



Departamento de Química Inorgánica  
Instituto de Ciencias de Materiales  
Centro mixto Universidad de Sevilla-CSIC



Tesis Doctoral

# Catalizadores Ru/TiO<sub>2</sub> para metanación selectiva de CO

Ara Muñoz Murillo  
2013

# Catalizadores Ru/TiO<sub>2</sub> para la metanación selectiva de CO

Ara Muñoz Murillo

Tesis Doctoral



Universidad de Sevilla



Consejo Superior de Investigaciones Científicas CSIC

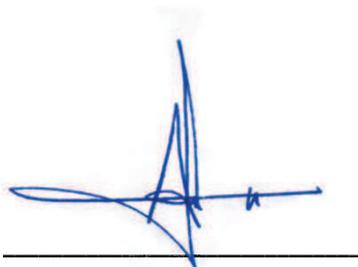
2013

# Catalizadores Ru/TiO<sub>2</sub> para la metanación selectiva de CO

**Ara Muñoz Murillo**

**Memoria de Investigación presentada ante la Universidad de Sevilla para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas**

**Sevilla, Diciembre de 2013**



**Fdo. Ara Muñoz Murillo**



**Fdo. José Antonio Odriozola**

**Directores**



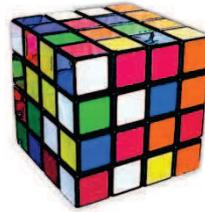
**Fdo. Miguel Ángel Centeno**

*A mi Madre, a mis hermanos, a mi David.*

*A ti, Papá, te echo de menos.*

*En el fondo, los científicos somos gente con suerte:  
Podemos jugar a lo que queramos durante toda la vida*

**Lee Smolin**



## Agradecimientos

Esta tesis doctoral no habría sido posible sin el soporte económico y académico de ciertas instituciones y el apoyo moral de ciertas personas.

Ante todo quisiera mostrar mi agradecimiento hacia la fundación de investigación de la universidad de Sevilla (FIUS), por haber hecho posible mi contratación gracias a la financiación obtenida de Técnicas Reunidas, S.A., en el marco del proyecto *Desarrollo de sistemas Compactos para Aplicaciones Energéticas* (SISCATCOM).

Al Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (Centro mixto US-CSIC), donde se llevaron a cabo la mayoría de los experimentos de este trabajo. Al CITIUS por la disponibilidad de los equipos y en especial a Alberto Ortega, Alberto Rodríguez, Javier Quispe, Francisco Varela y Antonio Macías.

Deseo mandar mi más sincero agradecimiento a mis directores de tesis: A José Antonio Odriozola por haberme dado la oportunidad de trabajar en este equipo, donde he adquirido una formación en la investigación de la más alta calidad. A Miguel Ángel Centeno, a quien le debo muchas mañanas y tardes (realmente se las debo) y quiero que reciba mi máximo agradecimiento, aunque estoy segura que me acompaña en la felicidad que está detrás de la exitosa conclusión de este trabajo.

A este equipo fantástico, pero muy real, cuyo criterio de reclutamiento estoy segura que es la calidad humana y cuyo punto fuerte es la diversidad y versatilidad de sus componentes. Me encanta la frase que dice que el mundo de la catálisis es muy pequeño, porque me hace pensar que me acompañarán toda la vida.

A Alejandro le agradezco su enorme empujón en la realización de este trabajo, correcciones, consejos y críticas constructivas a mi labor científica. Le deseo una feliz vida con su admirable mujer, Masae y mi sobrino Ryu Nicolás. A Marcela, quiero agradecerle que haya aprendido a hablar más alto... no, hablando ya seriamente, su ayuda con la técnica Raman, que también le ha robado alguna tarde que otra, ejem!

A mi maravillosa Svet, que está siempre en frente de todas las batallas y me ha ayudado en todo lo que he necesitado. Me gustaste en cuanto me llamaste por primera vez "Arra" y espero que me sigas llamando por muchos años.

A Paqui, que no sé si se alegrará ya de que no la vaya a interrumpir enfrascada en sus papeles para decir: ¿Sabes dónde anda Miguel Ángel? Aunque no hemos trabajado mucho juntas, siempre ha estado dispuesta a transferir sus conocimientos como buen docente. Anna, me enseñó mis primeras (también las últimas) palabras en búlgaro. He pasado muy buenas tardes de laboratorio con ella, aunque últimamente su labor se haya desarrollado fundamentalmente en la universidad.

A Maribel, mi Maribella, que se define como asocial y despegada y yo he visto siempre lo contrario. Ante todo, quería dejar constancia en este escrito de que Mario existe y pedirte que no cambies nunca!

A mi Andreíta. Voy a echarte mucho de menos, eres una persona maravillosa y quiero ser tu amiga forever and ever. Ojalá se cumplan todos tus sueños porque te lo mereces muchísimo.

A mi gran amigo Nono, con el que soy capaz de pasar por todos los sentimientos posibles en un día a su lado, véase, amistad extrema, ira extrema, risa extrema... Gracias por tu apoyo incondicional y tu cariño.

A mi Tomakus, que sepa que tengo pruebas fehacientes (con las que puedo extorsionarle en un futuro) de que me quiere un montón, aunque, claro está, no lo quiera demostrar en público.

A mi Santa Rita, que es muy pequeñita, pero ella sabe que es muy grande. Contra todo pronóstico nos hemos hecho grandes amigas. Gracias por tu comprensión y tu apoyo, tanto en el laboratorio como fuera de él.

A Miriam, porque cuando llegó, yo me convertí en normal. De hecho, me tienes que perdonar que haya sido a veces tan aburrida (me he hecho mayor), y sigue con esa forma de ser que lo llena todo de colores.

A Isa, por hablar poco y decir mucho, a Elisa, por hablar mucho y decir mucho más, a Maricarmen, por sus palabras de apoyo y a Sonia, a todas, por esas comidas tan animadas en las que el tema principal no quedaría muy bien escribirlo aquí. A Rafa por aquellos cafelitos, mucha suerte en Madrid. A ese hábitat conocido como la caracola, que me ha permitido conocer a personajillos como Julián, Sara, Manuel, María, Jaime, Pedro, Youssef, JR, Victoria y muchos más compañeros. Gracias a Miguel y Alberto, por intentar todos los jueves secuestrarme para la cervecilla.

Gracias a José María por colarme en DRX, a Cristina por colarme en fisisorción... A los relevos del laboratorio, buenos fichajes (este equipo tiene buen ojo), José Luis y Alba. A la gente que ha realizado pequeñas o medianas estancias, como Bastien, Din, Josselin, Florent, Romain, Mauricio, Lorena, Óscar y a mucha más gente que apenas acabo de conocer y ya me parecen maravillosas, como Paola y Anabel o Rocío y Cristina.

A los que se fueron (y los que volverán) durante mi doctorado, Luisito, Óscar, Yesid y Sebastián. Son la constatación de que todos seguimos en contacto y que el doctorado pasa, pero la amistad continuará por muchos años.

A los responsables del almacén, mantenimiento, taller, informática y limpieza y en especial a Bienvenido, Felipe, Juan Antonio, Manuel, Juan Carlos, Enrique y Rocío. Un buen equipo que hace posible o más comfortable el trabajo de todos los demás. A Ani por hacerlo todo siempre fácil y a Seguridad, a Ana, Luis, Edu, Javier y Sergio. También nombrar a Antonio, nuestro conserje, por sus buenos días. A mi ayudante Bender Domador Rodríguez, que ha vigilado el pepo incansablemente para que no hubiera "communication error".

A la gente que lleva soportándome toda la vida: mi primi Carmen, a mi Eli, mi Mawi, mi Rosa y su Paco, mi Ana, mi Maripaz, mi Vicky. A mi gente de Fuente del Arco, Angelito, Selia y su Fer, Ara Practi, Ara Berrenchina, mi Pedra y su Mari, Juanaco, Mako y Sergio, mi Vero, mi primo Vicente y muchos más. A los amigos de mi David, que son mis amigos, a Sergio, Marquitos, el Gordi, David, Mario, Vero, Tomás, Loli y Andreti.

A los amigos de la carrera, Marivi, Aurora, Simbad, Isra, Irene, Íñigo, Ana Carioca... A Ross, con la que he compartido tanto y a mi Ana Banana, por darme siempre los mejores consejos y saber mejor que yo lo que quiero. Cuídate mucho.

