sílice obtenida de las cáscaras de arroz (Si-Cl) como soporte, seguido por una calcinación a

400 °C en mufla. Los catalizadores bi-metálicos se prepararon por co-impregnación húmeda. La carga nominal de los metales tiene una relación atómica Ru/Ni = 0,1; así se obtuvieron catalizadores con carga de 0,8 % p/p de Ru para 5 %p/p de Ni.

Para la adición de dopantes, se utilizaron los catalizadores con 5 %p/p de Ni, y los soportes de sílice se modificaron con óxido de calcio por impregnación húmeda seguida de una calcinación en un flujo de aire a 400°C. Los soportes modificados se denominaron CaO(Y)SiO₂ siendo Y el porcentaje en peso de óxido de calcio. En resumen, los catalizadores sintetizados por Paviotti con 5%p/p de Ni utilizados en este estudio fueron denominados:

- NiRu/SiO₂
- NiRu/CaO(5)SiO₂
- NiRu/CaO(10)SiO₂
- Ni/CaO(5)SiO₂

4.2 Actividad catalítica

Los catalizadores fueron reducidos in situ para posteriormente realizar la reacción de metanación de CO₂, se utilizó un sistema compuesto por un reactor diferencial de lecho fijo en el cual se situaron las muestras de catalizadores previamente tamizados con tamaño medio de partícula entre 150 – 380 μm, y cargas entre 25 a 31 mg que posteriormente fueron diluidas con arena de cuarzo en razón 1:10. Las muestras se ubicaron en el centro del reactor utilizando lana de cuarzo, y este reactor se instaló en el interior de un horno con control de temperatura.

La composición de los gases a la salida del reactor se logró cuantificar a partir de un cromatógrafo de gases (GC) Perkin – Elmer Autosystem XL, equipado con una columna Porapak Q, detector de conductividad térmica (TCD) y de llama ionizante (FID) precedido por un metanador. Para la reacción, los gases utilizados fueron H₂, CO₂ y N₂ como flujo inerte. La Figura 4.1 resume el montaje experimental para los ensayos catalíticos. Las mediciones se realizaron a temperaturas entre 200 y 280°C a presión atmosférica, con una alimentación de 10 mL/min CO₂, 40 mL/min H₂ y 50 mL/min N₂ a partir de controladores previamente calibrados. Cada temperatura se mantuvo por 4 h para asegurar el estado estacionario en cada una. Por último,

para verificar la existencia de desactivación en los catalizadores, se realiza una repetición de la condición inicial (280°C). Estas mismas pruebas permiten evaluar la vida útil, ya que las muestras se mantuvieron bajo condiciones de reacción por casi 20 h.

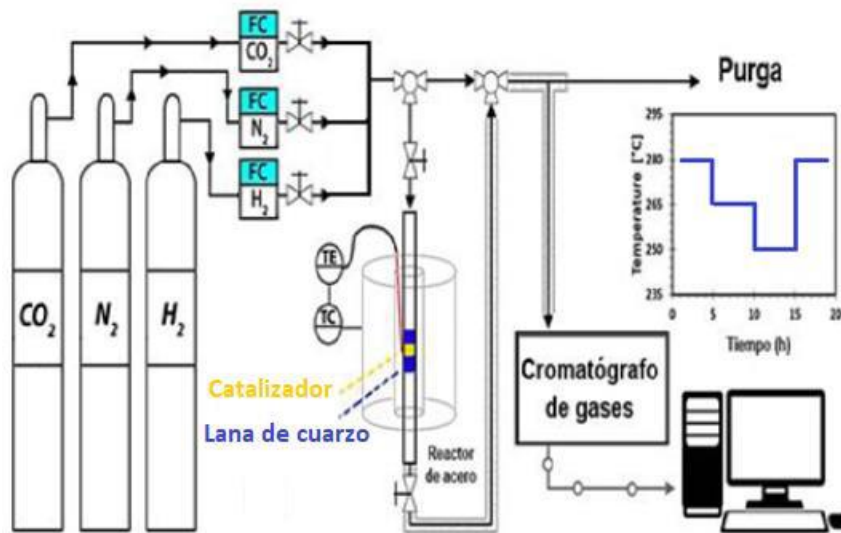


Figura 4.1: Esquema del montaje para los ensayos catalíticos de la reacción de metanación de CO₂

4.3 Espectroscopía de transmisión infrarroja Operando-FTIR

Los ensayos de transmisión infrarroja fueron realizados mediante un espectrofotómetro Nicolet is - 10 de Thermo Scientific y una celda de reacción HARRICK SCIENTIFIC INC., ubicada en el espectrofotómetro. La celda es equipada con ventanas de KBr, acompañada con su controlador de temperatura del mismo fabricante, capacitada para alcanzar una temperatura máxima de 500 °C. La celda cuenta con termocuplas tipo K, conexiones tanto de flujos de gases para la reacción como conexiones para el uso de refrigerantes. Dentro de la celda, se posicionan las pastillas de catalizador que fueron diluidas con sílice comercial (Saint - Goban NORPRO), que se prepararon mediante el uso de una prensa a 5000 psi durante 30 min. Los gases de salida de la celda fueron monitoreados por un espectrómetro de masa Omnistar GSD 320, siguiendo las señales previamente definidas $m/z = 2$ (H₂), 15 (CH₄), 18 (H₂O), 28 (CO), 44 (CO₂), y así poder observar la evolución.

Para todos ensayos realizados se trabajó a presión atmosférica, se realizaron dos configuraciones, detalladas en la Figura 4.2 con respecto a los flujos de gases, los cuales se manejaban a partir del uso de 5 a 6 controladores de flujo previamente calibrados (Kofloc 8500, Kojima Instruments) según la configuración.

Se llevo a cabo un pretratamiento in situ de reducción a las pastillas de catalizador bajo un flujo de H_2 en conjunto a una rampa de temperatura de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. Posteriormente, para la primera configuración, manteniendo los 300°C se limpió la superficie con $50\text{ mL}/\text{min}$ de He por 30 min y se llevó el sistema a la temperatura del experimento ($200\text{ }^\circ\text{C}$). Posteriormente, se alimentó una corriente de CO_2 ($5\text{ mL}/\text{min } CO_2 - 45\text{ mL}/\text{min He}$), luego de 30 min se realiza una purga con He, para luego llevar el sistema a condición de reacción ($5\text{ mL}/\text{min } CO_2 - 20\text{ mL}/\text{min } H_2 - 25\text{ mL}/\text{min He}$).

Para la segunda configuración, los ensayos están enfocados en analizar el efecto del cambio de presión parcial de H_2 en la reacción. Así, se realizaron sistemas para poder generar un flujo total de alimentación de $50\text{ mL}/\text{min}$ con presiones parciales de H_2 de 20, 40 y 60 kPa sin modificar la presión de CO_2 (10 kPa) gracias al uso de He como gas inerte.

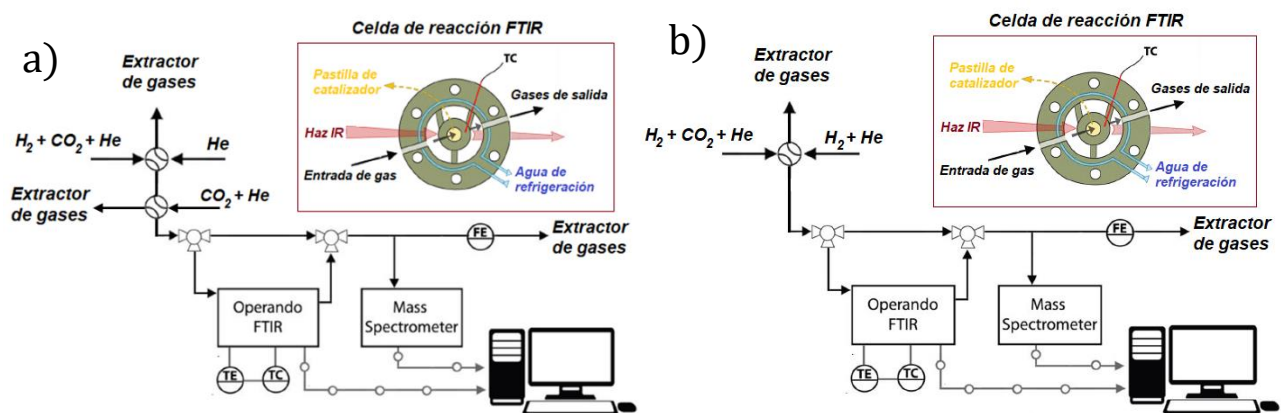


Figura 4.2: Esquema del sistema Operando – FTIR a) configuración 1 para adsorción e hidrogenación de CO_2 b) configuración 2 para análisis de presión parcial de H_2

5 Resultados y discusión

5.1 Caracterización por XRD de los catalizadores

La Figura 5.1 muestra los patrones XRD de los catalizadores estudiados. Sobre todos los catalizadores se observa la intensidad asociada a la sílice amorfa entre $10 - 30^\circ$. Para el catalizador NiRu/SiO₂ se observan los peaks a $2\theta = 37, 43$ y $62,7^\circ$ asociados a partículas de Ni [13], [22]. Para los catalizadores que poseen calcio en su soporte se tienen peaks pequeños, anchos y poco distinguibles asociados a una mayor dispersión de las especies [23] y un menor tamaño de partículas. Con respecto al catalizador con mayor carga de calcio, se observan peaks en $2\theta = 29^\circ$ asociado a CaCO₃ [24], [25] el cual también fue observado en ciertos catalizadores sintetizados por Paviotti [13], además especies como Ca(OH)₂ en $2\theta = 47,2^\circ$ [26].

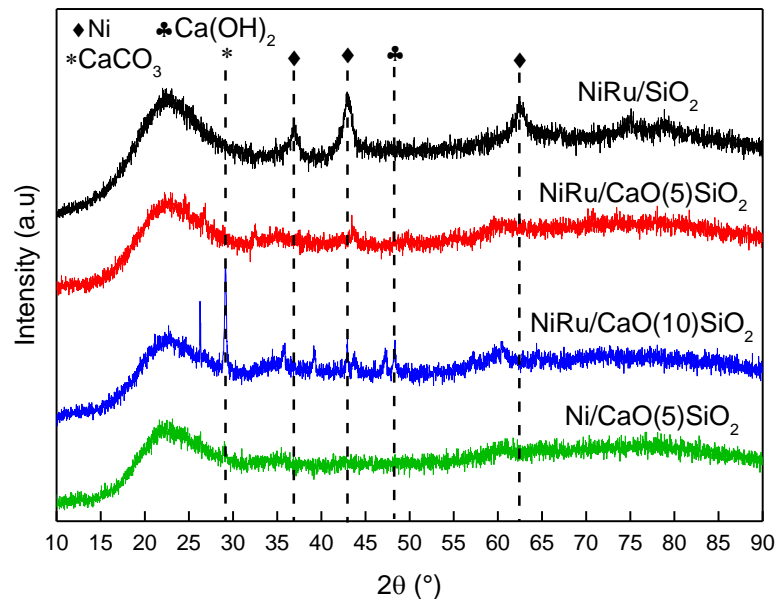


Figura 5.1: Patrones XRD de los catalizadores estudiados

Mediante los difractogramas se puede estimar el tamaño de partícula de Ni para el catalizador NiRu/SiO₂, a partir del peak más intenso asociado a $2\theta = 43,3^\circ$. El tamaño medio de cristal, calculado con la ecuación de Scherrer (Anexo A.1) de Ni fue de 8,9 nm. Para el resto de los catalizadores no fue posible estimar el tamaño medio de cristal de Ni por XRD, sugiriendo una mayor dispersión metálica y un pequeño tamaño de partícula. Para el catalizador Ni/CaO(5)SiO₂ se extrajo un valor de tamaño de partícula a partir de Paviotti, realizado por TEM de 2,9 nm [13]. Se resumen los datos obtenidos en la tabla 5.1. Estos resultados sugieren que la

adición de calcio favorece la dispersión del Ni soportado, lo que significa que existe una disminución de tamaño medio de nanopartícula de Ni entre los catalizadores en estudio, esto concuerda con lo señalado por Liu [27], pudiendo esto tener un efecto en la actividad medida, debido a la conocida sensibilidad estructural de la reacción de metanación de CO₂ [4], [15], [28], [29].

Tabla 5.1: Tamaño medio de partícula.

Catalizador	d _p (nm)
NiRu/SiO ₂	8,9
NiRu/CaO(5)SiO ₂	-
NiRu/CaO(10)SiO ₂	-
Ni/CaO(5)SiO ₂	2,9 ^b

^b2,9: tamaño medio de partícula para el catalizador Ni/CaO(5)SiO₂ obtenido a partir de TEM[13].

5.2 Ensayos de actividad

5.2.1 Estabilidad de los catalizadores

Se realizaron pruebas de actividad para la reacción de metanación de CO₂ sobre los 4 catalizadores estudiados. Al comparar las velocidades de formación de productos después del primer estado estacionario con las medidas a la misma condición después de más de 15 h de operación continua, no se observó desactivación sobre los catalizadores NiRu/CaO(10)SiO₂ (Figura 5.2) y NiRu/SiO₂ (Anexo A.2, Figura A.1), con diferencias no significativas menores al 5%. Por otro lado, para los catalizadores NiRu/CaO(5)SiO₂ y Ni/CaO(5)SiO₂ (Anexo A.2, Figura A.1) se evidencia una pequeña disminución en la actividad cercana al 10%. Estas mismas pruebas permiten evaluar la vida útil, ya que las muestras se mantuvieron bajo condiciones de reacción por casi 20 h donde se observa que tanto la velocidad de formación de CO como la de CH₄ poseen gran estabilidad a todas las temperaturas de reacción estudiadas. La pequeña desactivación de dichos catalizadores puede ser atribuida a una sinterización de algunas partículas metálicas (aumento del tamaño medio de partícula), o una posible presencia de NiO correspondiente a una re-oxidación en condición de reacción que podría ser provocada por adición de cierta cantidad de calcio, como es sugerido por Paviotti [13]. Estudios previos [30] señalan que el calcio podría favorecer la interacción metal - soporte provocando una

disminución del grado de reducción del óxido de níquel. También, se ha sugerido un envenenamiento por deposición de carbono superficial como menciona Sterk y col. [4], que, debido a su gran estabilidad, se puede tener una adsorción irreversible, dejando los sitios activos inutilizables.

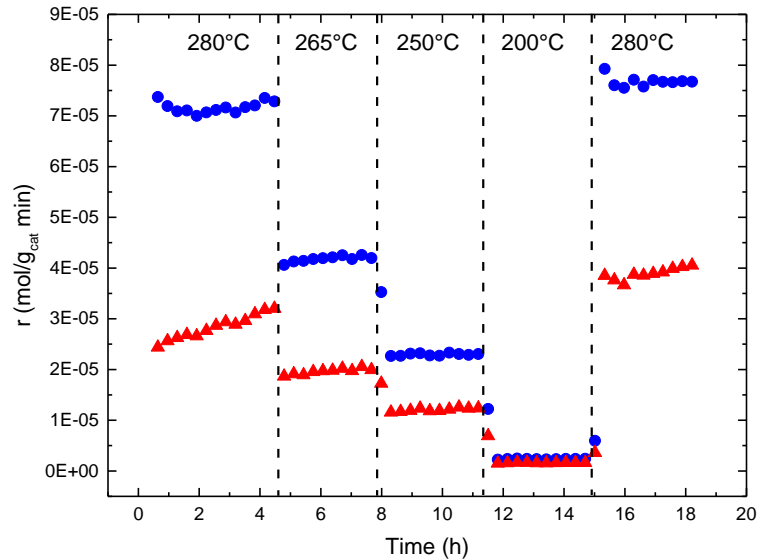


Figura 5.2: Velocidades de formación de CO (▲) y CH_4 (●) sobre catalizador NiRu/SiO_2 para la metanación de CO_2 a 10kPa CO_2 – 40kPa H_2 – balance N_2

5.2.2 Efecto del precursor y modificación del soporte en su actividad catalítica

En la Figura 5.3 se presenta la velocidad de formación de CH_4 en función de la carga de calcio en catalizadores Ni-Ru para las distintas temperaturas. Los resultados indican que el catalizador sin modificación en su soporte NiRu/SiO_2 mostró mayor actividad a todas las temperaturas estudiadas. La mayor actividad obtenida sobre este catalizador se debería al mayor tamaño de partícula que presentó, alcanzando un diámetro de cristal de 8,9 nm (tabla 5.1), y su mayor desempeño estaría asociado a la sensibilidad estructural que ha evidenciado la reacción de hidrogenación de CO_2 [4], [15], [28], [29]. En la sección 5.1 se evidenció que los catalizadores con SiO_2 modificado con calcio, presentarían tamaños de cristales de Ni más pequeños, menor a 3 nm, debido que no fueron observados mediante XRD, lo que estaría asociado a su límite de detección [17]. En este sentido, se tendría una mayor velocidad intrínseca de formación de CH_4 a mayor carga de calcio para soportes modificados.

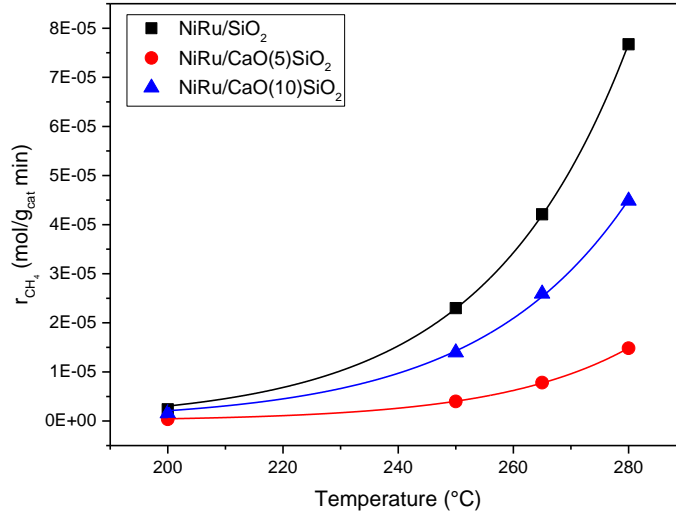


Figura 5.3: Efecto de la carga de calcio sobre los catalizadores Ni-Ru en la velocidad de reacción para la metanación de CO₂

En la Figura 5.4 se muestra el efecto del tamaño de las partículas de níquel sobre la velocidad normalizada por sitio activo de níquel (TOF) sobre los distintos catalizadores Ni-Ru. Ante la imposibilidad de medir el tamaño medio de nanopartículas de Ni en dos de los cuatro catalizadores en estudio, se consideró un rango de tamaño de partícula menor a 3 nm para los catalizadores donde el XRD no mostró peaks asociados al Ni, con un límite inferior de diámetro de partícula de Ni de 1 nm (100% de dispersión). A pesar de la incertidumbre de este valor, requerido para calcular los valores de TOF, la Figura 5.4 evidencia la existencia de sensibilidad estructural de la reacción sobre esta serie de catalizadores. Se obtiene una tendencia similar reportada por otros estudios en los cuales trabajan con níquel y otros metales para la hidrogenación de CO₂ hacia CH₄ [4], [15], [28], [31]. Se observa un crecimiento de la TOF con el aumento del tamaño de las partículas de níquel para nanopartículas por debajo de 10 nm. Esta tendencia se replica para las otras temperaturas estudiadas de 265, 250 y 200°C. (Anexo A.2, Figura A.2).

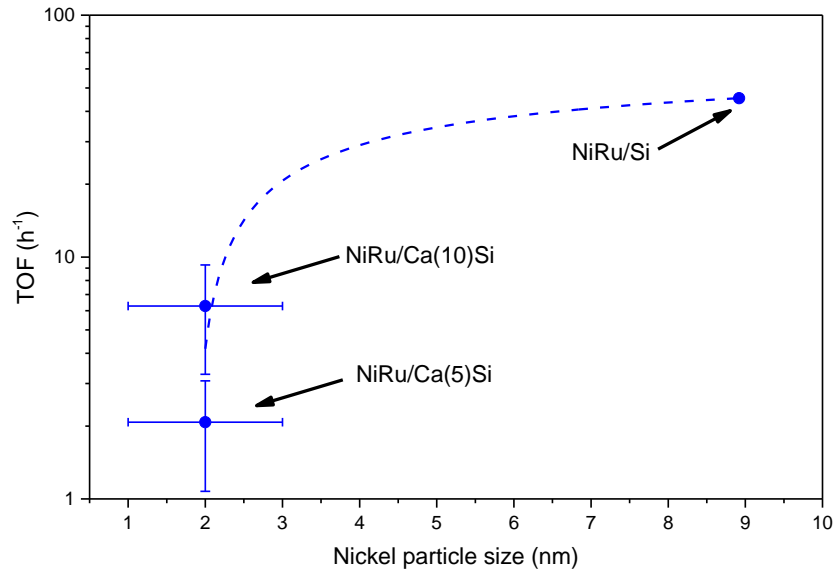


Figura 5.4: Relación de TOF de formación de CH₄ con respecto al tamaño de nanopartícula de níquel a 280°C y 10kPa CO₂ – 40kPa H₂

La Figura 5.5 muestra el efecto de la temperatura y de la modificación con calcio sobre la selectividad hacia metano. Puede observarse que al igual que la velocidad de formación, la adición de calcio causa una disminución en la selectividad a CH₄, lo que también podría tener relación con el cambio en el tamaño de nanopartículas de Ni en los catalizadores. Paviotti [13] menciona que existiría un efecto cooperativo entre el rutenio y el calcio que depende de la proporción de ambas especies en el catalizador, ya que en su estudio obtuvo mejores selectividades para una misma conversión de CO₂ al agregar cantidades de Ru y/o Ca a los catalizadores, lo que podría demostrar el aumento de la actividad con la mayor carga de calcio. Por otro lado, las mediciones cinéticas desarrolladas en nuestro trabajo indican que un aumento del contenido de Ca por sobre 5%p/p no provocaría diferencias significativas de selectividad (Figura 5.5). La superficie específica de los catalizadores modificados con CaO (100 m²/g) resultó significativamente menor a la del catalizador sin CaO (318 m²/g); sin embargo, la dispersión del Ni fue mayor sobre los soportes modificados. Además, considerando que la impregnación del Ni y el Ru se hicieron sobre los soportes ya preparados, y no simultáneamente con la incorporación del CaO, es lógico asumir que la incorporación del CaO al soporte no afectó la disponibilidad superficial de la fase activa, más aún cuando se observó un mayor dispersión del Ni sobre el soporte CaO-SiO₂.

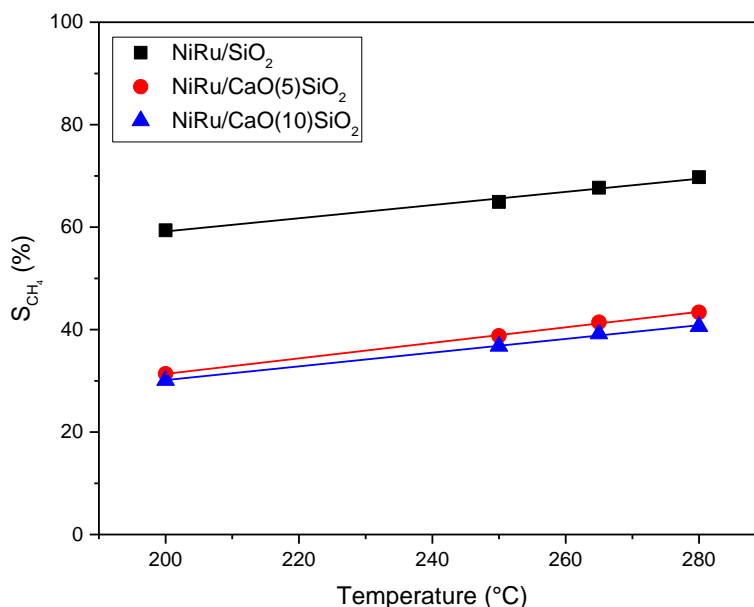


Figura 5.5: Efecto de la carga de calcio sobre los catalizadores Ni-Ru en la selectividad hacia metano para la reacción de metanación de CO₂

Por su parte, el efecto de la adición de rutenio en la velocidad de formación de CH₄ se observa en la Figura 5.6. Nuestros resultados indican un efecto negativo de la adición de Ru sobre la actividad, obteniendo mayores diferencias entre velocidades a mayor temperatura. Se sugiere la sensibilidad estructural como causa de este efecto negativo, asumiendo que el tamaño medio de partícula de Ni es menor para el catalizador NiRu/CaO(5)SiO₂ que en el catalizador Ni/CaO(5)SiO₂ (2,9 nm [13]), como indican los resultados XRD (Figura 5.1).

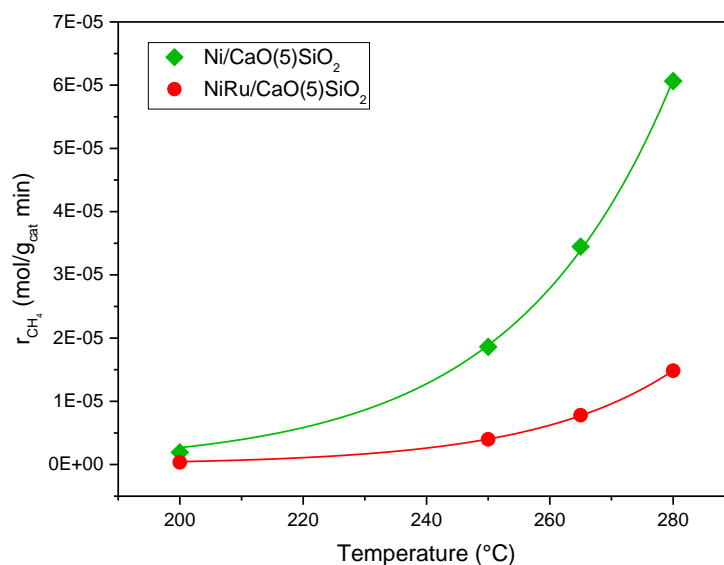


Figura 5.6: Efecto de la adición de rutenio sobre los catalizadores con soporte modificado en la velocidad de reacción para la metanación de CO₂

Sin embargo, el incremento de selectividad observado en la Figura 5.7 pueden estar influenciado mayormente por la adición del rutenio como promotor del Ni, debido a que como se menciona en diversos estudios [32], [33], la adición de Ru sobre catalizadores basados en Ni puede favorecer el rendimiento catalítico, aumentando la reducibilidad de Ni y mejorando la capacidad de adsorción de especies H_{ads} y la activación de CO_2 . Así, para $200^\circ C$ se obtuvo una selectividad a CH_4 del 31,4% para el catalizador $NiRu/CaO(5)SiO_2$, la cual es casi el doble comparado con la selectividad medida sobre $Ni/CaO(5)SiO_2$ (18,1%).

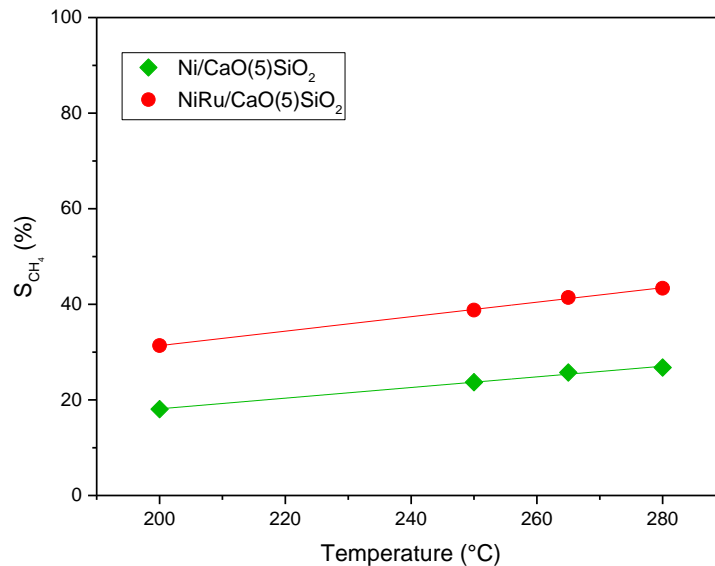


Figura 5.7: Efecto de la adición de rutenio sobre los catalizadores $Ni/CaO(5)SiO_2$ en la selectividad hacia metano para la reacción de metanación de CO_2

La Figura 5.8 muestra los gráficos tipo Arrhenius con respecto a la formación de CH_4 (Figura 5.8a) y CO (Figura 5.8b) sobre los distintos catalizadores basados en níquel. Se evidencia que el catalizador que presentó la menor actividad a la formación a CH_4 y CO , $NiRu/Ca(5)SiO_2$ mostró altos valores de E_{app} , lo que explica su menor actividad catalítica. Por otro lado, cuando se aumenta el contenido de calcio se evidencia un valor de energía de activación aparente para formar metano similar a la observada en el catalizador sin el promotor. Las diferencias en cuanto a energía de activación de los catalizadores se podrían explicar por posibles cambios en las coberturas de las especies intermediarias dentro de los mecanismos de reacción, debido a que la energía de activación aparente representa la energía de activación del paso cinéticamente relevante más el efecto de las entalpías de adsorción de los pasos equilibrados de la reacción y de las coberturas de las especies con relevancia cinética [34]. De esta manera, se esperaría que

modificando el soporte se beneficie la adsorción de especies carbonatos, bicarbonatos y/o formiatos debido a un aumento de la alcalinidad (o basicidad) [30], generando un aumento de la densidad superficial de sitios básicos fuertes [13]. Por su parte, las energías de activación aparentes para formar CO resultaron más parecidas sobre los 4 catalizadores estudiados, lo que indica que la promoción del catalizador con Ru y Ca afecta en mayor medida la formación de metano que del producto indeseado y, a su vez, sugiere la participación de sitios diferentes en la formación de ambos productos.

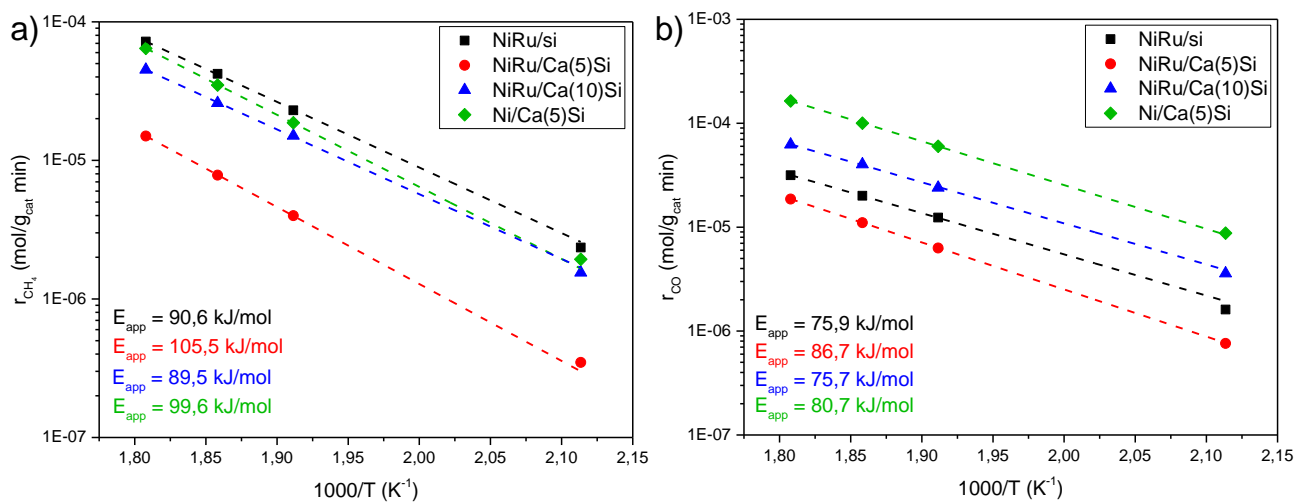


Figura 5.8: Gráfico tipo Arrhenius para a) formación de CH₄ b) formación de CO en metanación de CO₂ a 10kPa CO₂ – 40kPa H₂. (■)NiRu/SiO₂ (●)NiRu/CaO(5)SiO₂ (▲)NiRu/CaO(10)SiO₂ (◆)Ni/CaO(5)SiO₂

Los valores de energías de activación aparentes de CH₄ y de CO sobre los catalizadores se resumen en la Figura 5.9; estos valores son levemente superiores al promedio reportado en ciertos estudios [35]–[40]. Las menores energías asociadas a CH₄ se presentan para los catalizadores NiRu/SiO₂ y NiRu/CaO(10)SiO₂. La diferencia en los valores de E_{app} podría explicar las menores TOF_{CH₄} sobre los catalizadores NiRu que poseen modificación con calcio en su soporte (Figura 5.4) debido a cambios en la naturaleza de los catalizadores y/o sensibilidad estructural por partículas metálicas más pequeñas con menos capacidad de adsorción de especies activas que favorecen la metanación de CO₂.