A mi familia. Primero a mi Maíta, la mujer más maravillosa del mundo, cariñosa, fuerte, versátil, independiente, e inteligente. Yo de mayor quiero ser como tú, te quiero con toda mi alma. A mi "Mana" y a mi Edu... Tengo unos hermanos extraordinarios que me han apoyado en todo lo que he hecho de todas las formas posibles. A mi Dioni que conozco desde que tengo uso de razón y a mi Ali, mi familia también, los quiero un montón. Y a mis sobrinos, mi Ara, Paula, Cristi y el pequeño Edu, que me hacen ser la "tita" más feliz del mundo! ¡También a mis sobrinos Delek y Mario, que yo quiero tanto!

A mis suegros, que son los mejores del mundo (preguntad a Svet), que se han portado siempre tan bien conmigo. Quina, con tu cariño y tu amabilidad siempre, no habría sido lo mismo escribir la tesis sin esos "tupperwares" y sin esos regalitos tan bonitos! Juan, me

encanta ser tu “yerna”. Muchas gracias de corazón por toda la ayuda que nos habéis prestado.

Mi David, ¡qué emocionante! ¡Ha llegado el momento de agradeceréte a ti! Estos tres años que llevo contigo han sido los más felices de mi vida y por eso ¡quiero casarme contigo! Me encantas, te admiro y te amo. Llenas de alegría todos los días de mi vida y si eso no fuera así, esta tesis no habría sido posible. Yo, contigo. Qué gran aventura nos espera, amor mío...

## TABLA DE CONTENIDO

|  |    |
|--|----|
| <b>Capítulo I</b> .....  | 1  |
| Introducción.....  | 1  |
| Situación actual.....  | 2  |
| Pilas de combustible .....   | 2  |
| El problema.....   | 3  |
| Las soluciones catalíticas propuestas.....   | 3  |
| Metanación selectiva .....   | 4  |
| Rutenio en metanación .....  | 5  |
| Características del óxido de titanio .....   | 5  |
| Ru/TiO <sub>2</sub> y Selectividad.....  | 6  |
| Catalizadores estructurados.....   | 7  |
| Estructura de la Tesis.....  | 9  |
| Objetivo Principal .....   | 10 |
| Objetivos.....   | 10 |
| Referencias .....  | 11 |
| <b>Capítulo II</b> .....   | 13 |
| Técnicas Experimentales.....   | 13 |
| Fluorescencia de rayos X .....   | 14 |
| Fisisorción de N <sub>2</sub> .....  | 14 |
| Difracción de Rayos X (DRX) .....  | 15 |
| Microscopía electrónica .....  | 17 |
| Reducción con H <sub>2</sub> a temperatura programada (TPR-H <sub>2</sub> ), quimisorción de H <sub>2</sub> y desorción de H <sub>2</sub> a temperatura programada (TPD-H <sub>2</sub> ) ..... | 18 |
| Análisis termogravimétrico diferencial (ATD/TG).....   | 19 |
| Oxidación a temperatura programada (TPO/MS).....   | 19 |
| Espectroscopías.....   | 20 |
| Espectroscopía Raman.....  | 20 |
| Espectroscopía UV/Vis .....  | 20 |
| Espectroscopía fotoelectrónica de rayos x (XPS).....   | 21 |
| Evaluación catalítica .....  | 22 |
| Referencias .....  | 25 |
| <b>Capítulo III</b> .....  | 26 |
| Selección del catalizador.....   | 26 |
| Fase cristalina del soporte.....   | 27 |
| Caracterización.....   | 28 |
| Evaluación catalítica.....   | 42 |

|   |     |
|---|-----|
| Selección del método de síntesis.....   | 45  |
| Caracterización.....  | 46  |
| Evaluación catalítica.....  | 50  |
| Selección de las condiciones del pretratamiento.....  | 51  |
| Eliminación de precursores.....   | 52  |
| Atmósfera del pretratamiento.....   | 54  |
| Selección de la temperatura de calcinación.....   | 65  |
| Selección de la carga metálica.....   | 83  |
| Caracterización.....  | 84  |
| Actividad catalítica.....   | 94  |
| Conclusiones parciales.....   | 97  |
| Referencias.....  | 99  |
| <b>Capítulo IV</b> .....  | 102 |
| Adición de dopantes.....  | 102 |
| Introducción.....   | 103 |
| Preparación de los sólidos.....   | 104 |
| FRX y Fisorción de N <sub>2</sub> .....   | 104 |
| Difracción de rayos x.....  | 106 |
| Espectroscopía UV/Vis.....  | 107 |
| TPR-H <sub>2</sub> , Quimisorción de H <sub>2</sub> , TPD-H <sub>2</sub> .....              | 108 |
| XPS.....  | 112 |
| S-TEM.....  | 115 |
| Evaluación catalítica.....  | 116 |
| Conclusiones parciales.....   | 120 |
| Referencias.....  | 121 |
| <b>Capítulo V</b> .....   | 123 |
| Optimización de condiciones.....  | 123 |
| Efecto del diluyente.....   | 124 |
| Efecto de la Temperatura de activación.....   | 125 |
| Evaluación catalítica.....  | 130 |
| Efecto de la velocidad espacial.....  | 132 |
| Efecto de la concentración de CO.....   | 135 |
| Condiciones reales: influencia de variables de operación.....                               | 139 |
| Estabilidad frente al tiempo.....   | 140 |
| Estabilidad frente a fluctuaciones de composición y velocidad espacial en la corriente..... | 143 |
| Metanación a baja temperatura.....  | 145 |
| Comportamiento frente a ciclos consecutivos.....  | 148 |

|   |     |
|---|-----|
| Conclusiones Parciales .....                                  | 153 |
| Referencias .....   | 154 |
| <b>Capítulo VI</b> .....                                      | 156 |
| Estudio mecanístico.....                                      | 156 |
| Raman in operando.....  | 157 |
| Condiciones .....   | 157 |
| Resultados y discusión.....                                   | 158 |
| Conclusiones Parciales .....                                  | 186 |
| Referencias .....   | 187 |
| <b>Capítulo VII</b> .....                                     | 189 |
| Estructuración del catalizador .....                          | 189 |
| Introducción.....   | 190 |
| Preparación .....   | 191 |
| Evaluación catalítica .....                                   | 192 |
| Efecto de la carga del catalizador sobre el monolito .....    | 193 |
| Efecto de la velocidad espacial .....                         | 195 |
| Efecto frente a variaciones en la concentración de CO.....    | 197 |
| Efecto de la concentración de H <sub>2</sub> .....            | 198 |
| Comprobación de la actividad catalítica tras los ensayos..... | 201 |
| Ensayo de estabilidad.....                                    | 202 |
| Conclusiones .....  | 205 |
| Referencias .....   | 206 |
| <b>Conclusiones Generales</b> .....                           | 207 |

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

---



---

## SITUACIÓN ACTUAL

---

El modelo energético actual, basado en los combustibles fósiles está en presagiada decadencia. La preocupación por los peligros ambientales causados por emisiones y vertidos, unido a la inestabilidad geopolítica que genera la dependencia de los países del suministro del carburante<sup>[1]</sup>, hace que el desarrollo de las pilas de combustible sean en la actualidad un tema de máximo interés, ya que prometen ser una alternativa energética limpia y de alta eficiencia. Se puede decir que son probablemente la siguiente revolución energética en sistemas estacionarios, portátiles y en la locomoción. Empresas e investigadores de todo el mundo están invirtiendo mucho esfuerzo y dinero en desarrollar y comercializar esta tecnología<sup>[2]</sup>.

---

## PILAS DE COMBUSTIBLE

---

Las pilas de combustible transforman la energía química de un combustible ( $H_2$ , alcohol, etc.) en energía eléctrica. En el caso ideal producen sólo vapor de agua como efluente, no generando por tanto ninguna emisión contaminante. Entre los distintos tipos de pilas de combustibles existentes, las de membrana polimérica, también llamadas de membrana de intercambio de protones (PEM) son las más eficientes, trabajan a bajas temperaturas y sólo requieren el uso de hidrógeno como combustible, agua y oxígeno. En esta pila de combustible, el hidrógeno es ionizado a protones y electrones en el ánodo de la celda. Los protones migran a través de la membrana al cátodo, donde ocurre la reacción que genera el agua (Ilustración 1).