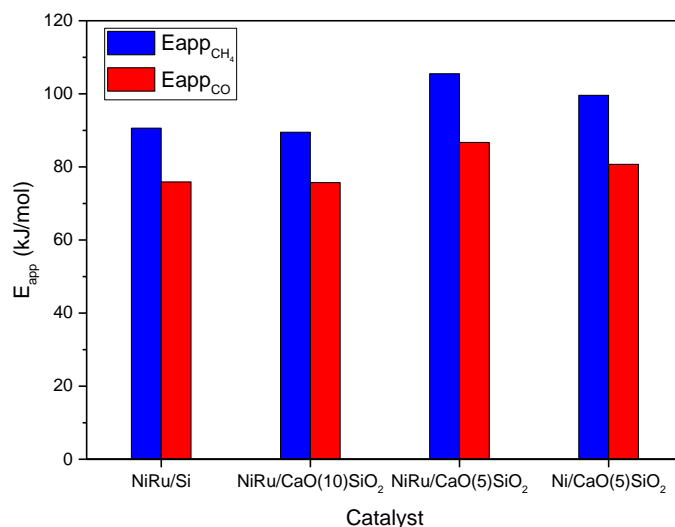


Figura 5.9: Energías aparentes para los catalizadores utilizados

5.3 Estudios de adsorción de CO₂ sobre los catalizadores

Con el fin de identificar las especies que participan en la reacción de metanación, se realizaron pruebas in situ FTIR. En primer lugar, con el fin de demostrar la posible disociación directa de CO₂, como se ha evidenciado en catalizadores de Ru [41], Rh [42], Pd[35], Ni, NiCo y Co [14] sobre soportes no reducibles, se alimentó CO₂ a 200°C sobre una superficie reducida del catalizador y luego limpiada de H₂. La Figura 5.10 muestra el efecto de la adsorción de CO₂ sobre Ni/CaO(5)SiO₂, donde se observa un crecimiento en la banda a 1621 cm⁻¹ atribuida a las especies bicarbonato (HCO_{3ads}) [43], [44], además de altas intensidades para 1494 y 1416 cm⁻¹ relacionadas a especies carbonatos [8], [43]–[46]. A continuación, se deja de alimentar CO₂, y se cambia por un flujo de He puro, con el fin de estudiar la estabilidad de estas especies adsorbidas. No se observa un decrecimiento significativo de los carbonatos, mostrando que esta especie queda adsorbida de manera estable en la superficie. Por otra parte, se evidenció que la especie bicarbonato desaparece al alimentar He, lo que indica que son inestables y se desorbe como CO₂, como se ha reportado sobre catalizadores de Ru/Al₂O₃ [47]. Además, durante la adsorción de CO₂ no se observa formación de especies carbonilos (CO_{ads}) (entre 2200 y 1850 cm⁻¹) [14], [45], por lo que no se evidencia una disociación directa de CO₂, si no que éste reaccionaría con hidroxilo (OH) del soporte para formar el bicarbonato [8] o se adsorbería directamente sobre el soporte formando las especies carbonatos.

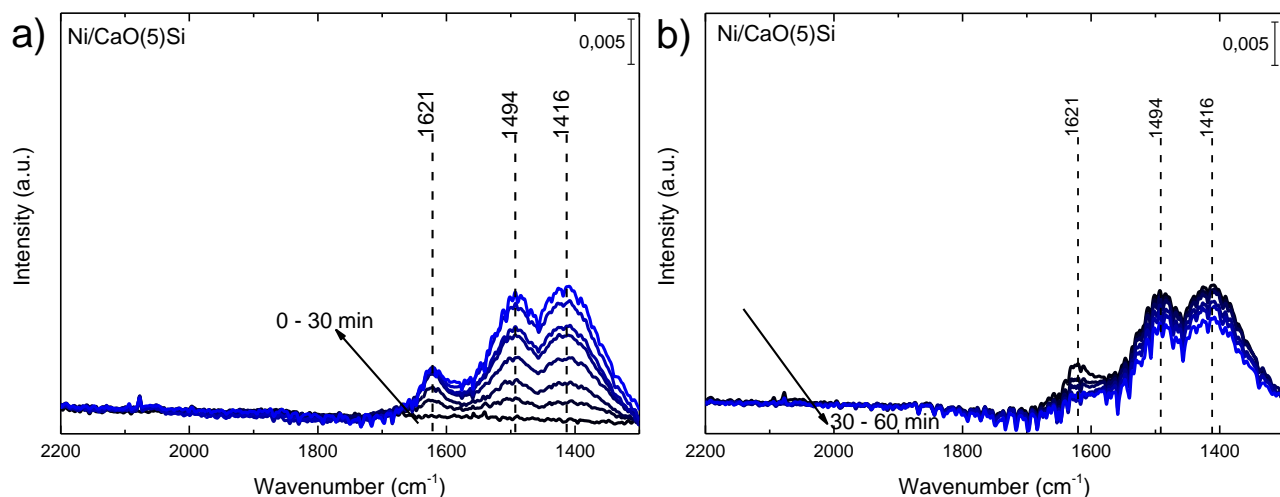


Figura 5.10: Espectro FTIR del catalizador Ni/CaO(5)SiO₂ al cambiar la alimentación de a) He a 10 kPa CO₂ – balance He b) 10 kPa CO₂ – balance He a He en condición de 200°C y 101kPa

El mismo ensayo sobre el catalizador NiRu/CaO(5)SiO₂ (Figura 5.11), indica comportamientos similares respecto al Ni/CaO(5)SiO₂, es decir, la inclusión del Ru no afectó significativamente. Se observa el crecimiento de las bandas de bicarbonato en 1621 cm⁻¹ y de carbonatos en 1495 y 1419 cm⁻¹ (Figura 5.11a), sin evidencia de especies CO_{ads}. Posterior al cambio de flujo de CO₂ a He (Figura 5.11b), se genera una disminución de las bandas, más leve para los carbonatos, hasta un punto donde estas especies quedan estables, pero las de bicarbonato casi desaparecen por completo.

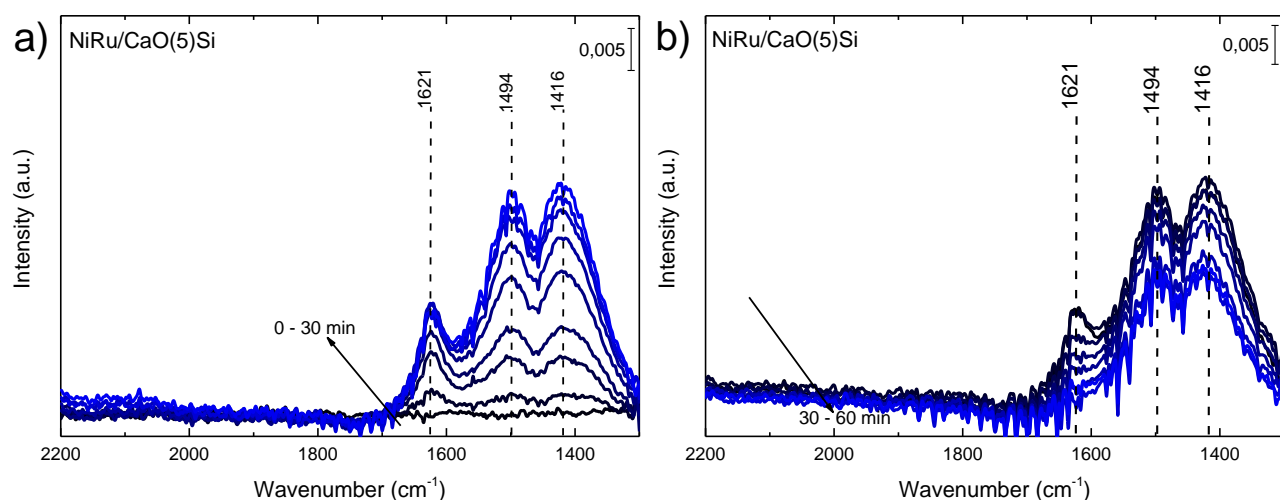


Figura 5.11: Espectro FTIR del catalizador NiRu/CaO(5)SiO₂ al cambiar la alimentación de a) He a 10 kPa CO₂ – balance He b) 10 kPa CO₂ – balance He a He en condición de 200°C y 101kPa

El efecto de aumentar el contenido de CaO en el catalizador se puede evaluar a través de la Figura 5.12, donde se muestra el espectro FTIR de la adsorción de CO₂ sobre el catalizador NiRu/CaO(10)SiO₂. Al igual que sobre los otros catalizadores que poseen calcio en su soporte, se presentan las mismas 3 bandas infrarrojas predominantes asociadas a especies bicarbonato (1621 cm⁻¹) y carbonato (1513 y 1390 cm⁻¹) en la superficie. Posterior al cambio de CO₂ por H₂ (Figura 5.12b) las especies comienzan a disminuir hasta quedar estables, observándose una mayor estabilidad de las especies carbonato en este catalizador, lo que podría estar asociado a un aumento en la basicidad del catalizador a partir de su mayor carga de calcio.

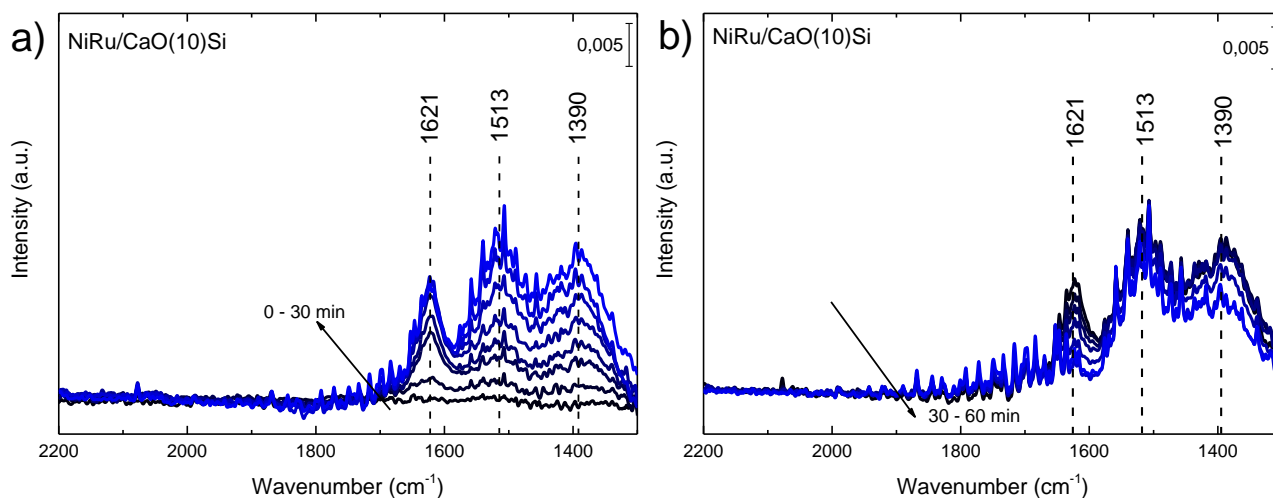


Figura 5.12: Espectro FTIR del catalizador NiRu/CaO(10)SiO₂ al cambiar la alimentación de a) He a 10 kPa CO₂ – balance He b) 10 kPa CO₂ – balance He a He en condición de 200°C y 101kPa

Por otro lado, la adsorción de CO₂ sobre el catalizador NiRu/SiO₂ (Figura 5.13) no muestra con claridad las bandas entre 2200 y 1300, asociadas a carbonilos, bicarbonatos, carbonatos y formiatos, lo que indicaría que este material tiene una menor capacidad de adsorción de CO₂ sobre el soporte, causada por la ausencia del calcio. Estos resultados confirman que la adición de calcio favorece la capacidad de quimisorción de CO₂ debido a un aumento en los sitios alcalinos del soporte [27], en coherencia con lo reportado por Liu y col. [33]. Una caracterización adicional que podría ser valiosa para entender el grado de modificación superficial del soporte sería la medición y comparación de los puntos de carga cero (PCZ) entre SiO₂, CaO y el soporte SiO₂-CaO.

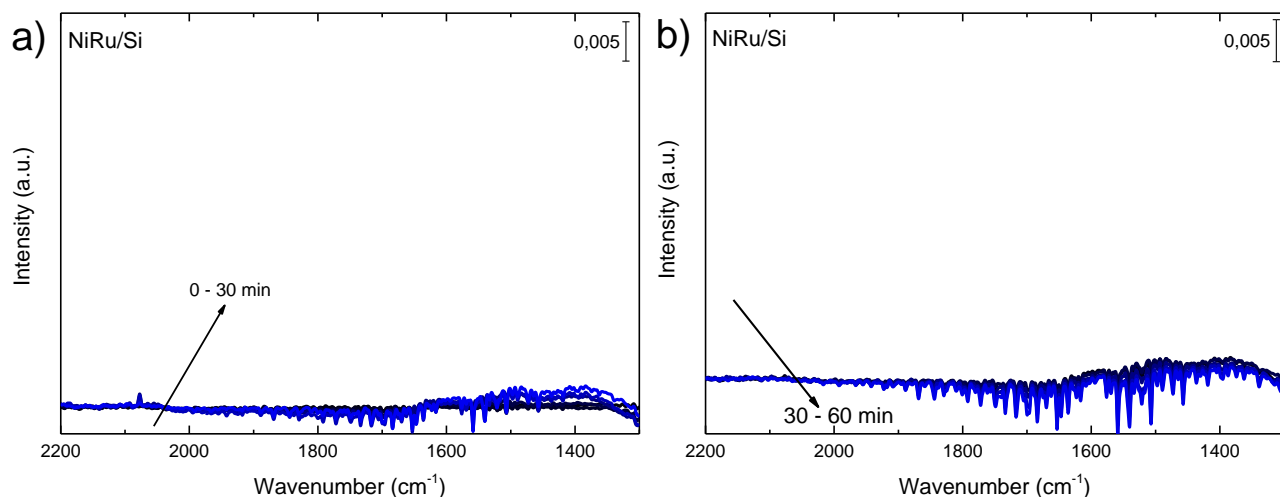


Figura 5.13: Espectro FTIR del catalizador NiRu/SiO₂ al cambiar la alimentación de a) He a 10 kPa CO₂ – balance He b) 10 kPa CO₂ – balance He a He en condición de 200°C y 101kPa

A partir de estos resultados in-situ FTIR correspondientes a la adsorción de CO₂ sobre los catalizadores en estudio, se pudo evaluar el efecto de la adición tanto de calcio al soporte como del rutenio a la fase activa. Con la adición de calcio se observó un cambio en las propiedades del soporte, favoreciendo la formación de especies carbonatadas debido a un aumento en la basicidad del material. Con respecto al rutenio, con la adición de este promotor no se observaron cambios significativos entre los espectros, lo cual concuerda con lo mencionado por Paviotti [13], quien señala que existe un aumento en la capacidad de adsorción disociativa sólo de H₂, por lo que no impacta en la adsorción de CO₂.

5.4 Estudios Operando FTIR

En la Figura 5.14 se observan los espectros infrarrojos para la metanación de CO₂ sobre el catalizador Ni/CaO(5)SiO₂. Inicialmente, al alimentar H₂ y CO₂ se comienzan a observar las mismas especies adsorbidas que se encontraron al alimentar sólo CO₂, (Figuras 5.10 a la 5.12), es decir, bicarbonatos, y carbonatos. A medida que transcurre la reacción existe la formación de una nueva banda en 1590 cm⁻¹ asociada a especies formiato en superficie [43], [44], [48], [49]. Al cambiar el flujo de alimentación H₂ – CO₂ – He por un flujo inerte de He (Figura 5.14b) se observa que las especies formiato muestran ser estables en la superficie junto con los carbonatos, a diferencia de lo observado en la Figura 5.10 para las especies bicarbonatos

durante la adsorción de CO₂. Tampoco en condiciones de reacción se observan las especies carbonilos entre 2200 y 1850 cm⁻¹.

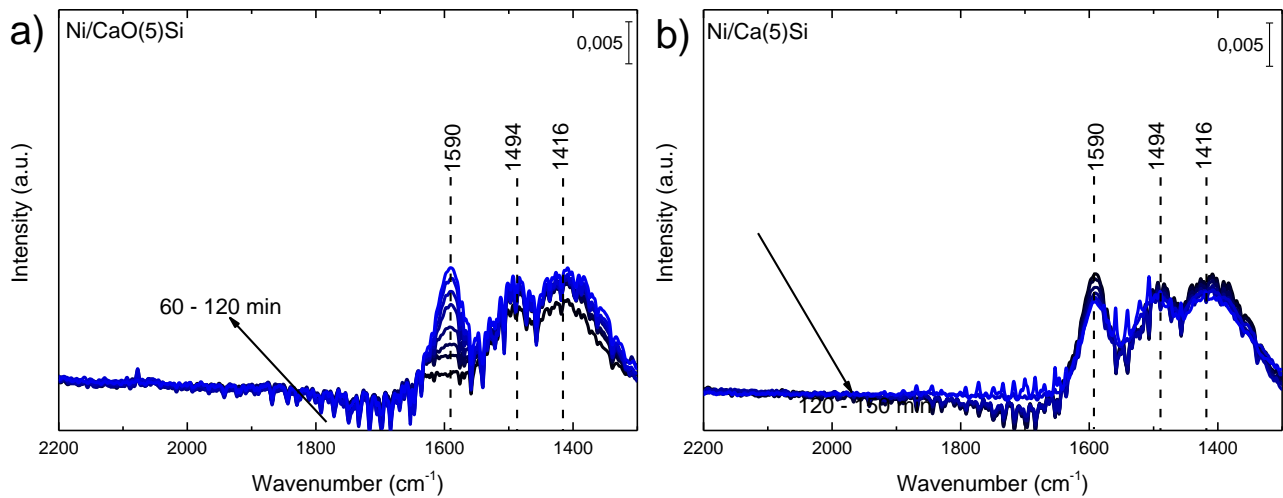


Figura 5.14: Espectro FTIR del catalizador Ni/CaO(5)SiO₂ al cambiar la alimentación de a) He a 10 kPa CO₂ – 40kPa H₂ – balance He b) 10 kPa CO₂ – 40kPa H₂ – balance He a He en condición de 200°C y 101kPa

Las Figuras 5.15a y 5.15b muestran las señales del espectrómetro de masa y la intensidad de las señales IR en función del tiempo, respectivamente, de los ensayos Operando FTIR sobre el catalizador Ni/CaO(5)SiO₂. Se evidencia el crecimiento de las señales relacionadas con CH_{4(g)}, CO_{2(g)} y CO(g) con la alimentación de los reactivos. Si bien se observa un aumento de la señal de CH₄ en el MS junto con la señal IR de la banda asociada al formiato, el crecimiento de ambas especies se presenta con distintas pendientes, donde se tiene una formación más lenta de formiatos respecto a la de CH₄, por lo que se sugiere la existencia de otro intermediario (no observado en IR) reactivo para formar CH₄.

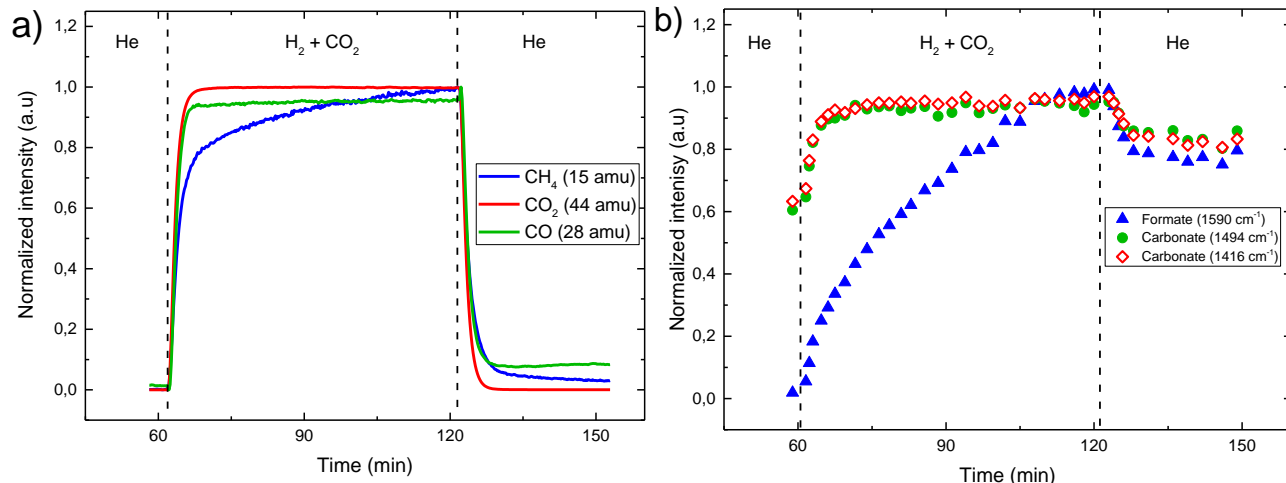


Figura 5.15: a) Señales normalizadas obtenidas por espectrómetro de masa a la salida de la celda infrarrojo b) Señales IR normalizadas para el catalizador Ni/CaO(5)SiO₂ en la condición de reacción de la Figura 5.14

Por otra parte, la Figura 5.16 muestra que la señal IR correspondiente a la especie bicarbonato (1621 cm^{-1}) observada al comienzo de alimentar los reactivos, comienza a desaparecer a medida que el formiato (1590 cm^{-1}) se forma. Considerando una superposición entre las bandas asociadas a formiatos y bicarbonatos, se realizó una deconvolución sobre los espectros FTIR (Figura 5.16). Se sugiere que existe un consumo de las especies bicarbonato a medida que avanza la reacción, evidenciando una posible desaparición total cuando las especies formiatos alcanzan su estado estacionario, Figura 5.16b, debido a una posible reacción de bicarbonatos con H_{ads} para la formación de especies formiato, como se ha propuesto antes sobre catalizadores de Ru/Al₂O₃ [47]. Este efecto se observó para todos los catalizadores que poseen modificación en su soporte (Anexo A.3, Figuras A.3 – A.4).

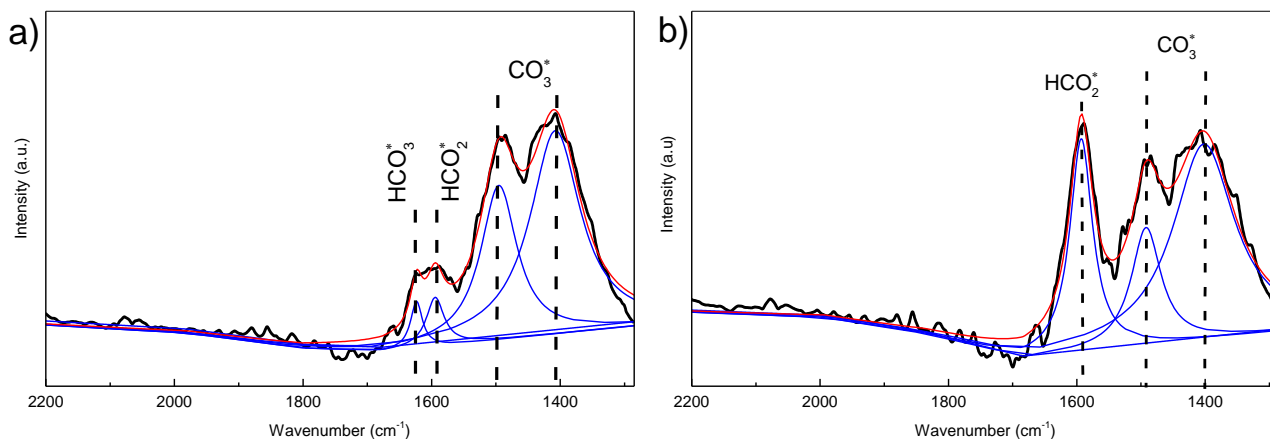


Figura 5.16: Deconvolución de espectros FTIR del catalizador Ni/CaO(5)SiO₂. a) Inicio de la hidrogenación de CO₂. b) Estado estacionario de la reacción de hidrogenación de CO₂

Similar comportamiento se observó para los espectros FTIR sobre NiRu/CaO(5)SiO₂, Figura 5.17, con el mismo crecimiento de la banda en 1598 cm⁻¹ relacionada con especies formiato, Figura 5.17a, a medida que avanza el tiempo en condiciones de reacción. La banda relacionada a bicarbonatos en 1621 cm⁻¹ crece hasta el punto donde toma protagonismo el crecimiento de la banda en 1598 cm⁻¹ asociada a formiatos. Con el cambio de condición de reacción de metanación a flujo inerte, Figura 5.17b, siguen observándose especies formiato y carbonato sobre la superficie, aunque se observan mayores disminuciones de las intensidades de las bandas con respecto al catalizador sin rutenio, lo que se atribuye a una mayor reactividad de estas especies con la incorporación del Ru.

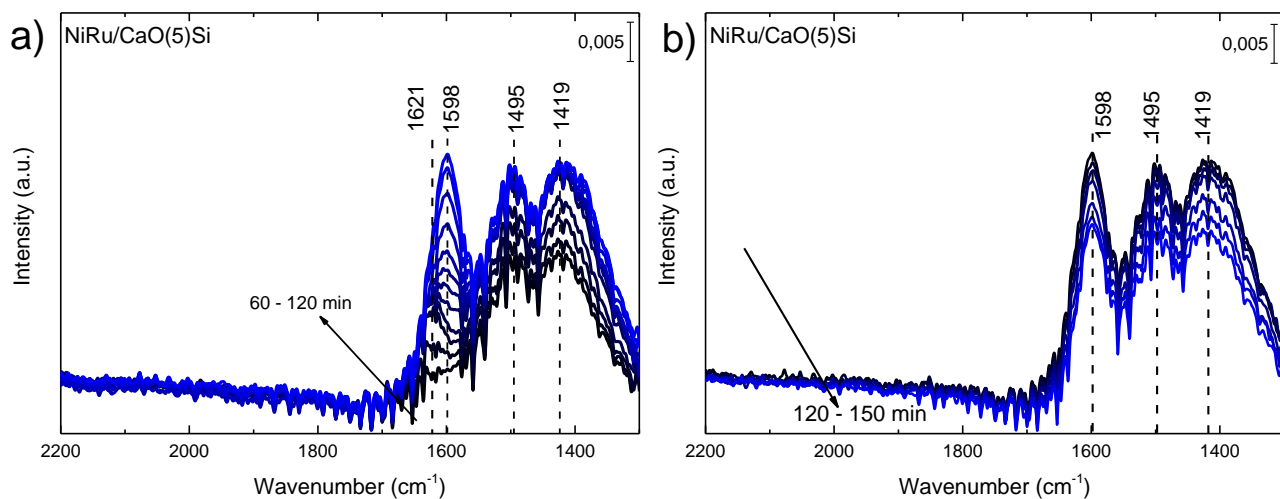


Figura 5.17: Espectro FTIR del catalizador NiRu/CaO(5)SiO₂ al cambiar la alimentación de a) He a 10 kPa CO₂ - 40kPa H₂ - balance He b) 10 kPa CO₂ - 40kPa H₂ - balance He a He en condición de 200°C y 101kPa

La Figura 5.18 muestra una tendencia similar entre los crecimientos de la señal MS de CH₄ respecto a la señal IR de formiato lo que sugiere que la promoción con Ru no provoca un cambio significativo en el comportamiento observado sobre el catalizador Ni/CaO(5)SiO₂. Por su parte, respecto a la formación de CO_(g), se observa una disminución de la señal normalizada del MS respecto al catalizador sin Ru, lo que podría estar asociado a una mayor selectividad a CH₄ sobre el catalizador con Ru, como consecuencia de una mayor cantidad de H_{ads}, favoreciendo la hidrogenación hacia CH₄ gracias al efecto promotor del rutenio. Notar que existe un desplazamiento de la banda de formiatos hacia longitudes de onda mayores en el catalizador con Ru (1598 cm⁻¹) con respecto al catalizador Ni/CaO(5)SiO₂ (1590 cm⁻¹), lo que ha sido atribuido por Vogt y col.[49] a un desplazamiento batocrómico en la frecuencia vibracional de los intermediarios debido a cambios en la reducibilidad de los soportes.

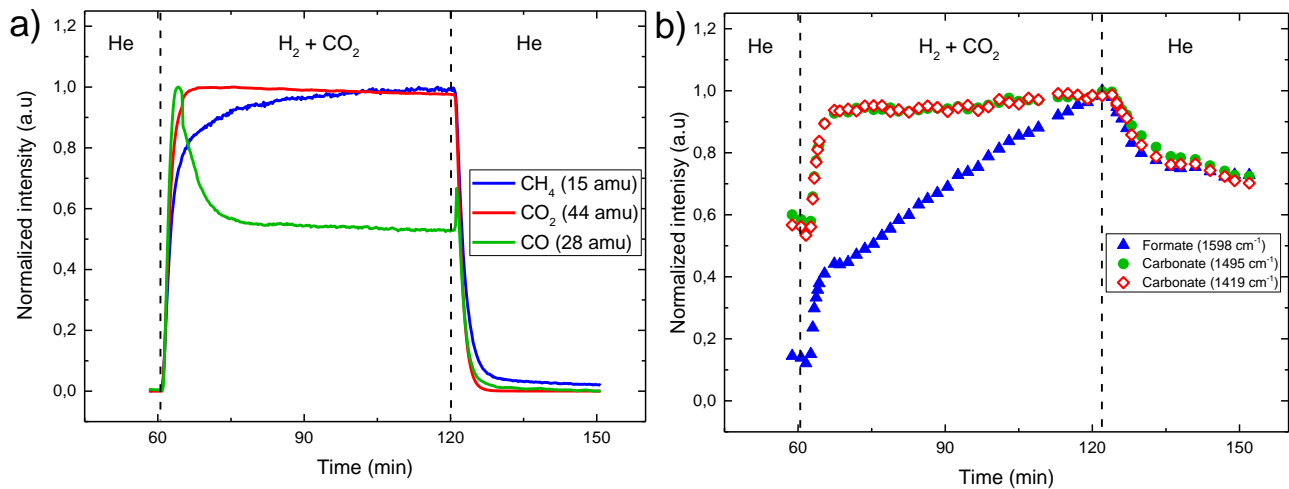


Figura 5.18: a) Señales normalizadas obtenidas por espectrómetro de masa a la salida de la celda infrarrojo b) Señales IR normalizadas para el catalizador NiRu/CaO(5)SiO₂ en la condición de reacción de la Figura 5.17

Se observan en la Figura 5.19 los espectros FTIR de la metanación de CO₂ sobre NiRu/CaO(10)SiO₂ donde se exhibe el mismo comportamiento evidenciado en los catalizadores con calcio, mostrando un crecimiento de la banda asociada al formiato a medida que la banda de bicarbonatos se consume. Comparando con el catalizador NiRu/CaO(5)SiO₂, se tienen pequeños cambios en los números de onda de especies carbonato, indicando desplazamientos en las vibraciones.