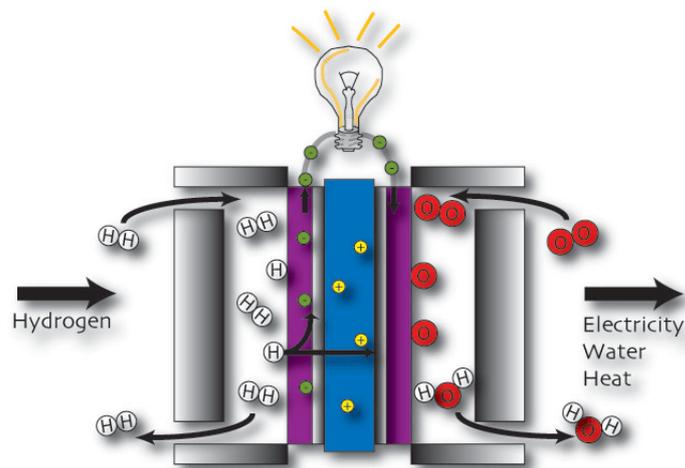


ILUSTRACIÓN 1. ESQUEMA DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE DE  $H_2$

La reacción global supone la oxidación electroquímica del hidrógeno y ocurre a bajas temperaturas (en torno a  $80^{\circ}C$ ) lo cual incrementa la eficiencia y evita la producción de

óxidos de nitrógeno que normalmente acompaña a los procesos de combustión de alta temperatura. En el típico motor de combustión interna, sin embargo, aparte de usar un combustible fósil, sólo una fracción de energía es convertida en energía mecánica; el resto es cedido al medio en forma de calor. Además, los productos de la combustión (restos no quemados de hidrocarburos, material particulado, CO y óxidos de nitrógeno, entre otros) son perniciosos para el medio ambiente [3].

---

### EL PROBLEMA

---

El hidrógeno no se encuentra libre en la naturaleza, y es por tanto considerado como un vector energético que requiere ser producido, normalmente por procesos de reformado de hidrocarburos (mayoritariamente gas natural) y alcoholes. Por otro lado, el hidrógeno tiene casi tres veces más energía que la gasolina por gramo (140,4 MJ/kg vs. 48.6 MJ/kg)<sup>[4]</sup> y la eficiencia de las pilas de combustible es muy superior a la obtenida por sistemas de combustión.

Desafortunadamente, las corrientes de H<sub>2</sub> producidas en el reformador llevan cantidades importantes de otros gases tales como H<sub>2</sub>O, CO y CO<sub>2</sub> que, dependiendo del tipo de reformado, condiciones de operación y combustible usado, pueden llegar a ser del orden de 15-25% CO<sub>2</sub>, 10-30% H<sub>2</sub>O y 3-10% CO [5, 6]. Dado que los electrocatalizadores de la pila están constituidos mayoritariamente por Pt, el cual se envenena por adsorción irreversible de CO a la temperatura de trabajo, las corrientes de salida del reformador deben ser purificadas eliminando el CO hasta niveles de ultratrazas, por debajo de los 50 ppm para las pilas con ánodo de Pt-Ru [7-9] o de los 10 ppm para las pilas con ánodo de Pt [10, 11], antes de ser introducida en la pila de combustible [12, 13].

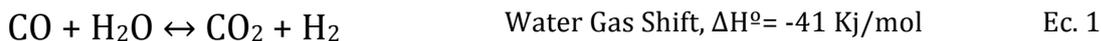
---

### LAS SOLUCIONES CATALÍTICAS PROPUESTAS

---

En la actualidad existen diferentes estrategias para alcanzar los niveles de CO necesarios para alimentar este tipo de pilas de combustible. Estas estrategias pueden ser físicas (membranas) o químicas (transformación catalítica del CO).

La solución química típicamente propuesta consiste en una serie de unidades catalíticas a la salida de la unidad de reformado<sup>[14]</sup>. La primera unidad retira la gran mayoría del CO presente en la corriente y las siguientes unidades realizan una limpieza cada vez más fina. La primera unidad consiste típicamente en una unidad WGS, del inglés Water Gas Shift, que transforma el CO en CO<sub>2</sub> mediante la reacción de desplazamiento de gas de agua (Ec. 1).



La WGS despierta gran interés debido a que no sólo transforma el CO en CO<sub>2</sub> sino que lo hace produciendo H<sub>2</sub>. Sin embargo, debido a su condición de equilibrio termodinámico, sólo es capaz de reducir el CO hasta niveles del orden del 1-0,5%. Es necesario pues un paso adicional. Candidatos a este paso son la oxidación preferencial de CO, PROX, [Ec. 2] y la metanación de CO [Ec.3], cada uno de estos procesos presentando una serie de ventajas e inconvenientes [15].




---

### METANACIÓN SELECTIVA

---

En particular, la metanación de CO presenta ciertas ventajas frente a los procesos de PROX; en primer lugar no necesita alimentación adicional de aire. Por otra parte, el producto formado (CH<sub>4</sub>) no presenta problemas para su admisión en la pila de combustible y además, es un combustible que puede ser recirculado y utilizado para generar calor, energía o incluso ser reformado para producir más H<sub>2</sub>[16].

Sin embargo, el problema fundamental de la metanación de CO es que supone un consumo de H<sub>2</sub>. Además, y dependiendo de los intervalos de temperatura de trabajo, la reacción puede venir acompañada de reacciones no deseadas; esencialmente la metanación de CO<sub>2</sub> (Ec. 4) que, como se ha dicho anteriormente, acompaña normalmente al hidrógeno en los gases de salida del reformador. Este proceso consume aún más moles de H<sub>2</sub> (4 frente a los 3 de la metanación de CO). Igualmente, la reacción inversa de la de desplazamiento de gas de agua, RWGS (Reverse Water Gas Shift), (Ec. 5) puede darse, contribuyendo a generar más CO a partir de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.



No obstante, las pérdidas de H<sub>2</sub> debidas a la reacción de metanación de CO pueden ser admisibles, debido a los bajos contenidos en CO a la salida de la unidad de WGS (0.5%) [17], y siempre que la reacción sea altamente selectiva para la metanación de CO y que, por tanto, la metanación de CO<sub>2</sub> esté prácticamente inhibida. De otra forma la pérdida de hidrógeno puede resultar intolerable [17-19].

Además, si la selectividad de la metanación de CO es del 100% y conseguimos aprovechar todo el CH<sub>4</sub> producido mediante su recirculación y quemado o reformado para producir energía al sistema, la pérdida neta sería únicamente de un mol de H<sub>2</sub> por mol de CO eliminado, ya que los otros dos moles de H<sub>2</sub> consumidos son los que generaría el metano recirculado en el *afterburner*<sup>[20]</sup>.

---

### RUTENIO EN METANACIÓN

---

Dado que la reacción de metanación está muy relacionada con la reacción de Fischer-Tropsch, donde se producen hidrocarburos de mayor tamaño a partir de gas de síntesis (CO y H<sub>2</sub>)<sup>[21, 22]</sup>, los catalizadores más activos en esta reacción (los basados en Fe, Co, Ni y Ru<sup>[21, 23, 24]</sup>) son también los más activos en la reacción de metanación. Entre los distintos catalizadores usados en la bibliografía para la reacción de metanación de CO, aquellos basados en Ru<sup>[16, 25]</sup> se han descrito entre los que presentan la máxima actividad.

La relativa alta actividad del Rutenio para la hidrogenación de CO se ha atribuido a su más baja afinidad por el CO que otros metales nobles, lo que permite la adsorción compartida de CO y H<sub>2</sub><sup>[26]</sup>.

Particularmente, los catalizadores de Ru se han mostrado entre los más activos y resistentes a la presencia de H<sub>2</sub>O en la corriente de alimentación. El Ru como fase activa ha sido soportado sobre óxidos de silicio<sup>[23]</sup>, de circonio<sup>[23]</sup>, de titanio<sup>[23, 27]</sup>, de aluminio<sup>[20, 23, 28]</sup>, de cerio<sup>[20, 23]</sup> y otros soportes como nanofibras de carbono<sup>[29]</sup> o zeolitas<sup>[17]</sup>.

En este tipo de catalizadores el efecto de la carga en metal, tamaño cristalino y naturaleza y propiedades del soporte se ha mostrado como determinante en las prestaciones catalíticas del sólido<sup>[23, 28]</sup>.