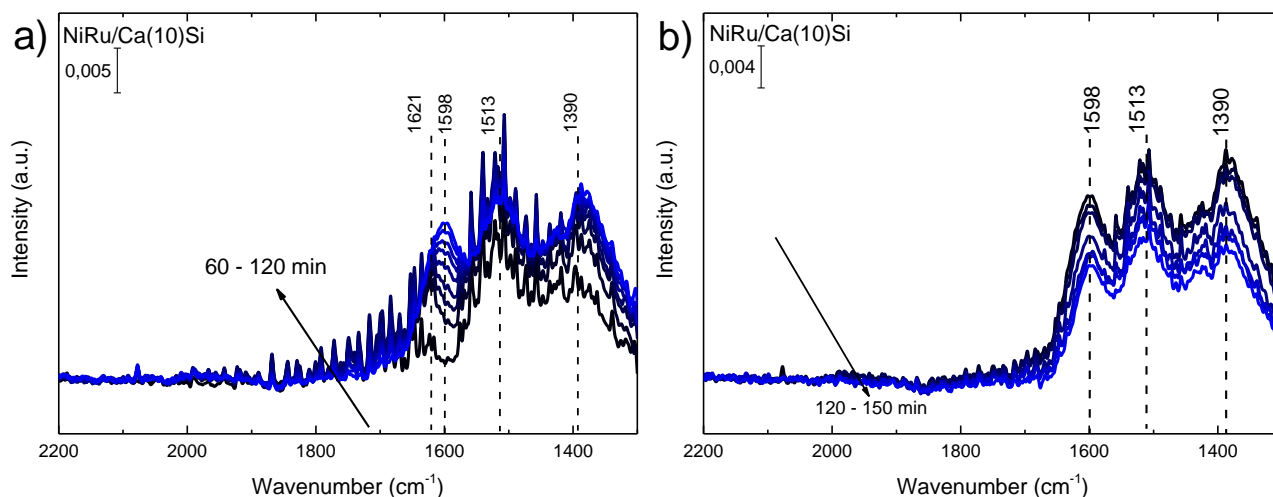


Figura 5.19: Espectro FTIR del catalizador NiRu/CaO(10)SiO₂ al cambiar la alimentación de a) He a 10 kPa CO₂ – 40kPa H₂ – balance He b) 10 kPa CO₂ – 40kPa H₂ – balance He a He en condición de 200°C y 101kPa

Análogamente, la Figura 5.20 mantiene las tendencias observadas por los catalizadores que poseen modificación con calcio. Sin embargo, el efecto del contenido de calcio se puede observar a través de la razón de intensidades de las bandas de formiato (1598 cm⁻¹)/carbonato (~1400cm⁻¹), representada en la Figura 5.21. Se observa que esta razón disminuye con el aumento de la carga de calcio en el soporte. Así, los catalizadores con carga de 5 %p/p de calcio poseen relaciones superiores a 1, mientras que el catalizador NiRu/CaO(10)SiO₂ muestra una razón menor a la unidad con señales de carbonato mayores a las de formiato para todo el tiempo en el que ocurre la metanación, tanto para los carbonato de mayor número de onda como para los de menores; este efecto se atribuye a un aumento en la alcalinidad del soporte a mayor contenido de CaO, generando mayor adsorción de carbonatos sobre el soporte.

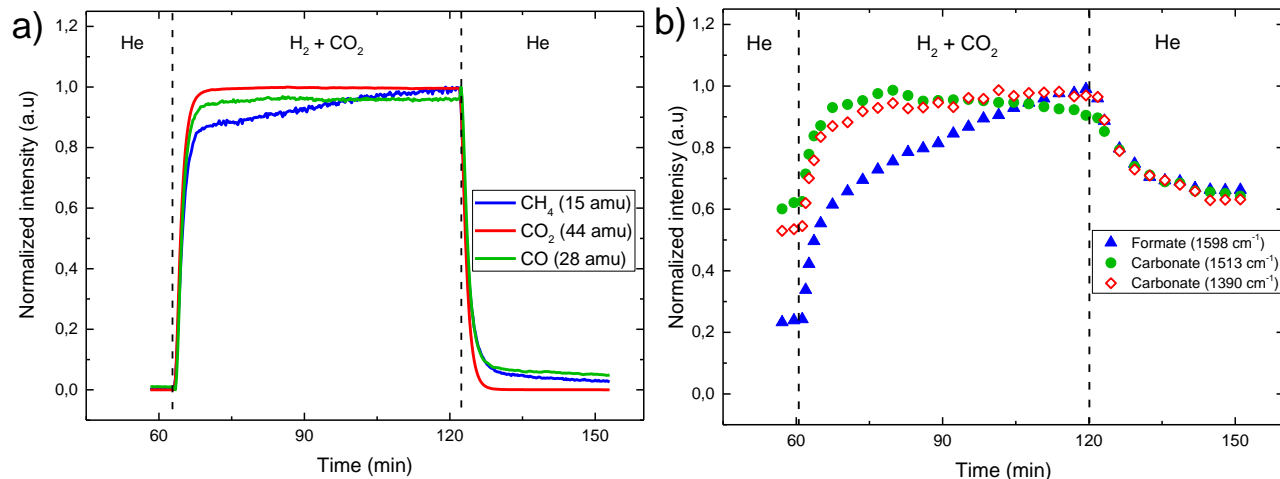


Figura 5.20: a) Señales normalizadas obtenidas por espectrómetro de masa a la salida de la celda infrarrojo b) Señales IR normalizadas para el catalizador NiRu/CaO(10)SiO₂ en condición de reacción a 200°C

Respecto a la formación de CO_(g), se sugiere que esta podría producirse por una disociación de CO₂ asistida por hidrógeno, ya que los carbonilos no son observables en el espectro FTIR, posiblemente por las bajas concentraciones de CO_{ads} débiles, o quizás también influya en ello una alta opacidad de las muestras [18].

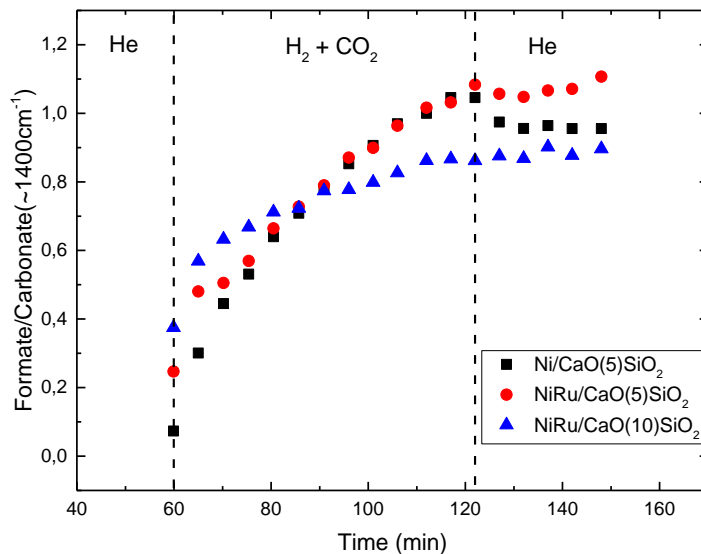


Figura 5.21: Relación formiato (1598 cm⁻¹) / carbonato (~1400 cm⁻¹) sobre catalizadores con soporte modificado

Por otra parte, los ensayos Operando FTIR sobre el catalizador sin calcio, NiRu/SiO₂ (Figuras 5.22 y 5.23), a pesar de las bajas intensidades de las señales en el espectro FTIR,

muestran bandas en 2010, 1901 y 1815 cm^{-1} (Figura 5.22a) que pueden asociarse con especies CO_{ads} lineal, bridge y multienlace, respectivamente [14]. Se observa también la presencia y estabilidad de la banda a 1590 cm^{-1} relacionada con especies formiato. No se identifican notoriamente especies carbonatos, sin embargo, no se descarta su presencia. En comparación a los otros catalizadores estudiados con CaO en el soporte, este catalizador demostró ser el catalizador más activo, lo que podría relacionarse con la presencia de las especies carbonilo, observables a pesar de sus bajas intensidades. La aparición de estas especies carbonilos coincide con los mayores tamaños de partícula presentes en este catalizador, lo que favorece la actividad catalítica (sensibilidad estructural mencionada anteriormente), causado por un aumento en la quimisorción de especies tanto CO_2 como H_2 , y una mejor interacción entre el catalizador y los carbonilos, haciéndose más estables para su hidrogenación hacia CH_4 [28].

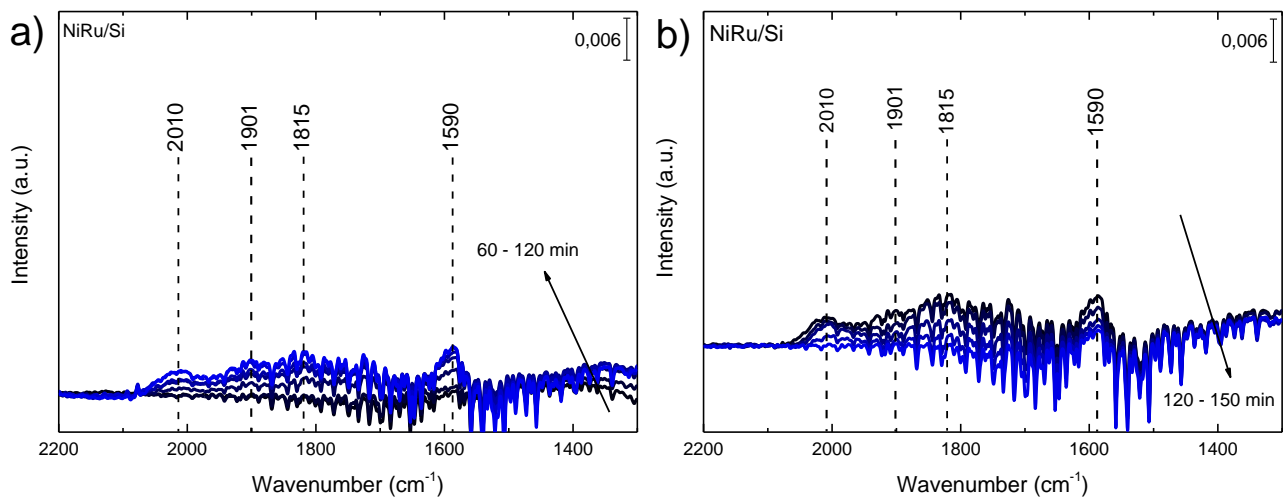


Figura 5.22: Espectro FTIR del catalizador NiRu/SiO₂ al cambiar la alimentación de a) He a 10 kPa CO₂ – 40kPa H₂ – balance He b) 10 kPa CO₂ – 40kPa H₂ – balance He a He en condición de 200°C y 101kPa

La Figura 5.23 muestra tendencias similares entre los crecimientos de la señal de CH_4 en el MS y las señales IR de las especies adsorbidas. Se sugiere un mecanismo de reacción que contenga formiato, similar a lo reportado por Wang y col. [47] sobre Ru/Al₂O₃, donde la formación de carbonilos es por disociación asistida con H_{ads} , a partir de la hidrogenación de especies formiato y posterior hidrogenación de esos carbonilos para romper el enlace C–O y finalmente producir CH_4 .

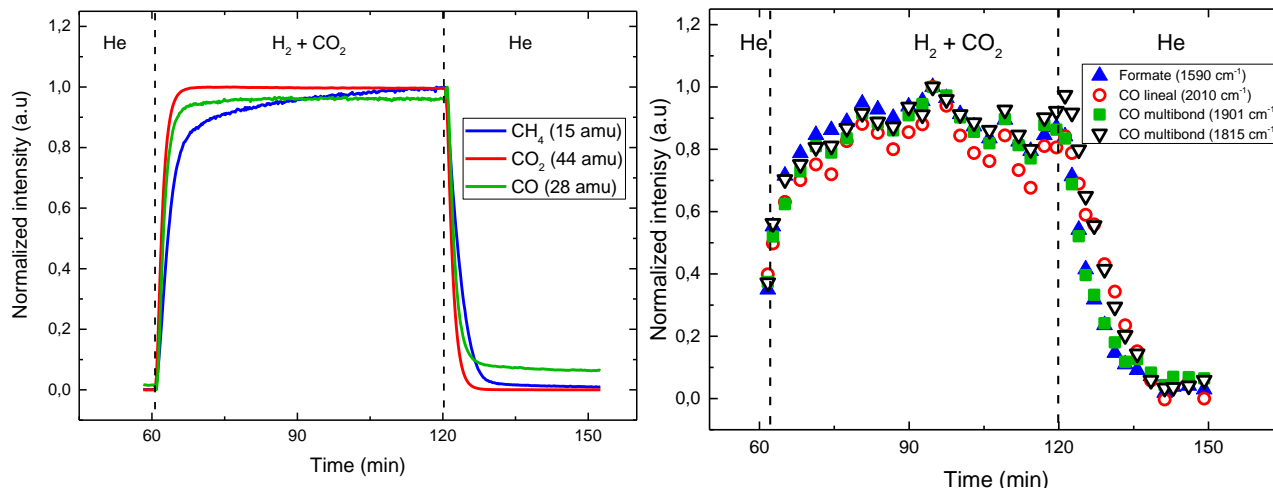


Figura 5.23: a) Señales normalizadas obtenidas por espectrómetro de masa a la salida de la celda infrarrojo b) Señales IR normalizadas para el catalizador NiRu/SiO₂ en condición de reacción a 200°C

Los resultados de ensayos Operando-FTIR indican que la promoción con Ru no generó cambios significativos en el desempeño de los catalizadores soportados sobre CaO–SiO₂. Sin embargo, la adición del calcio al soporte sí parece generar un marcado cambio en la naturaleza del soporte aumentando su alcalinidad y favoreciendo la formación de especies carbonato con alta estabilidad en la superficie (Figura 5.17-18). Además, con la adición de calcio, se generó una disminución en el tamaño de partícula, provocando un efecto catalítico como consecuencia de la sensibilidad estructural de la reacción, por lo que se obtuvo menores concentraciones de carbonilos, al punto de no ser observables sobre los catalizadores con CaO, junto con un menor rendimiento catalítico de estos catalizadores respecto al catalizador NiRu/SiO₂.

Con el fin de corroborar el mecanismo de asistencia de hidrógeno y con ello la relación entre la concentración superficial de especies activas y la presión parcial de H₂, se desarrollaron ensayos Operando-FTIR a distintas presiones parciales de hidrógeno, manteniendo constante la presión de CO₂ y la temperatura. La Figura 5.24 muestra el efecto de la presión parcial de H₂ sobre las bandas observadas sobre todos los catalizadores en estudio en la región entre 2200 y 1300 cm⁻¹. De esta manera, se tienen 3 espectros infrarrojos para cada catalizador en estado estacionario en condiciones de reacción. Se observan picos en números de onda entre 1598 y 1590 cm⁻¹ asociados a formiato (HCOO_{ads}) [43], [44], [48], [49], esta diferencia en números se aprecia debido al promotor de Ru, lo que genera un desplazamiento hacia números de ondas

mayores asociados a relacionados con cambios electrónicos [49], que estarían asociados a una diferencia en la fuerza de enlace de la especie formiato. Por otro lado, las bandas observadas a 1513, 1495, 1494, 1416 y 1390 cm^{-1} , están relacionados a especies carbonatos ($\text{CO}_{3\text{ads}}$). [8], [43]–[47], [50]. Los desplazamientos en los números de onda (ej. 1495 a 1513 cm^{-1} y 1416 a 1390 cm^{-1}) se atribuyen al efecto de la carga de calcio; se ha reportado que una mayor carga de calcio genera cambios en las fuerza de enlaces de los carbonatos debido a un aumento en la basicidad sobre la superficie, desplazando las bandas en asociadas a $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ [50].

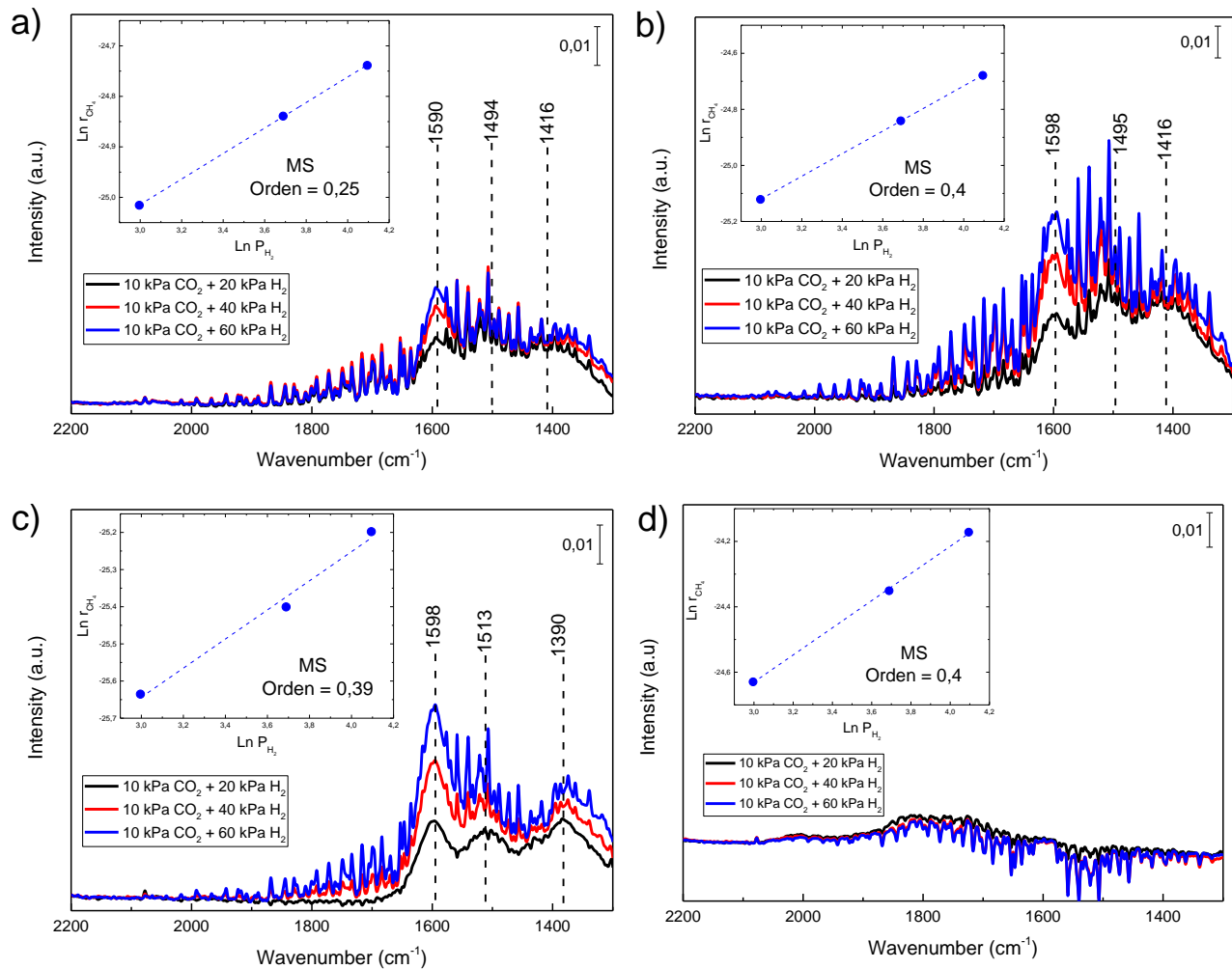


Figura 5.24: Efecto de la presión parcial de H_2 sobre las bandas de infrarrojo entre 2200 y 1300 cm^{-1} para un flujo de alimentación constante de 50 mL/min y 200°C. a) Ni/CaO(5)SiO₂ b) NiRu/CaO(5)SiO₂ c) NiRu/CaO(10)SiO₂ d) NiRu/SiO₂

Se observan tendencias similares respecto al crecimiento de las bandas, particularmente de los formiatos (1590 y 1598 cm^{-1}) con el aumento de P_{H_2} . El catalizador NiRu/SiO₂ no mostró

cambios observables en su espectro infrarrojo (Figura 5.24d) lo que puede estar asociado a bajas concentraciones de las especies y problemas de opacidad que afectan la resolución de las técnicas de transmisión infrarroja, debido a que los materiales utilizados absorben gran parte del haz infrarrojo [18]. Además, se evidencia que los cambios en la presión parcial de H_2 no genera variaciones en los números de onda a los cuales se observan las especies adsorbidas. Los cambios de presión parcial de H_2 se ven reflejados en el crecimiento de las bandas de formiato a medida que se aumenta la presión parcial de H_2 , debido a una mayor hidrogenación de las especies, transformando por ejemplo especies carbonatos en formiatos, pasando por bicarbonatos.

A partir de los cambios en la presión parcial de H_2 , se hizo un seguimiento de las señales IR y MS como se observa en la Figura 5.25 para el caso del catalizador $NiRu/CaO(10)SiO_2$. Los órdenes aparente de reacción con respecto a H_2 para la formación de CH_4 en estado estacionario, se presentan insertados en la Figura 5.24 y se resumen en la Tabla 5.2. Estos valores muestran ser similares entre cada uno de los catalizadores, cercanos a 0.4, mientras que el catalizador sin rutenio mostró un orden cercano a 0.25, lo que podría ser explicado por una mayor cobertura de alguna especie hidrogenada con relevancia cinética, la similitud entre sus valores, junto a los valores obtenidos de energías de activación sugiere que la formación de metano ocurre a través del mismo mecanismo de disociación asistida por H_2 , en todos los catalizadores estudiados, posiblemente por vía formiato que posteriormente formaría especies carbonilo hacia la producción de CH_4 y $CO_{(g)}$ dependiendo de la fuerza de interacción de estas especies con la superficie.

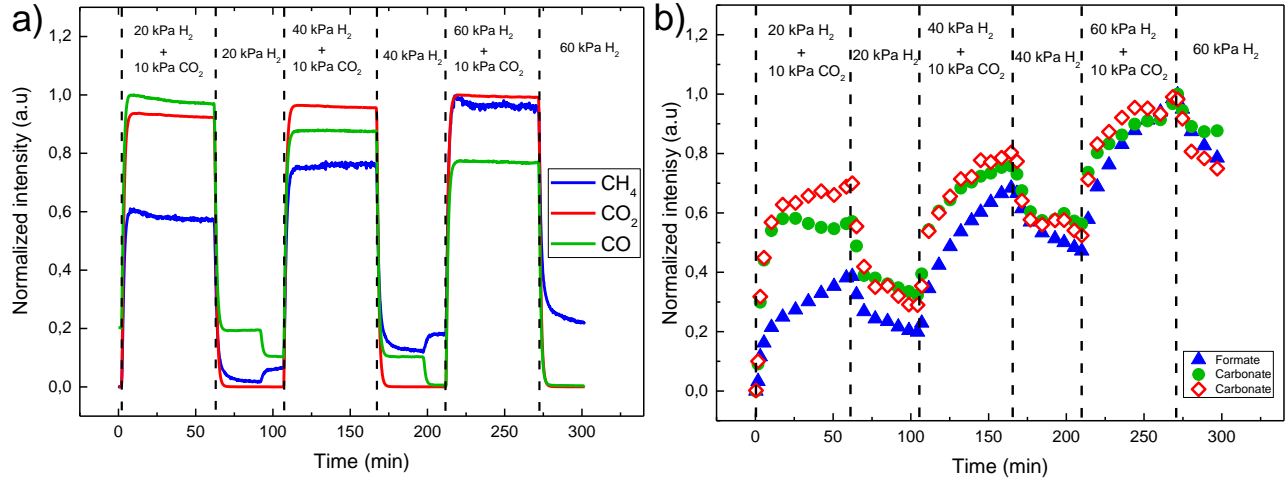


Figura 5.25: a) Señales MS b) Señales IR a partir de cambios en la presión parcial de H₂ para la metanación de CO₂ sobre NiRu/CaO(10)SiO₂ a 200°C

Además, se midió la velocidad de decaimiento de la intensidad de la señal IR para las especies superficiales de formiato en función del tiempo cuando se removió el CO₂ de la fase gas en la alimentación a partir del ajuste del cambio de intensidad de la especie en función del tiempo, asumiendo orden de reacción igual a 1 (paso elemental), es posible obtener las constantes de reactividad para los formiatos:

$$\frac{dC_i}{dt} = -kC_i \quad (4)$$

$$\ln(C_i) = -kt + \ln(C_{0i}) \quad (5)$$

Donde C_i para este trabajo representa la intensidad del formiato a partir de la medición de infrarrojo.

Se observan dos tendencias sobre el catalizador NiRu/CaO(10)SiO₂ (Figura 5.26), inicialmente un descenso rápido, seguido de un lento decrecimiento de la señal, lo que sugiere la existencia de dos tipos de formiatos con reactividades diferentes. Este comportamiento ha sido reportado por Wang y col [47] donde se menciona que unos formiatos estarían presentes cerca de las partículas de Ni y/o Ru (interfaz metal – soporte) los cuales aportan hacia la metanación, y el resto se encuentran alejados de las partículas metálicas, reaccionando lentamente debido a la alta demanda energética que se requiere para migrar hacia el soporte volviéndose irrelevantes para la reacción.

Además, el seguimiento de las señales MS permitió estimar la pendiente del decaimiento en la formación de CH_4 al dejar de alimentar CO_2 , para comparar con la pendiente del consumo de formiato a través de infrarrojo, al hacer el cambio de flujos de alimentación. Estos resultados, junto a los órdenes aparentes de la velocidad de formación de metano con respecto a P_{H_2} , se presentan en la Tabla 5.2. Para el catalizador NiRu/SiO_2 se observan constantes similares entre la de formación de metano (MS) y consumo de formiato (IR), sin embargo, las señales infrarrojas obtenidas sobre este catalizador (Anexo A4, Figura A8) son tan bajas que es probable una influencia a través del ruido generado en las señales. Por otra parte, para los otros 3 catalizadores donde se observan mayor valores para las señales de formiato en infrarrojo, se tienen diferencias de un orden de magnitud entre las constantes de formiato y de metano, sugiriendo que estas especies no forman parte de una etapa limitante de velocidad, y una posible hidrogenación de carbonilo como limitante a pesar de no ser observados en los espectros IR por una baja concentración de estos junto a una alta opacidad de las muestras, o debido a un volumen muerto de la celda de reacción alto, que genere un decaimiento inicial inferior causado por CO_2 remanente difícil de eliminar.

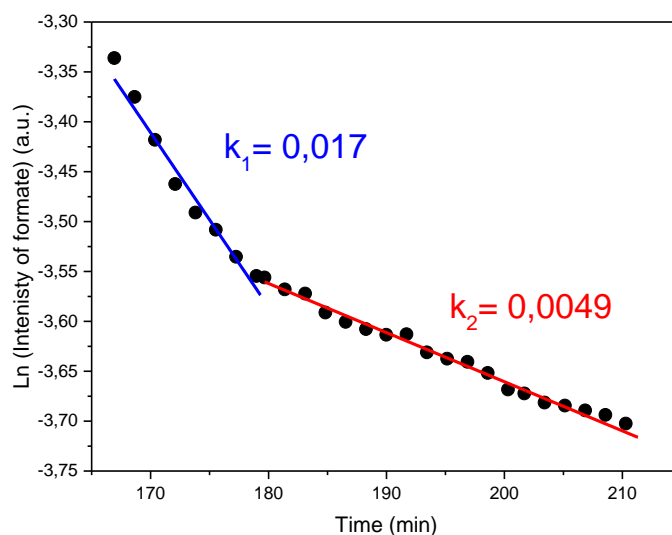


Figura 5.26: Variación del logaritmo de la intensidad de la banda de formiato (1598 cm^{-1}) en función del tiempo al remover el CO_2 de la alimentación $10 \text{ kPa CO}_2 + 40 \text{ kPa H}_2$ a 200°C para el catalizador $\text{NiRu}/\text{CaO}(10)\text{SiO}_2$

Tabla 5.2: Órdenes aparentes de reacción de metanación de CO₂ con respecto a H₂, y constantes de velocidad de consumo formiatos y formación de CH₄ sobre los catalizadores estudiados a 200°C

		Catalizador			
		NiRu/SiO ₂	NiRu/CaO(5)SiO ₂	NiRu/CaO(10)SiO ₂	Ni/CaO(5)SiO ₂
MS	n_{H_2}	0,42	0,40	0,39	0,25
	k formación CH ₄ 20 kPa P _{H2}	0,18	0,27	0,38	0,32
	k formación CH ₄ 40 kPa P _{H2}	0,18	0,23	0,29	0,26
	k formación CH ₄ 60 kPa P _{H2}	0,17	0,18	0,26	0,24
IR	k ₁ consumo HCOO _{ads} 20 kPa P _{H2}	0,20	0,027	0,052	-
	k ₁ consumo HCOO _{ads} 40 kPa P _{H2}	0,21	0,022	0,017	0,021
	k ₁ consumo HCOO _{ads} 60 kPa P _{H2}	0,19	0,017	0,015	0,019
	k ₂ consumo HCOO _{ads} 20 kPa P _{H2}	-	0,011	0,0069	-
	k ₂ consumo HCOO _{ads} 40 kPa P _{H2}	-	0,0070	0,0049	0,0073
	k ₂ consumo HCOO _{ads} 60 kPa P _{H2}	-	0,0092	0,0063	0,0067

6 Conclusiones

A través de análisis cinético y espectroscopia infrarroja de transmisión, se estudió el efecto de la promoción de la fase activa de Ni con Ru y la modificación del soporte de SiO₂ con CaO sobre el desempeño catalítico para la metanación de CO₂. Mediante la caracterización XRD se demostró que la adición de calcio promueve la disminución del tamaño medio de partícula de Ni soportado en todos los catalizadores, la que sería causada por una mejora en la interacción metal – soporte, demostrando que la incorporación de óxidos de metales alcalinotérreos puede impedir la sinterización de los cristales de Ni.

El estudio cinético sobre catalizadores de Ni soportado en SiO₂ (sintetizado a partir de cáscara de arroz) y promovidos con Ru y CaO, evidenció que el catalizador NiRu/SiO₂ fue el de mayor actividad y selectividad para la formación de CH₄, por sobre los catalizadores con presencia de CaO; esto podría estar asociado a efectos de sensibilidad estructural que posee la reacción de hidrogenación de CO₂, ya que este catalizador resultó el de mayor tamaño medio de nanopartículas de Ni. Por otro lado, mediante análisis in-situ y Operando-FTIR se observó que la modificación del soporte con calcio afecta las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, aumentando la alcalinidad de estos, permitiendo una mayor adsorción de especies carbonatos, bicarbonatos y formiatos.

Los ensayos de actividad demuestran que la promoción con Ru genera una disminución en la velocidad de formación de metano. Sin embargo, se observa un incremento en la selectividad hacia metano sobre catalizador NiRu/Ca(5)SiO₂, en comparación con el catalizador sin Ru, lo cual estaría asociado a un aumento de sitios metálicos reactivos, favoreciendo la adsorción disociativa de H₂.

Mediante análisis in situ-FTIR se descartó la disociación directa de CO₂, ya que en ninguno de los catalizadores se evidenció especies carbonilos al realizar adsorción de CO₂ en ausencia de H₂. Por otro lado, a partir del estudio Operando-FTIR bajo condición de reacción se observaron especies formiatos y carbonatos. Además, mediante la variación de las presiones parciales de H₂ se demostró la participación del H₂ en la etapa limitante de velocidad. Los órdenes aparentes de reacción y energías de activación aparentes similares sugieren que los

catalizadores siguen la misma vía de formación de CH_4 , a través de una ruta de disociación de CO_2 asistida por hidrógeno, probablemente con formiatos como intermediario claves. Se observaron dos tipos de especies formiatos, diferenciados por la distancia entre las nanopartículas metálicas y la especie, donde los formiatos más cercanos pueden ser los relevantes para la metanación de CO_2 a partir de su transformación a carbonilos, y los más lejanos se vuelven irrelevantes para la reacción.

Referencias

- [1] D. J. Wuebbles *et al.*, “Ch. 1: Our Globally Changing Climate. Climate Science Special Report: Fourth National Climate Assessment, Volume I,” Washington, DC, 2017. doi: 10.7930/J08S4N35.
- [2] K. Hayhoe *et al.*, “Ch. 4: Climate Models, Scenarios, and Projections. Climate Science Special Report: Fourth National Climate Assessment, Volume I,” Washington, DC, 2017. doi: 10.7930/J0WH2N54.
- [3] K. Ghaib and F. Z. Ben-Fares, “Power-to-Methane: A state-of-the-art review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81. Elsevier Ltd, pp. 433–446, 2018. doi: 10.1016/j.rser.2017.08.004.
- [4] E. B. Sterk *et al.*, “Structure Sensitivity of CO₂ Conversion over Nickel Metal Nanoparticles Explained by Micro-Kinetics Simulations,” *JACS Au*, vol. 2, no. 12, pp. 2714–2730, Dec. 2022, doi: 10.1021/jacsau.2c00430.
- [5] C. Rodrigo Abarca del Río *et al.*, “The Chilean Potential for Exporting Renewable Energy.” [Online]. Available: www.negro.cl
- [6] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, and P. L. Antonucci, “Supported catalysts for CO₂ methanation: A review,” *Catalysts*, vol. 7, no. 2. MDPI, Feb. 13, 2017. doi: 10.3390/catal7020059.
- [7] S. Kattel, P. Liu, and J. G. Chen, “Tuning Selectivity of CO₂ Hydrogenation Reactions at the Metal/Oxide Interface,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, no. 29. American Chemical Society, pp. 9739–9754, Jul. 26, 2017. doi: 10.1021/jacs.7b05362.
- [8] P. A. U. Aldana *et al.*, “Catalytic CO₂ valorization into CH₄ on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy,” in *Catalysis Today*, Oct. 2013, pp. 201–207. doi: 10.1016/j.cattod.2013.02.019.