---

### CARACTERÍSTICAS DEL ÓXIDO DE TITANIO

---

Entre los distintos soportes, el dióxido de titanio ha sido descrito como un buen candidato.<sup>[16, 23, 24, 30]</sup> El dióxido de titanio puede existir en tres formas cristalográficas: anatasa, brookita y rutilo. La brookita es una fase que existe en la naturaleza y es difícil de sintetizar. La anatasa y el rutilo también existen en la naturaleza, pueden sintetizarse sin dificultad y son los más usados en fotocatalisis y fotoelectroquímica<sup>[3]</sup>.

Son bien conocidas en el mundo de la fotocatalisis las propiedades especiales del TiO<sub>2</sub> comercial Degussa P25. Habitualmente se escogen los soportes de acuerdo al conjunto de sus propiedades como su naturaleza química, la resistencia mecánica que ofrecen, la microestructura, el tamaño de poro o el área superficial elevada, siendo esta última una de

las características más importantes en un soporte catalítico. Para la dispersión de ciertos metales, algunos autores eligen el óxido de titanio Aeroxide P25 de Evonik frente a otros soportes como la alúmina Puralox de Sasol, a pesar de que esta última puede tener un área superficial hasta cinco veces mayor. Aun cuando no se conocen exactamente el porqué de la enorme actividad de este material, parece ser que estas propiedades emergen de su inusual microestructura resultado del método de preparación. La P25 está compuesta de una mezcla de anatasa y rutilo en una proporción aproximada de 3 a 1. Sin embargo, este material no presenta una simple mezcla de ambas fases, sino que coexisten una fase amorfa y partículas discretas de anatasa y de rutilo, así como cristalitas compuestos por anatasa y rutilo yuxtapuestos, formando capas o partes de un mismo cristal [3].

---

### Ru/TiO<sub>2</sub> y Selectividad

---

Como sugieren varios autores como Panagiotopoulos<sup>[31]</sup> y Eckle<sup>[32]</sup>, es el rutenio en forma metálica, bien libre [Ru<sub>x</sub>] o directamente unido al soporte [(TiO<sub>2</sub>)Ru] el que actúa como fase activa, mediante dos mecanismos principales, dependiendo de las condiciones de reacción. El primer mecanismo de metanación domina a temperaturas más bajas, y consiste en la adsorción disociativa del CO<sup>[31, 33-37]</sup> y posterior hidrogenación del C, mientras que el segundo mecanismo comprende la hidrogenación de especies Ru-CO<sup>[31, 38, 39]</sup>.

La metanación de CO puede transcurrir por ambos mecanismos, mientras que la metanación de CO<sub>2</sub> ocurre exclusivamente mediante el segundo mecanismo. Algunos autores<sup>[36, 40-42]</sup> proponen que el primer paso para la metanación de CO<sub>2</sub> es la adsorción de especies CO en la interfase rutenio-soporte vía RWGS.



La metanación de CO en presencia de mezcla CO/CO<sub>2</sub> sólo será selectiva si el mecanismo disociativo (más favorable cinéticamente) se promueve, si se suprime el segundo mecanismo o si intervenimos negativamente en el primer paso de metanación de CO<sub>2</sub>. Como éste último transcurre vía especies CO unidas a la intercara metal-soporte, si minimizamos esa zona de contacto influiremos de forma negativa en la metanación indeseada de CO<sub>2</sub>. Una forma de minimizar esta zona es controlando el tamaño de

partícula; tamaños mayores de partícula harían más pequeña esta superficie de contacto, favoreciendo la selectividad de nuestra reacción (Figura 1).

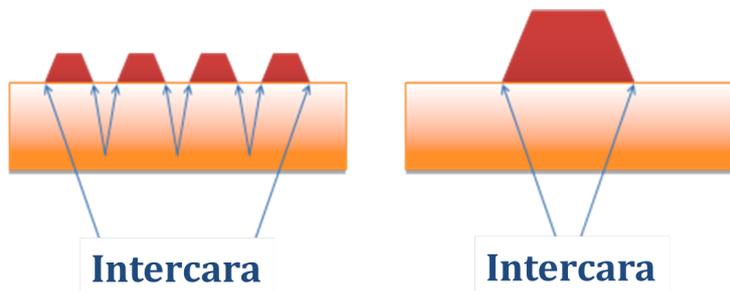


FIGURA 1. Modelo de intercara Ru/TiO<sub>2</sub> según tamaño de partícula.

Por otro lado la selectividad hacia metano ha sido un factor de importancia en la reacción de metanación de CO en la industria. El metano es el producto más estable termodinámicamente de esta reacción<sup>[27, 43, 44]</sup> pero al mismo tiempo, el menos deseado en la síntesis de Fischer-Tropsch<sup>[45-47]</sup>, que busca especies carbonáceas de mayor peso molecular. La metanación selectiva, por el contrario, no tiene como objetivo formar productos de mayor peso molecular. Aunque son también inertes para el ánodo de platino, es deseable una alta selectividad hacia metano, porque éste puede ser recirculado controladamente si es necesario. En el presente trabajo, los gases analizados con un microcromatógrafo Varian 4900 presentaron trazas de etano como subproducto, pero no se detectaron otros gases presentados en ciertos trabajos<sup>[16, 48]</sup> como etileno o acetileno.

Con estas premisas, eligiendo el rutenio como fase activa y el óxido de titanio como soporte, el presente trabajo tiene como objetivo el diseño y optimización de un catalizador y la optimización del proceso catalítico en condiciones reales, así como la deposición del catalizador en sistemas estructurados, paso fundamental para su posterior escalado industrial.

---

## CATALIZADORES ESTRUCTURADOS

---

Una problemática común en la implantación de nuevos catalizadores es el escalado industrial, es decir, la transición entre los experimentos catalíticos a nivel de laboratorio y el proceso industrial final implementado. A nivel de laboratorio es usado clásicamente el polvo catalítico, tamizado y diluido convenientemente. Industrialmente, los catalizadores se han empleado típicamente en partículas y estructurados<sup>[49]</sup>. Las partículas son de pequeñas dimensiones y se utilizan en lechos fijos y fluidizados, con formas muy variadas desde pastillas, anillos, esferas, polvos, etc. Sin embargo, los lechos fijos formados con partículas, provocan efectos contrapuestos entre los problemas habituales de pérdida de

carga y limitaciones difusionales. Las variables que reducen los primeros (mayor velocidad de flujo y menor tamaño de partícula), agravan las limitaciones difusionales y viceversa. Para evitar este problema, la solución es disociar los parámetros físicos de los catalíticos, mediante el uso de catalizadores estructurados. Éstos son estructuras rígidas tridimensionales con grandes poros o canales que aseguran el paso de los fluidos con bajas pérdidas de carga y a su vez, exponen una gran superficie sobre la que se adhiere un catalizador<sup>[50]</sup>. Además, las limitaciones difusionales se hacen mínimas, por el delgado espesor de la capa catalítica.

Existen formas muy diversas de soportes estructurados como mallas, membranas, fibras, espumas y monolitos<sup>[51-54]</sup> Dependiendo de las aplicaciones, se debe escoger entre ellos, de acuerdo con las propiedades características de cada uno. En este trabajo se escogieron los soportes monolíticos con canales paralelos longitudinales, para estructurar el catalizador, debido a sus propiedades como alta actividad, durabilidad y fácil implementación.

Los monolitos son los sistemas catalíticos más usados en aplicaciones medioambientales y energéticas y la forma preferida para estructurar catalizadores por su simplicidad y altas prestaciones que presentan <sup>[55]</sup>. Estas estructuras presentan canales longitudinales paralelos (estructura *honeycomb*) y ofrecen grandes ventajas frente a los catalizadores estructurados en forma de pellets, siendo la más importante la baja pérdida de presión debida a que el flujo de gases es uniforme a lo largo de todo el monolito, por lo que presentan una baja dispersión axial y evitan la formación de caminos preferentes<sup>[56]</sup>. Además presentan una alta resistencia mecánica (sobre todo los metálicos), fácil orientación, facilidad de diseño y alta área geométrica superficial, que permite incorporar más cantidad de catalizador <sup>[57]</sup>. Asimismo, las limitaciones por transferencia de materia y energía en monolitos son, en general, menores que en reactores convencionales con polvos. Todas estas propiedades los hacen innovadores en el ámbito de la catálisis moderna contacto gas-sólido. En el presente trabajo se escoge un monolito de FeCralloy (0,5-12% Al, 20% Cr, 0,1-3% Y) para la estructuración del catalizador de metanación seleccionado y para su evaluación catalítica en condiciones reales.