- [9] G. D. Weatherbee and C. H. Bartholomew, "Hydrogenation of CO₂ on Group VIII Metals II. Kinetics and Mechanism of CO₂ Hydrogenation on Nickel," 1982.
- [10] G. D. Weatherbee and C. H. Bartholomew, "Hydrogenation of CO₂ on Group VIII Metals IV. Specific Activities and Selectivities of Silica-Supported Co, Fe, and Ru," 1984.
- [11] J. Gao, Q. Liu, F. Gu, B. Liu, Z. Zhong, and F. Su, "Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas," *RSC Advances*, vol. 5, no. 29. Royal Society of Chemistry, pp. 22759–22776, 2015. doi: 10.1039/c4ra16114a.
- [12] B. Miao, S. S. K. Ma, X. Wang, H. Su, and S. H. Chan, "Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation," *Catalysis Science and Technology*, vol. 6, no. 12. Royal Society of Chemistry, pp. 4048–4058, 2016. doi: 10.1039/c6cy00478d.
- [13] M. A. Paviotti and B. Faroldi, "Utilización de dióxido de carbono empleando materiales desarrollados a partir de residuos agroindustriales," 2021.
- [14] F. Villagra-Soza, "ASPECTOS MECANÍSTICOS DE LA METANACIÓN DE CO₂ SOBRE CATALIZADORES BIMETÁLICOS Ni-Co," 2022.
- [15] J. Castillo, L. E. Arteaga-Pérez, A. Karelovic, and R. Jiménez, "The consequences of surface heterogeneity of cobalt nanoparticles on the kinetics of CO methanation," *Catal Sci Technol*, vol. 9, no. 22, pp. 6415–6427, 2019, doi: 10.1039/c9cy01753d.
- [16] M. Guo and G. Lu, "The difference of roles of alkaline-earth metal oxides on silica-supported nickel catalysts for CO₂ methanation," *RSC Adv*, vol. 4, no. 102, pp. 58171–58177, 2014, doi: 10.1039/c4ra06202g.
- [17] M. Albert. Vannice, *Kinetics of catalytic reactions*. Springer, 2005.
- [18] B. Smith, "FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY Fundamentals of Second Edition," 2011.

- [19] B. (Barbara H.) Stuart, *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. J. Wiley, 2004.
- [20] J. Ryczkowski, "IR spectroscopy in catalysis," 2001.
- [21] S. E. Collins, M. A. Baltanás, and A. L. Bonivardi, "An infrared study of the intermediates of methanol synthesis from carbon dioxide over Pd/ β -Ga₂O₃," *J Catal*, vol. 226, no. 2, pp. 410–421, Sep. 2004, doi: 10.1016/j.jcat.2004.06.012.
- [22] C. Yuan, N. Yao, X. Wang, J. Wang, D. Lv, and X. Li, "The SiO₂ supported bimetallic Ni-Ru particles: A good sulfur-tolerant catalyst for methanation reaction," *Chemical Engineering Journal*, vol. 260, pp. 1–10, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2014.08.079.
- [23] Y. Xu, Y. Wu, J. Li, S. Wei, X. Gao, and P. Wang, "Combustion-impregnation preparation of Ni/SiO₂ catalyst with improved low-temperature activity for CO₂ methanation," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 40, pp. 20919–20929, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.201.
- [24] S. Xu, C. A. Melendres, J. H. Park, and M. A. Kamrath, "Structure and Morphology of Electrodeposited CaCO₃ : X-Ray Diffraction and Microscopy Studies," 1999.
- [25] N. Chiwaye, L. L. Jewell, D. G. Billing, D. Naidoo, M. Ncube, and N. J. Coville, "In situ powder XRD and Mössbauer study of Fe-Co supported on CaCO₃," *Mater Res Bull*, vol. 56, pp. 98–106, 2014, doi: 10.1016/j.materresbull.2014.04.065.
- [26] N. Gao, K. Chen, and C. Quan, "Development of CaO-based adsorbents loaded on charcoal for CO₂ capture at high temperature," *Fuel*, vol. 260, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116411.
- [27] K. Liu, X. Xu, J. Xu, X. Fang, L. Liu, and X. Wang, "The distributions of alkaline earth metal oxides and their promotional effects on Ni/CeO₂ for CO₂ methanation," *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 38, pp. 113–124, May 2020, doi: 10.1016/j.jcou.2020.01.016.

- [28] C. Vogt *et al.*, "Unravelling structure sensitivity in CO₂ hydrogenation over nickel," *Nat Catal*, vol. 1, no. 2, pp. 127–134, Feb. 2018, doi: 10.1038/s41929-017-0016-y.
- [29] U. Hanefeld and L. Lefferts, *Catalysis : an integrated textbook for students*.
- [30] C. Liang *et al.*, "Methanation of CO₂ over Ni/Al₂O₃ modified with alkaline earth metals: Impacts of oxygen vacancies on catalytic activity," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 16, pp. 8197–8213, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.014.
- [31] K. Coulter, X. Xu, and D. W. Goodman, "Structural and Catalytic Properties of Model Supported Nickel Catalysts," 1994. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [32] E. Le Saché, L. Pastor-Pérez, B. J. Haycock, J. J. Villora-Picó, A. Sepúlveda-Escribano, and T. R. Reina, "Switchable Catalysts for Chemical CO₂ Recycling: A Step Forward in the Methanation and Reverse Water-Gas Shift Reactions," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 8, no. 11, pp. 4614–4622, Mar. 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c00551.
- [33] Q. Liu *et al.*, "CO₂ methanation over ordered mesoporous NiRu-doped CaO-Al₂O₃ nanocomposites with enhanced catalytic performance," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 1, pp. 239–250, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.11.052.
- [34] R. J. (Ruud J.) Wijngaarden, A. Kronberg, and K. R. Westerterp, *Industrial catalysis : optimizing catalysts and processes*. Wiley-VCH, 1998.
- [35] X. Wang, H. Shi, J. H. Kwak, and J. Szanyi, "Mechanism of CO₂ Hydrogenation on Pd/Al₂O₃ Catalysts: Kinetics and Transient DRIFTS-MS Studies," *ACS Catal*, vol. 5, no. 11, pp. 6337–6349, Nov. 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b01464.
- [36] K. Jalama, "Carbon dioxide hydrogenation over nickel-, ruthenium-, and copper-based catalysts: Review of kinetics and mechanism," *Catal Rev Sci Eng*, vol. 59, no. 2, pp. 95–164, Apr. 2017, doi: 10.1080/01614940.2017.1316172.

- [37] M. S. Frei *et al.*, "Nanostructure of nickel-promoted indium oxide catalysts drives selectivity in CO₂ hydrogenation," *Nat Commun*, vol. 12, no. 1, Dec. 2021, doi: 10.1038/s41467-021-22224-x.
- [38] T. Inui and M. Funabiki, "METHANATION OF CARBON DIOXIDE AND CARBON MONOXIDE ON SUPPORTED Ni-La₂O₃-Ru CATALYST'."
- [39] G. D. Weatherbee and C. H. Bartholomew, "Hydrogenation of CO, on Group VIII Metals I. Specific Activity of Ni/SiO," 1981.
- [40] D. E. Peebles, D. W. Goodman, and J. M. White, "Methanation of Carbon Dioxide on Ni(100) and the Effects of Surface Modifiers."
- [41] H. Mansour and E. Iglesia, "Mechanistic Connections between CO₂ and CO Hydrogenation on Dispersed Ruthenium Nanoparticles," *J Am Chem Soc*, vol. 143, no. 30, pp. 11582–11594, Aug. 2021, doi: 10.1021/jacs.1c04298.
- [42] I. A. Fisher and A. T. Bell, "A Comparative Study of CO and CO₂ Hydrogenation over Rh/SiO₂," 1996.
- [43] D. P. Gregory *et al.*, "Zeolite Molecular Sieves; Structure, Chemistry, and Use," CRC Press, 1992. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [44] S. Wang, Q. Pan, J. Peng, and S. Wang, "In situ FTIR spectroscopic study of the CO₂ methanation mechanism on Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂," *Catal Sci Technol*, vol. 4, no. 2, pp. 502–509, 2014, doi: 10.1039/c3cy00868a.
- [45] Y. Wang *et al.*, "Low-Temperature Catalytic CO₂ Dry Reforming of Methane on Ni-Si/ZrO₂ Catalyst," *ACS Catal*, vol. 8, no. 7, pp. 6495–6506, Jul. 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b00584.
- [46] H. Du, C. T. Williams, A. D. Ebner, and J. A. Ritter, "In situ FTIR spectroscopic analysis of carbonate transformations during adsorption and desorption of CO₂ in K-promoted HTlc,"

Chemistry of Materials, vol. 22, no. 11, pp. 3519–3526, Jun. 2010, doi: 10.1021/cm100703e.

- [47] X. Wang, Y. Hong, H. Shi, and J. Szanyi, “Kinetic modeling and transient DRIFTS–MS studies of CO₂ methanation over Ru/Al₂O₃ catalysts,” *J Catal*, vol. 343, pp. 185–195, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.jcat.2016.02.001.
- [48] L. Yao, J. Shi, H. Xu, W. Shen, and C. Hu, “Low-temperature CO₂ reforming of methane on Zr-promoted Ni/SiO₂ catalyst,” *Fuel Processing Technology*, vol. 144, pp. 1–7, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.fuproc.2015.12.009.
- [49] C. Vogt *et al.*, “Understanding carbon dioxide activation and carbon–carbon coupling over nickel,” *Nat Commun*, vol. 10, no. 1, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-12858-3.
- [50] S. Ewald and O. Hinrichsen, “On the interaction of CO₂ with Ni-Al catalysts,” *Appl Catal A Gen*, vol. 580, pp. 71–80, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2019.04.005.

Anexos

A.1 Caracterización XRD catalizador NiRu/SiO₂

A partir del peak asociado a $2\theta = 43,3^\circ$ para cristal de Ni. Se tiene la ecuación de Scherrer

$$\beta = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta}$$

Con β el ancho a la mitad de la altura del peak, K el factor de forma, λ la longitud de onda de radiación, L el tamaño medio de partícula y θ la posición angular del peak.

La caracterización XRD se realizó con radiación $CuK\alpha$ ($\lambda = 0,154$ nm), además el método utilizado nos entrega $K = 0,94$. Así, llevando los valores a unidades de radianes, se tiene:

$$L = \frac{0,94 \cdot 0,154}{0,01745 \cdot \cos\left(\frac{0,75049}{2}\right)}$$

$$L = 8,92 \text{ nm}$$

A.2 Resultados de actividad

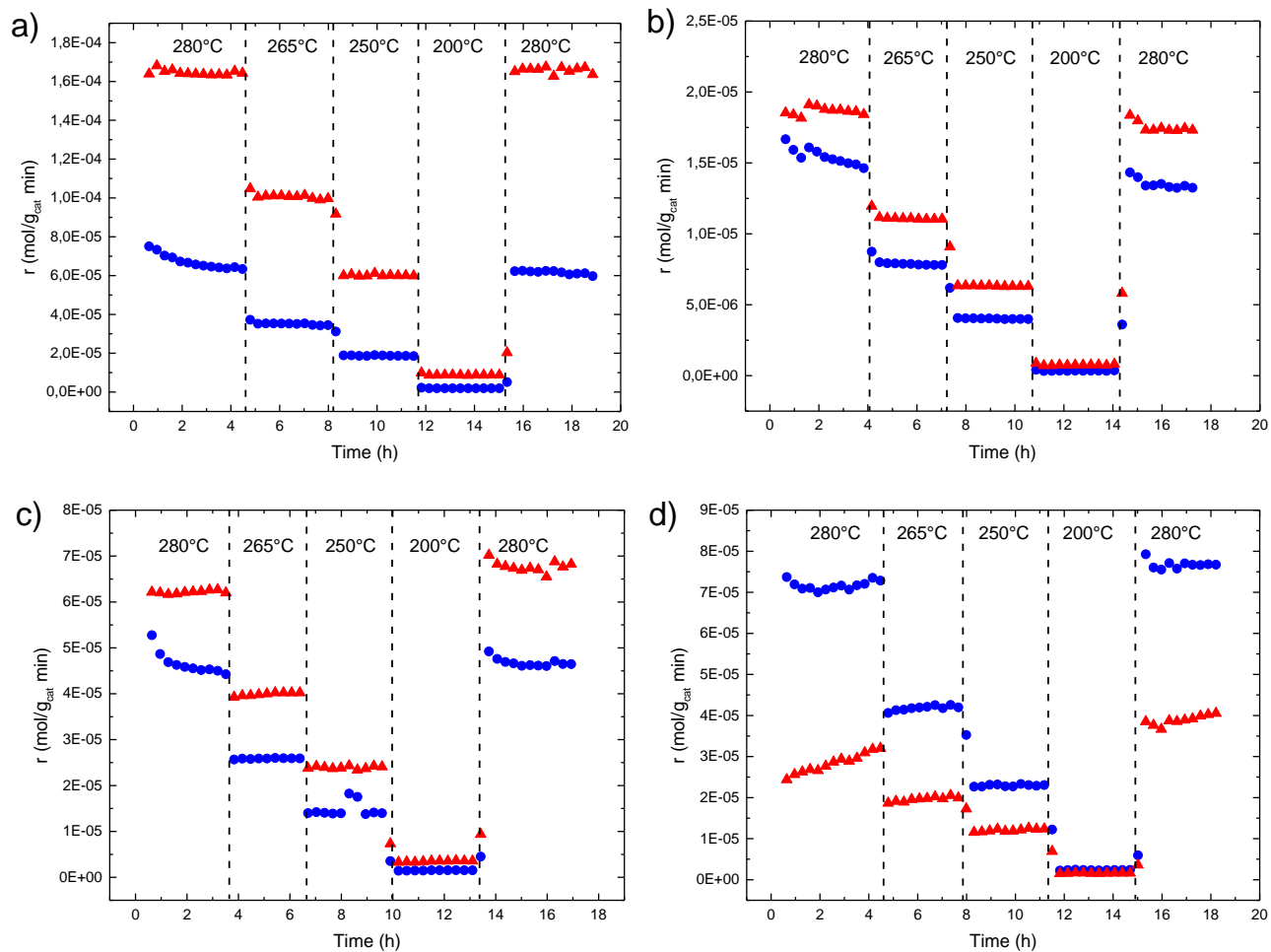


Figura A.1: Velocidades de formación de CO (▲) y CH₄ (●) sobre a) Ni/CaO(5)SiO₂ b) NiRu/CaO(5)SiO₂ c) NiRu/CaO(10)SiO₂ d) NiRu/SiO₂ para la metanación de CO₂ a 10kPa CO₂ – 40kPa H₂ – balance N₂

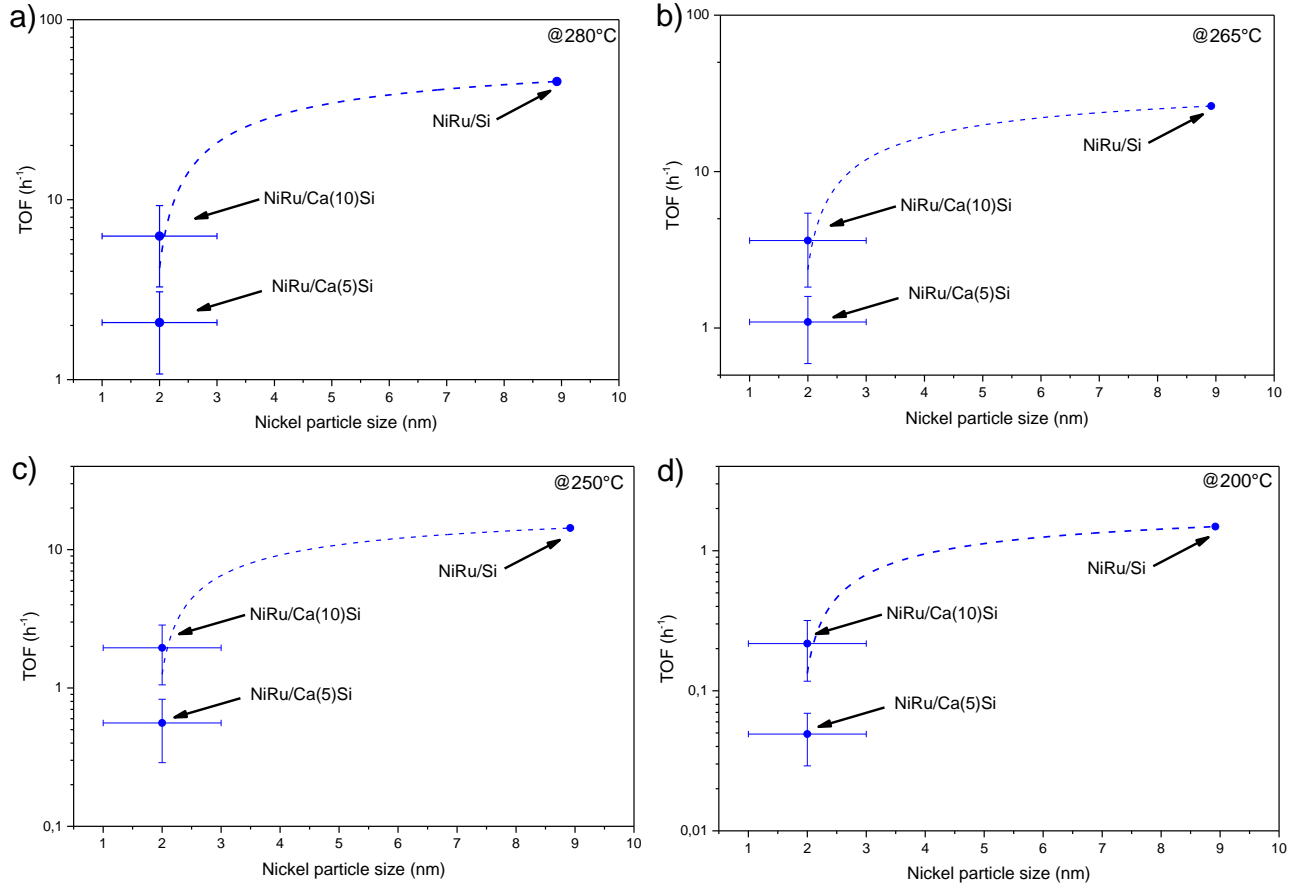


Figura A.2: Relación de TOF de formación de CH₄ con respecto al tamaño de nanopartícula de níquel a a) 280 °C b) 265 °C c) 250 °C d) 200 °C y 10kPa CO₂ – 40kPa H₂

A.3 Limitaciones de transporte

A.3.1 Limitaciones de transporte interno

Para descartar limitaciones de transporte intrapartícula, se calculó el número adimensional de Weisz-Prater:

$$N_{W-P} = \frac{r_{obs} \cdot R_p^2}{C_s \cdot D_{eff}} < 0,3$$

Donde N_{W-P} es el número del criterio de Weisz-Prater, r_{obs} la velocidad observada, R_p el radio de partícula, C_s la concentración en la superficie y D_{eff} la difusividad efectiva.