---

## ESTRUCTURA DE LA TESIS

---

Este trabajo está estructurado de la siguiente forma:

En el capítulo I se sitúa al lector en el contexto de la metanación selectiva, como método eficiente de eliminación de CO en corrientes de hidrógeno que provienen del reformado de hidrocarburos y alcoholes. Se muestran los progresos en el estudio de catalizadores para metanación selectiva, especialmente los basados en rutenio.

En el capítulo II, se describen las técnicas y el equipamiento utilizado en la caracterización y estudio de la actividad catalítica de los catalizadores preparados.

En el capítulo III, se selecciona el catalizador más adecuado, optimizando parámetros como el soporte, el método de síntesis, la temperatura y atmósfera de pretratamiento y la carga.

En el capítulo IV, se estudia la posible mejora del catalizador seleccionado en el capítulo III a través de promotores o dopantes (Rh, Pt y Sn).

En el capítulo V, se optimizan las condiciones de reacción para el mejor catalizador y se comprueba su eficiencia en condiciones reales.

En el capítulo VI, se realiza un estudio mecanístico de la reacción de metanación selectiva a través de la técnica Raman in situ.

Finalmente, en el capítulo VII se estructura el catalizador en un monolito, optimizando la masa depositada en este, así como la temperatura y velocidad espacial óptimas de funcionamiento. Se estudia el efecto de las fluctuaciones en la composición de la corriente sobre el monolito y su estabilidad frente al tiempo y ciclos de encendido/apagado.

La naturaleza de este trabajo, financiado a través de un contrato industrial, hace imprescindible la confidencialidad de la mayoría de los resultados obtenidos, en particular, de los métodos de preparación, las condiciones de operación, el procedimiento de estructuración y todas las cuestiones relativas al escalado industrial. El requisito de confidencialidad hace, por tanto, que la versión pública de este trabajo contenga sólo los aspectos que no darán lugar a protección de la propiedad industrial.

---

## OBJETIVO PRINCIPAL

---

El objetivo principal del presente trabajo es desarrollar una formulación catalítica activa, selectiva y estable en la reacción de metanación selectiva de CO en condiciones reales (temperatura, velocidad espacial y composición de la mezcla) capaz de reducir la concentración de CO a niveles de ultratrazo (<20 ppm), en corrientes provenientes del reformado catalítico de alcoholes o hidrocarburos, una vez que esta concentración ha sido disminuida por unidades de limpieza.

---

## OBJETIVOS

---

- ✚ Selección de un catalizador adecuado para la metanación selectiva de CO en corrientes de H<sub>2</sub> ricas en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.
- ✚ Estudio del efecto de la adición en pequeñas cantidades de metales sobre el catalizador seleccionado en condiciones reales.
- ✚ Optimización de condiciones en la experiencia catalítica (diluyente, activación, velocidad espacial) y evaluación en condiciones reales de reformado de alcoholes e hidrocarburos a la salida de unidades de limpieza para el catalizador seleccionado en los capítulos anteriores.
- ✚ Estudio mecanístico de la reacción de metanación de CO y CO<sub>2</sub>.
- ✚ Estructuración del catalizador más adecuado sobre un monolito y evaluación de su comportamiento catalítico.

---

**REFERENCIAS**


---

- [1] Serrano, A. V., *Física y Sociedad*, (2005) **16**, 41.
- [2] Feeney, M., Analysis of Fuel Cell Reformer Gases in Seconds Using the Agilent 3000 Micro Gas Chromatograph, In *Agilent Technologies, Inc*, Wilson, P. L. a. B. Ed. Wilmington, USA, (2002).
- [3] Bickley, R. I.; Gonzalez-Carreno, T.; Lees, J. S.; Palmisano, L.; Tilley, R. J. D., *Journal of Solid State Chemistry*, (1991) **92**, 178.
- [4] Gupta, R. B. Ed. *Hydrogen Fuel. Production, Transport, and Storage*, (2009); Vol.
- [5] Ghenciu, A. F., *Sci.*, (2002) **6**,
- [6] W. Ruettinger, O. I., R.J. Farrauto, *J. Power Sources* (2003) **118**,
- [7] Cheng, X.; Shi, Z.; Glass, N.; Zhang, L.; Zhang, J.; Song, D.; Liu, Z. S.; Wang, H.; Shen, J., *Journal of Power Sources*, (2007) **165**, 739.
- [8] Fujiwara, N.; Yasuda, K.; Ioroi, T.; Siroma, Z.; Miyazaki, Y., *Electrochimica Acta*, (2002) **47**, 4079.
- [9] Ehteshami, S. M. M.; Chan, S. H., *Electrochimica Acta*, (2013) **93**, 334.
- [10] Divisek, J.; Oetjen, H. F.; Peinecke, V.; Schmidt, V. M.; Stimming, U., *Electrochimica Acta*, (1998) **43**, 3811.
- [11] Bowers, B. J.; Zhao, J. L.; Ruffo, M.; Khan, R.; Dattatraya, D.; Dushman, N.; Beziat, J. C.; Boudjemaa, F., *International Journal of Hydrogen Energy*, (2007) **32**, 1437.
- [12] Trimm, D. L., *Applied Catalysis A: General*, (2005) **296**, 1.
- [13] Zawodzinski, T. A., PEM fuel cells: How things work, In *ACS National Meeting Book of Abstracts*, (2004); Vol. 228, pp FUEL.
- [14] Faur Ghenciu, A., *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, (2002) **6**, 389.
- [15] Burch, R., *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2006) **8**, 5483.
- [16] Panagiotopoulou, P.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E., *Applied Catalysis A: General*, (2008) **344**, 45.
- [17] Eckle, S.; Anfang, H. G.; Behm, R. J., *Applied Catalysis A: General*, (2011) **391**, 325.
- [18] Navarro, R. M.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G., *Chemical Reviews*, (2007) **107**, 3952.
- [19] Rostrup-Nielsen, J. R., *Handbook of Fuel Cells- Fundamental Technology and Applications*, Wiley Ed. Chichester, Vol. 3.
- [20] Djinović, P.; Galletti, C.; Specchia, S.; Specchia, V., *Catalysis Today*,
- [21] Cadwell, L., In Council for Scientific and Industrial Research: Republica de Sudáfrica.
- [22] Bartholomew, C. H., *Catal. Lett.*, (1990) **7**
- [23] P.Panagiotopoulou, D. I. K., X.E.Verykios, *J. Catal.*, (2009) **88**
- [24] Jiang, Q.; Deng, G.; Chen, R.; Huang, Z., *Chinese Journal of Catalysis*, (1997) **18**, 5.
- [25] Vannice, M. A., *Journal of Catalysis*, (1975) **37**, 462.
- [26] McKee, D. W., *J. Catal.*, **8**, 240.
- [27] Anderson, R. B. Ed. *The Fischer-Tropsch Synthesis*, Academic Press: (1984); Vol. 1.
- [28] Dagle, R. A.; Wang, Y.; Xia, G. G.; Strohm, J. J.; Holladay, J.; Palo, D. R., *Applied Catalysis A: General*, (2007) **326**, 213.
- [29] Jimenez, V.; Sánchez, P.; Panagiotopoulou, P.; Valverde, J. L.; Romero, A., *Applied Catalysis A: General*, **390**, 35.
- [30] Urasaki, K.; Endo, K. I.; Takahiro, T.; Kikuchi, R.; Kojima, T.; Satokawa, S., *Topics in Catalysis*, (2010) **53**, 707.
- [31] Panagiotopoulou, P.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E., *Catalysis Today*, (2012) **181**, 138.
- [32] Eckle, S.; Denkwitz, Y.; Behm, R. J., *Journal of Catalysis*, (2010) **269**, 255.
- [33] Ekerdt, J. G.; Bell, A. T., *Journal of Catalysis*, (1979) **58**, 170.
- [34] Cant, N. W.; Bell, A. T., *Journal of Catalysis*, (1982) **73**, 257.
- [35] Biloen, P.; Helle, J. N.; Sachtler, W. M. H., *Journal of Catalysis*, (1979) **58**, 95.

- [36] Gupta, N. M.; Kamble, V. S.; Kartha, V. B.; Iyer, R. M.; Thampi, K. R.; Gratzel, M., *Journal of Catalysis*, (1994) **146**, 173.
- [37] Maitlis, P. M., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2003) **204-205**, 55.
- [38] Sakakini, B. H., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (1997) **127**, 203.
- [39] Rofer-DePoorter, C. K., *Chemical Reviews*, (1981) **81**, 447.
- [40] Marwood, M.; Doepper, R.; Renken, A., *Applied Catalysis A: General*, (1997) **151**, 223.
- [41] Prairie, M. R.; Renken, A.; Highfield, J. G.; Ravindranathan Thampi, K.; Grätzel, M., *Journal of Catalysis*, (1991) **129**, 130.
- [42] Solymosi, F.; Erdöhelyi, A.; Kocsis, M., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, (1981) **77**, 1003.
- [43] Schulz, H.; Claeys, M.; Harms, S., Effect of water partial pressure on steady state Fischer-Tropsch activity and selectivity of a promoted cobalt catalyst, In (1997); Vol. 107, pp 193.
- [44] Schulz, H.; vein Steen, E.; Claeys, M., Selectivity and mechanism of Fischer-Tropsch synthesis with iron and cobalt catalysts, In (1994); Vol. 81, pp 455.
- [45] Dry, M. E.; Chem, J., *Technol Biotechnol*, (2001) **77**, 43.
- [46] Dry, M. E.; Steynberg, A. P., (2004), 406.
- [47] Geerlings, J. J. C.; Wilson, J. H.; Kramer, G. J.; Kuipers, H. P. C. E.; Hoek, A.; Huisman, H. M., *Applied Catalysis A: General*, (1999) **186**, 27.
- [48] Panagiotopoulou, P.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E., *Applied Catalysis B: Environmental*, (2009) **88**, 470.
- [49] Agrafiotis, C.; Tsetsekou, A.; Ekonomakou, A., *Journal of Materials Science Letters*, (1999) **18**, 1421.
- [50] Calvin H. Bartholomew, R. J. F. Ed. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Blacki Academic & Professional: (1987); Vol. 64-66, pp 117.
- [51] M.V. Twigg, D. E. W. Ed. *Structured Catalysts and Reactors*, Marcel Dekker inc.: New York, (1998); Vol. 59.
- [52] V.M.Gryaznov, N. V. O. Ed. *Structured Catalysts and Reactors*, Marcel Dekker inc: New York, (1998); Vol. 435.
- [53] Tronconi, E.; Groppi, G., *Chemical Engineering Science*, (2000) **55**, 6021.
- [54] Matatov-Meytal, Y.; Sheintuch, M., *Applied Catalysis A: General*, (2002) **231**, 1.
- [55] Martínez, L. M., Preparación de monolitos metálicos... In CSIC-US: (2006).
- [56] Farrauto, R. J.; Heck, R. M., *Kinetics and Catalysis*, (1998) **39**, 594.
- [57] Cybulski, A.; Moulijn, J. A., *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, (1994) **36**, 179.

# CAPÍTULO II

## TÉCNICAS EXPERIMENTALES

---

En este capítulo se describen las técnicas utilizadas para la caracterización de los catalizadores sintetizados, esto es, las herramientas con que contamos para establecer relaciones estructura-actividad. Se incluyen técnicas de caracterización clásicas de adsorción, análisis térmico, espectroscopías y microscopías.



## FLUORESCENCIA DE RAYOS X

---

La fluorescencia de rayos X utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X característica que genera una muestra excitada con otra fuente de rayos X para realizar un análisis elemental cualitativo y cuantitativo.

Las medidas se realizaron en espectrofotómetro de dispersión de longitud de onda AXIOS PW4400 (Panalytical), con ánodo de Rh como fuente de radiación. Las muestras fueron soportadas sobre pastillas de ácido bórico, sobre las cuales se depositó y prensó la muestra diluida al 10% p/p en cera.

## FISISORCIÓN DE N<sub>2</sub>

---

Mediante esta técnica pueden establecerse las propiedades texturales de un sólido, a partir de los parámetros conocidos como **superficie específica** que corresponde a la superficie total accesible del material; **forma de poro**, donde de acuerdo con De Boer<sup>[1]</sup> se sigue una clasificación según la forma de las isotermas de adsorción-desorción; **volumen de poro**, que comprende el volumen intra y extragranular; **diámetro promedio de poro**, obtenido por la relación volumen de poro/superficie específica y un coeficiente que depende de la forma de los poros y por último la **distribución de tamaño de poro**, importante a la hora de determinar el tamaño de poro medio.

Las propiedades texturales de los sólidos fueron obtenidas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77K en un equipo Tristar II de Micromeritics. Para la obtención de la superficie específica se aplicó el método BET en las isotermas de adsorción<sup>[2]</sup>. Los tamaños y distribución de poros se calcularon a partir de la curva de desorción de la isoterma por el método BJH<sup>[3]</sup>. Se siguieron las recomendaciones de la IUPAC recogidas en el trabajo de Gregg y Sing<sup>[4]</sup>. Las muestras fueron previamente degasificadas durante 2h a 250°C en vacío mediante un sistema degasificador de muestras VacPrep 061 también de Micromeritics.

## DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

---

El análisis por difracción nos proporciona información cualitativa y cuantitativa acerca de las fases cristalinas presentes en la muestra, puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico.

Cuando un haz de radiación electromagnética, monocromática y de longitud de onda del orden de la distancia interplanar (rayos X), incide sobre una muestra cristalina se produce un fenómeno conocido como difracción<sup>[5]</sup>. Las ondas dispersadas por el cristal que interfieren de forma constructiva dan lugar a la aparición de máximos de intensidad según ciertas direcciones que vienen determinados por la ecuación de Bragg (Ec. 7):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad \text{Ec. 7}$$

donde  $n$  es el orden de difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar de la familia de planos (hkl) y  $\theta$  es el ángulo de difracción.

El tamaño de dominio cristalino puede ser estimado empleando la ecuación de Debye-Scherrer (Ec. 8):

$$d = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad \text{Ec. 8}$$

donde  $d$  es el tamaño de cristal,  $K$  es una constante que depende del factor de forma de cada material y que normalmente toma un valor comprendido entre 0,87 y 1, típicamente 0,9<sup>[6]</sup>,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente y  $\beta$  es el ancho a altura media de la reflexión en  $2\theta$ . Este valor usualmente se calcula respecto a una muestra estándar (muy cristalina, es decir, con un tamaño de dominio de cristal elevado) con un valor de  $\beta_{\text{estándar}}$  en un ángulo  $2\theta$  próximo al pico sobre el que se quiere hacer el cálculo. La expresión que se utiliza para calcular el valor de  $\beta$  es la siguiente:

$$\beta = \beta_{\text{muestra}} - \beta_{\text{estándar}} \quad \text{Ec. 9}$$

Para los cálculos realizados en este trabajo, el material de referencia utilizado ha sido silicio monocristalino, determinado mediante el pico correspondiente al plano (111) a  $2\theta=28,37$ , de un monocristal de silicio de  $2000 \text{ \AA}$ , resultando tener un valor de FMHW= 0,110.

El valor de los parámetros de red puede ser obtenido a partir de la posición de los picos del difractograma. Una vez que tenemos la posición de los picos, asignamos el plano al que

pertenecen comparándolo con una estructura similar de la base de datos. Ya asignados, se calculan los parámetros de red según el tipo de celda unidad. En el caso de la estructura tipo rutilo, la celda unidad es tetragonal  $a=b \neq c$

Y la ecuación (Ec. 10) que los relaciona es:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Ec. 10}$$

La cual permite una simplificación cuando  $l=0$  (Ec. 11)

$$a = d * \sqrt{h^2 + k^2} \quad \text{Ec. 11}$$

El análisis de las muestras por difracción de rayos X se realizó empleando un difractómetro X'Pert Pro PANalytical. Las medidas se llevaron a cabo con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5404 \text{ \AA}$ ; 45KV y 40mA), con un monocromador de haz difractado de grafito y un detector de rayos X de estado sólido X'Celerator, con apertura de  $2,18^\circ$ . Se trabajó, para los difractogramas generales, en modo de barrido continuo, desde  $10^\circ$  a  $80^\circ 2\theta$ , empleando un paso de  $0,05^\circ$  y un tiempo por paso de 80 s. Para la determinación de los parámetros de red se obtuvieron difractogramas con mayor definición, disminuyendo el paso ( $0,01^\circ$ ) y aumentando el tiempo por paso (210 s).