C_s se puede aproximar como la concentración de CO_2 en el seno del lecho catalítico, así:

$$C_s \approx C_{CO_2,b} = \frac{P_{CO_2}}{R \cdot T}$$

$$C_{CO_2,b} = \frac{10 \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101,325 \text{ kPa}}}{82,057 \frac{\text{atm} \cdot \text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 553,15 \text{ K}} = 2,17 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

La difusividad efectiva se define como:

$$D_{eff} = \frac{1}{\frac{1}{D_b} + \frac{1}{D_{Kn}}}$$

Donde D_b corresponde a la difusividad en el seno del fluido y D_{Kn} la difusividad de Knudsen, considerando un tamaño de poros de 10 nm

$$D_{eff} \approx D_{Kn}$$

$$D_{Kn} = \frac{\bar{v} \cdot D_p}{3}$$

Con \bar{v} la velocidad media del gas y D_p el diámetro de poros, se tiene:

$$\bar{v} = \left(\frac{8 \cdot k_B \cdot T}{\pi \cdot m} \right)^{0,5}$$

$$= \left(\frac{8 \cdot 1,3806 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{K}} \cdot 553,15 \text{ K}}{\pi \cdot 44 \text{ amu} \cdot 1,6605 \cdot 10^{-24} \frac{\text{g}}{\text{amu}}} \right)^{0,5} = 51588 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

Se calcula el termino de difusión de Knudsen:

$$D_{Kn} = \frac{51588 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 10 \text{ nm} \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}}{\text{nm}}}{3} = 0,017196 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Con una velocidad $r_{CO_2} = 2,446 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}}$, se obtiene el número de Weisz-Prater:

$$N_{W-P} = \frac{2,446 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}} \cdot (1,9 \cdot 10^{-2} \text{ cm})^2}{2,17 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \cdot 0,017196 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}}$$

$$N_{W-P} = 0,002661 \ll 0,3$$

Por lo tanto, se confirma que no existen limitaciones de transporte intrapartícula.

A.4 Deconvoluciones de resultados in situ FTIR para metanación de CO₂

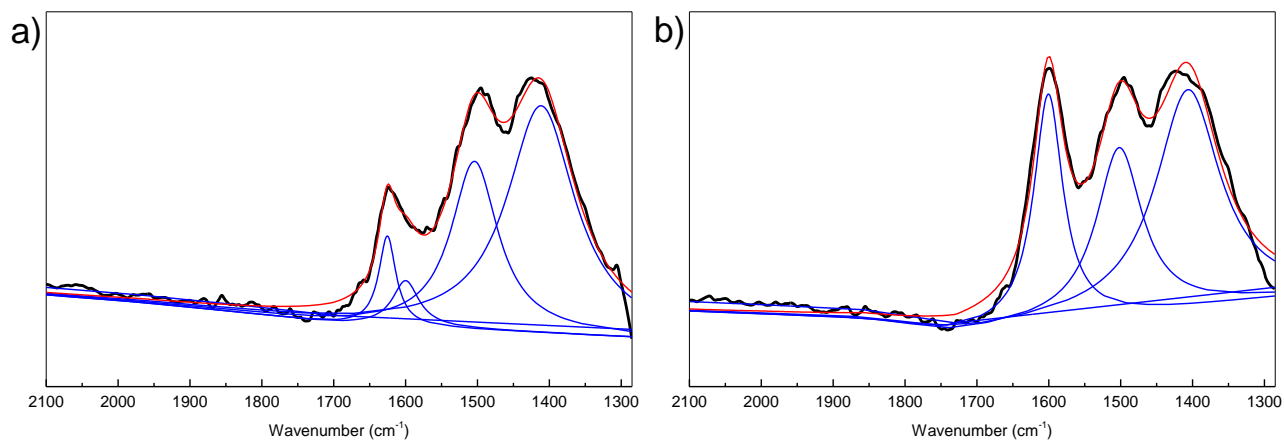


Figura A.3: Deconvolución de espectros FTIR del catalizador NiRu/CaO(5)SiO₂. a) Inicio de la hidrogenación de CO₂. b) Estado estacionario de la reacción de hidrogenación de CO₂.

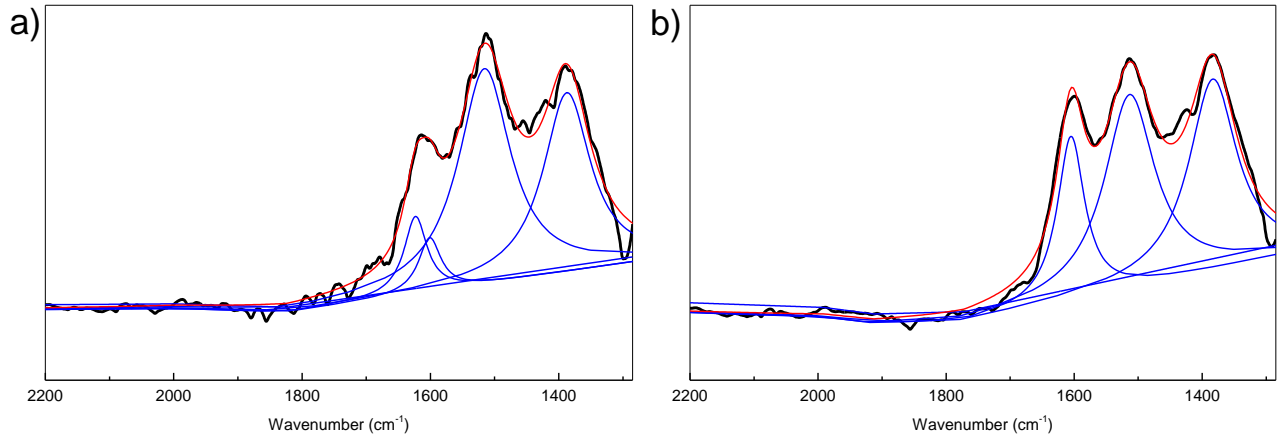


Figura A.4: Deconvolución de espectros FTIR del catalizador NiRu/CaO(10)SiO₂. a) Inicio de la hidrogenación de CO₂. b) Estado estacionario de la reacción de hidrogenación de CO₂.

A.5 Cambios de presión parcial de H₂ Operando FTIR

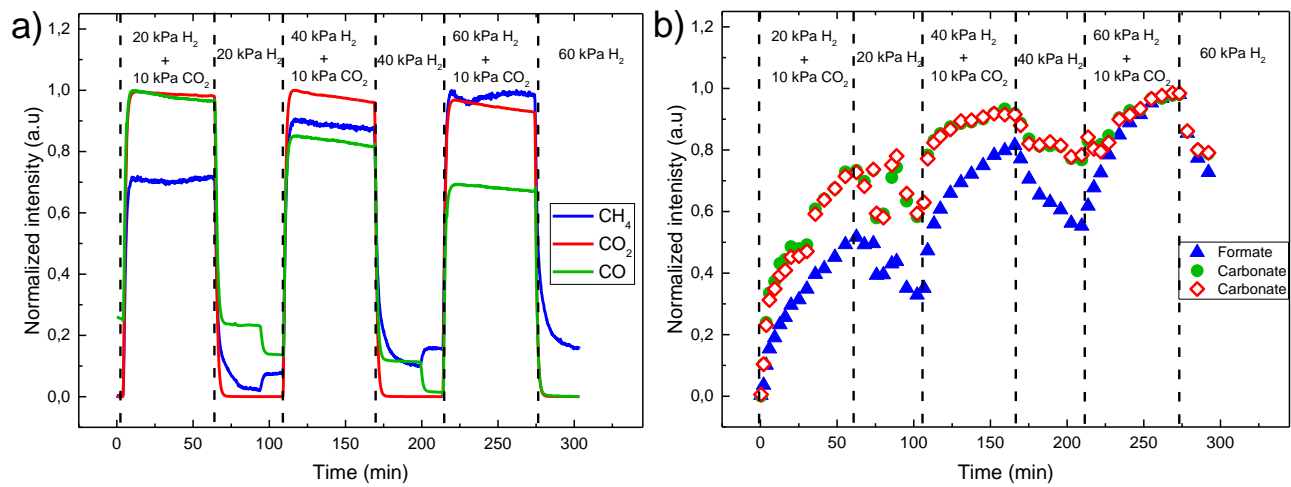


Figura A.5: a) Señales MS b) Señales IR a partir de cambios en la presión parcial de H₂ para la metanación de CO₂ sobre Ni/CaO(5)SiO₂ a 200°C

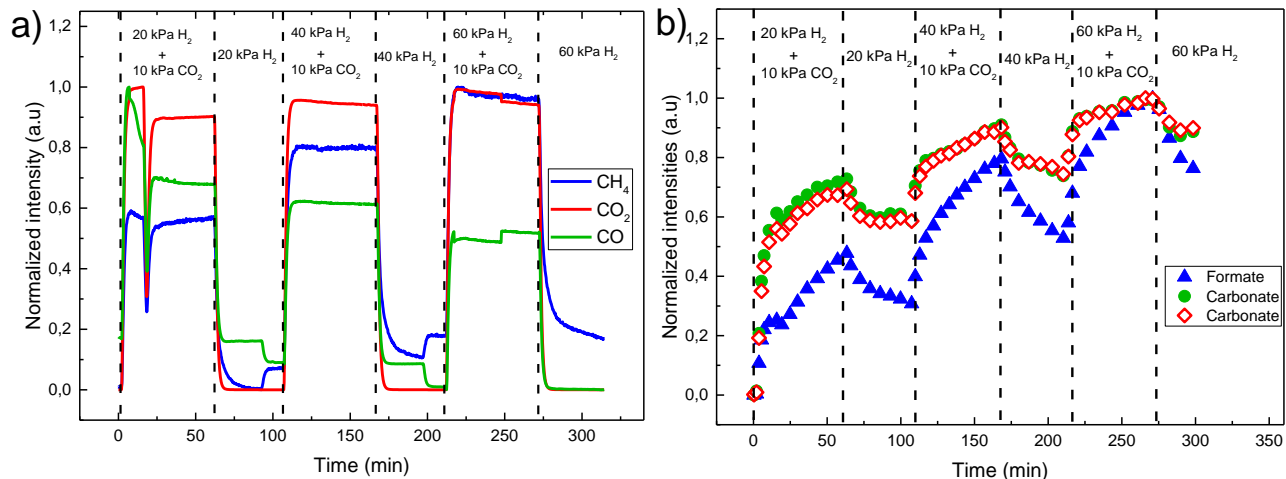


Figura A.6: a) Señales MS b) Señales IR a partir de cambios en la presión parcial de H₂ para la metanación de CO₂ sobre NiRu/CaO(5)SiO₂ a 200°C

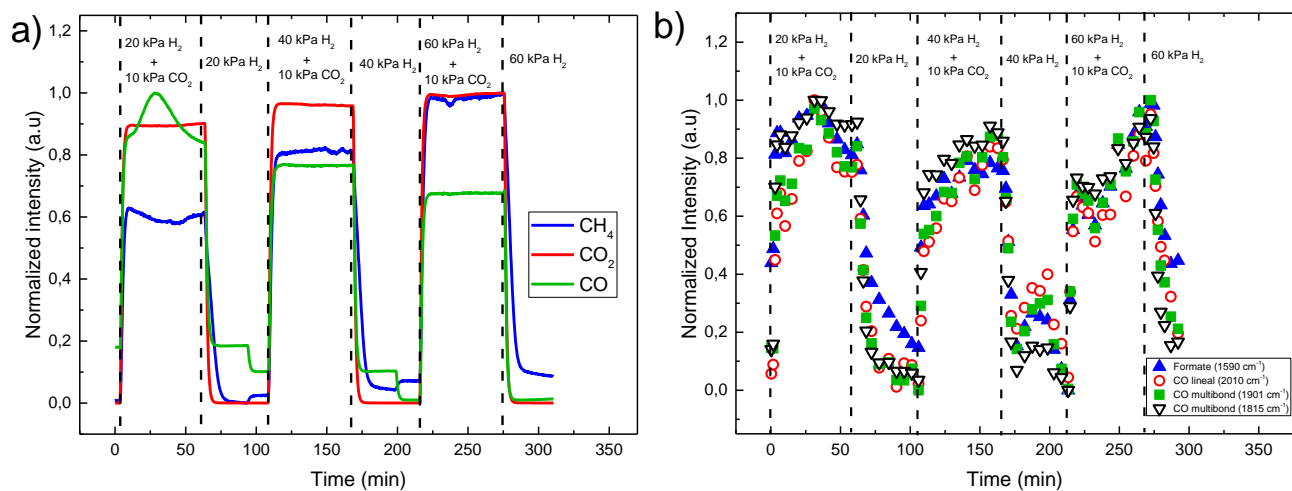


Figura A.7: a) Señales MS b) Señales IR a partir de cambios en la presión parcial de H₂ para la metanación de CO₂ sobre NiRu/SiO₂ a 200°C

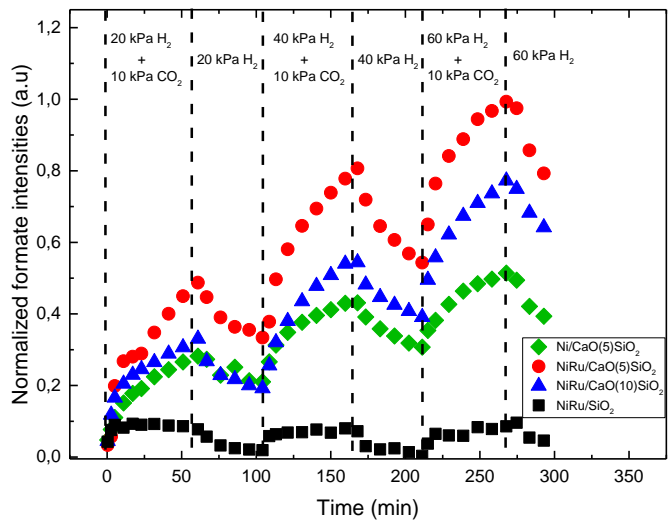


Figura A.8: Señales IR normalizadas de las especies formiato en superficie para cada uno de los catalizadores estudiados