Los valores de  $\beta_{\text{muestra}}$  se obtuvieron a partir del *software* de análisis de patrones de difracción X'pert Highscore Plus 3.0 (2009). Para cada patrón de difracción, la determinación estructural se realizó por comparación con la base de datos PDF2 ICDD2002 (*Powder Diffraction File 2, International Center of Diffraction Data, 2002*).

Las medidas de difracción de rayos X bajo diferentes atmósferas y en función de la temperatura fueron realizadas en una cámara de alta temperatura ANTON PAAR HTK 1200, con un difractómetro idéntico al anterior, trabajando con un tamaño de paso de  $0,05^\circ$  y un tiempo equivalente de adquisición de 30 s. Los gases empleados para este análisis fueron alimentados a través de una unidad mezcladora de gases provista de controladores de flujo másico Bronkhorts.

## MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA

---

El poder de la microscopía reside sobre todo en la posibilidad de la observación “directa” de las muestras. La resolución está limitada sin embargo por la longitud de onda característica de la fuente de iluminación. Las microscopías electrónicas utilizan haces de electrones como fuente de iluminación, con el fin de conseguir una resolución que puede llegar al orden de los Angstrom, mientras que la microscopía óptica sólo llega al orden de las micras. Se utilizaron dos microscopios electrónicos diferentes, el microscopio electrónico de barrido (SEM) y el de transmisión (TEM). Ambos tienen características comunes como un cañón de electrones, lentes condensadoras, objetivo y sistema de vacío. La diferencia fundamental reside en la manera que forman y magnifican la imagen. El SEM utiliza los electrones secundarios emitidos por la muestra y posibilita conocer la morfología superficial de la muestra, y el TEM utiliza el haz transmitido a través de la muestra y nos permite conocer la micromorfología de los sólidos estudiados y eventualmente, la presencia de fases cristalinas, tamaño de partícula metálica y límite de grano.

Las imágenes de SEM fueron obtenidas en un microscopio electrónico de barrido HITACHI S-4800 SEM-FEG, provisto de detectores de electrones secundarios y retrodispersados. Las muestras fueron dispersadas en etanol absoluto mediante ultrasonido y depositadas en rejillas de Cu recubiertas de una fina capa de carbón amorfo. Las imágenes de STEM fueron obtenidas en el modo de transmisión de este microscopio y las muestras preparadas de forma similar, con la diferencia que éstas fueron reducidas previamente y depositadas en una rejilla especial cubierta con una película de carbón perforada (LACEY Carbon Film). Las imágenes de TEM fueron obtenidas con un equipo PHILIPS CM200, equipado con microanálisis (EDS), con un tamaño mínimo de spot de 15 nm y resolución máxima entre dos puntos de 2,8 Å. Las imágenes de alta resolución (HRTEM) se obtuvieron en un equipo JEOL2010F. La resolución espacial de éste en condiciones de desenfoque de Scherzer es de 0,19 nm.

## Reducción con H<sub>2</sub> a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>), quimisorción de H<sub>2</sub> Y desorción de H<sub>2</sub> a temperatura programada (TPD-H<sub>2</sub>)

---

**TPR-H<sub>2</sub>** o reducción a temperatura programada, es una técnica de caracterización fundamental en catálisis heterogénea donde un sólido es expuesto a una rampa de temperatura en atmósfera reductora, en flujo de H<sub>2</sub> en este caso. Empleando un detector de conductividad térmica se sigue el consumo de hidrógeno, previa calibración del equipo utilizando una masa conocida de un patrón de CuO (Stream Chemicals, 99,999% puro), resultando unos perfiles de reducción en función de la temperatura de los que se infiere el estado de oxidación de la muestra<sup>[7]</sup> o el porcentaje de reducibilidad. En nuestro caso, la muestra es llevada a 300°C a una velocidad de 10°C/min, que simula las condiciones de activación de nuestro catalizador en los experimentos de selección de catalizador y optimización de condiciones. Es por ello que esta situación es aprovechada para realizar consecutivamente los experimentos de **quimisorción de H<sub>2</sub>**. En estos experimentos, la muestra reducida gracias a la experiencia de reducción a temperatura programada se debe encontrar activada. Previamente se procede a una limpieza de la superficie en atmósfera de Ar a 310°C durante 1h. Posteriormente se enfría el reactor hasta 75°C<sup>[8]</sup> y se procede al análisis por pulsos de H<sub>2</sub>. La relación molar de átomos de H<sub>2</sub> quimisorbido frente a la cantidad total de átomos de Ru (H/Ru) se usa para evaluar la dispersión (Ec. 12)<sup>[9]</sup>, asumiendo que los átomos de H<sub>2</sub> se adsorben disociativamente sobre los átomos de Ru, es decir, suponiendo un factor estequiométrico  $S=2$ , como proponen la mayoría de los autores<sup>[8, 10, 11]</sup>, dado que la estequiometría de la quimisorción de H<sub>2</sub> no depende del tamaño de partícula<sup>[12]</sup>, como es el caso de la quimisorción selectiva de O<sub>2</sub> y CO. La ecuación utilizada fue la siguiente

$$D (\%) = 100 \frac{(V_{STP} * S_i)}{22414} * \left( \frac{F_i}{PM_i} \right)^{-1} \quad \text{Ec. 12}$$

donde  $V_{STP}$  es el volumen de H<sub>2</sub> total consumido por la muestra, por gramo,  $S_i$  es el factor estequiométrico del sólido,  $F_i$  es la fracción de fase activa por gramo de muestra y  $PM_i$  es el peso molecular de la fase activa. El tamaño medio de cristal se estimó a partir de la ecuación Ec. 13<sup>[9]</sup>:

$$d_i = \frac{6 * V_i}{D * a_i} \quad \text{Ec. 13}$$

asumiendo que las partículas de Ru son hemiesféricas y donde  $V_i$  es el volumen de un átomo metálico del *bulk* y  $a_i$  es el área expuesta por un átomo metálico de la superficie.

En el anterior experimento alcanzamos la saturación de los centros activos por quimisorción de  $H_2$ . A continuación de esta experiencia se realiza una experiencia **TPD- $H_2$** , que consiste en un experimento a temperatura programada en atmósfera inerte. Previamente se realiza una limpieza con gas inerte a temperatura ambiente para eliminar el posible hidrógeno fisisorbido. El perfil resultante depende de los sitios con capacidad para quimisorber hidrógeno y la fuerza con que lo hacen.

Las tres experiencias anteriores (TPR- $H_2$ , quimisorción de  $H_2$  y TPD- $H_2$ ) se llevaron a cabo consecutivamente en un equipo MICROMERITICS Autochem II. Aproximadamente 100mg de catalizador fueron cargados en un reactor de cuarzo en forma de U. Para el TPR- $H_2$  y el experimento de quimisorción se utilizó una mezcla gaseosa de  $H_2$  en argón al 10% v/v. El flujo para las experiencias de temperatura programada fue 25 ml/min. El agua producto de la reducción es retenida en una trampa fría (-12°) antes de llegar al TCD.

### ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DIFERENCIAL (ATD/TG)

---

Es una técnica que proporciona el perfil combinado de pérdidas de peso de la muestra con el perfil de intercambios de calor, lo que la convierte en una técnica muy útil para un análisis general primario. El análisis ATD fue realizado en un equipo TA Instruments Q600.

### OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO/MS)

---

Consiste en el tratamiento térmico de la muestra en atmósfera oxidante. Esta técnica es útil tanto en la optimización del pretratamiento del catalizador como en la caracterización después de reacción, descubriendo posibles especies carbonáceas que se puedan formar en el sólido en un proceso de descomposición térmica de hidrocarburos<sup>[13]</sup>. El consumo de oxígeno junto con el análisis de los gases producidos y la temperatura a la que se producen nos permite identificar las especies que se encontraban adsorbidas en la muestra.

El análisis TPO fue llevado a cabo en un equipo de diseño propio, donde 40 mg de muestra fueron depositados en un tubo de cuarzo en forma de U, sobre un lecho de lana de cuarzo. A continuación se elevó la temperatura hasta 600°C (rampa=10°C/min) en presencia de 50 ml de He y se enfrió a temperatura ambiente. Posteriormente se volvió a calentar hasta 900°C (r=10°C/min) en atmósfera oxidante ( $O_2/He$  (21% v/v)). El análisis de los gases desorbidos fue seguida mediante un espectrómetro de masas Balzers Omnistar.

---

## ESPECTROSCOPÍAS

---

---

### ESPECTROSCOPÍA RAMAN

---

La espectroscopía Raman se basa en un proceso fotónico en el que la radiación incidente es dispersada por la muestra, produciéndose transiciones de tipo vibracional y rotacional. De sus espectros se obtiene la identificación de los compuestos presentes en la muestra y es sensible a cambios estructurales. No conlleva ningún tipo de preparación de muestra especial, no altera la superficie donde se realiza el análisis y al durar pocos segundos puede emplearse para el seguimiento de cambios en el sólido durante la reacción *in situ*.

Las medidas de espectroscopía Raman se realizaron en un microscopio dispersivo Horiba Jobin Yvon (HR800) con apertura confocal de 1000  $\mu\text{m}$ , equipado con una rejilla de difracción de 600 ranuras/mm y un detector CCD, utilizando un láser verde ( $\lambda=532,14$  nm; potencia máxima 20 mW). Para evitar posibles cambios en la muestra por sobrecalentamiento se disminuyó la potencia de trabajo del láser a 5mW, con un filtro neutro de densidad óptica. Para las medidas a temperatura ambiente se utilizó un objetivo 50x. Para las medidas *in situ* se utilizó un objetivo de larga distancia 20x y una cámara LINKAM CCR1000, que permite trabajar a temperaturas de hasta 1000°C en atmósfera controlada.

---

### ESPECTROSCOPÍA UV/VIS

---

El óxido de titanio es un semiconductor indirecto<sup>[14]</sup>. Mediante el espectro de reflectancia difusa de UV/Vis se puede obtener información de las transiciones electrónicas de éste y calcular la energía de la banda prohibida o *bandgap*. El bandgap de los catalizadores fue calculado a partir de los valores de las transiciones indirectas. Inicialmente se transforman las unidades de reflectancia en unidades Kubelka-Munk, llegando a un coeficiente de absorción  $\alpha$ . Las transiciones indirectas se obtienen representado la raíz cuadrada del producto del coeficiente de absorción multiplicada por la energía del fotón en eV<sup>[15]</sup>. La extrapolación de la parte lineal de la curva a cero ofrece el valor del tránsito que produce la absorción.

El espectro UV-Vis fue obtenido en un espectrómetro Varian, modelo Cary 100, equipado con una esfera integradora, usando BaSO<sub>4</sub> como referencia.

---

**ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)**


---

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, XPS o ESCA (Espectroscopía electrónica para el análisis químico), es el método de caracterización de capas finas más popular actualmente, por su versatilidad y flexibilidad. Proporciona información sobre la naturaleza y el estado fisicoquímico superficial del sólido, a una profundidad de pocos nanómetros (<3 nm). Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico (Figura 1). Cuando un fotón de energía  $h\nu$  correspondiente a rayos X, incide sobre un átomo, un electrón de las capas más internas es expulsado con una energía cinética determinada ( $E_K$ ). Además, se produce la emisión de rayos X correspondiente al proceso de ocupación de la vacante por un electrón de un nivel superior. La energía cinética del electrón expulsado viene dada por la ecuación 14,

$$E_K = h\nu - E_b \quad \text{Ec.14}$$

donde  $E_K$  es la energía cinética del electrón,  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia de la radiación incidente y  $E_b$  es la energía del electrón en su estado fundamental, que es característica de cada elemento. Los valores medidos experimentalmente para los fotoelectrones vienen dados por la ecuación 15.

$$E_K = h\nu - E_b - E_w \quad \text{Ec.15}$$

donde  $E_w$  es la función trabajo del espectrómetro.

Las energías de enlace del electrón dependen del entorno químico del átomo, lo que hace que la técnica XPS sea muy útil en la determinación cualitativa del estado de oxidación y coordinación de los átomos.

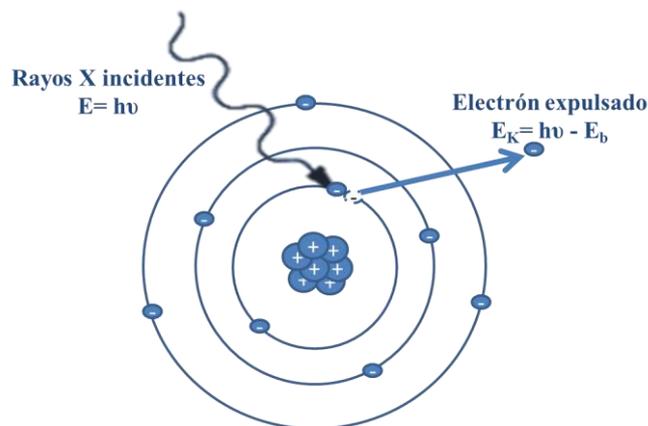


FIGURA 1. Esquema del efecto fotoeléctrico.

La técnica XPS es también una técnica cuantitativa, en el sentido que el número de electrones recibidos para una determinada transición es proporcional al número de átomos en la superficie.

Los análisis de XPS se llevaron a cabo en un espectrómetro de fotoelectrones LEYBOLD-HEREUS, modelo LHS-10/20, trabajando con una radiación monocromática de Al  $K_{\alpha}$  (1486,6 e.V.), un potencial de 11kV y una intensidad de 30 mA. La cámara de análisis opera bajo condiciones de ultra-alto vacío, con una presión alrededor de  $5 \cdot 10^{-9}$  torr. La evacuación se realizó durante 1h a 150°C. Los espectros se calibraron con la energía del C (1s) a 284,6 e.V.

## EVALUACIÓN CATALÍTICA

---

El potencial catalítico de los sólidos preparados se evaluó en la reacción de metanación selectiva de CO. Se estudiaron principalmente dos situaciones diferentes: en metanación selectiva de CO de una mezcla de gases que simula la corriente de reformado a la salida de una unidad WGS (CO $\approx$ 1%) o a la salida de una unidad PROX (CO $\approx$ 300 ppm). Todas las experiencias se llevaron a cabo en el mismo equipo y siguiendo la metodología definida a continuación.

Los gases empleados para las reacciones fueron: N<sub>2</sub> (Air Liquide, 99,999%), H<sub>2</sub> (Air Liquid, 99,999%), CO (Linde, 98,999%), CO<sub>2</sub> (Linde, 99,999%) y CO/N<sub>2</sub> (Linde, 4% (v/v)). Todos los experimentos catalíticos se realizaron en un equipo @Microactivity Reference, de la empresa PID Eng&Tech. La Figura 2 muestra un esquema 3D del equipo. La reacción se lleva a cabo en un reactor tubular de acero inoxidable AISI316, de 9 mm de diámetro interior y lecho fijo. La muestra, en polvo, descansa sobre lana de vidrio o cuarzo y está diluida en sólido inerte (cuarzo, vidrio o carborundum) hasta alcanzar una altura de 5mm. El sistema de entrada de gases está formado por 4 controladores de flujo másico. El sistema de entrada de vapor de agua consta de una bomba HPLC Gilson 307 y un evaporador. Los gases se reúnen en un mezclador antes de su entrada en el reactor. La corriente está debidamente calefactada con la ayuda de una caja caliente para evitar puntos fríos. El equipo está provisto además de una célula peltier en la parte posterior, que permite la separación del agua por condensación a la salida del reactor. El sistema de análisis se compone de un sensor espectrofotométrico de CO<sub>2</sub> (VAISALA GMT220) y de un microcromatógrafo de gases Varian microGC\_4900 de dos canales: un Molecular Sieve 5A, que permite separar H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub>, y una PORAPLOT Q, que permite separar CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> ambas provistas con detectores de conductividad térmica (TCD). Antes de cada

experiencia se procede a la recolección de los datos del blanco gracias a la válvula de 6 vías que permite cambiar el recorrido de gases y trabajar en bypass. Se tomaron 9 análisis cromatográficos por temperatura analizada. La duración de cada análisis es de 2 minutos. La duración total por experimento varió dependiendo del tipo de experiencia y teniendo en cuenta el tiempo necesario para estabilizar la temperatura de reacción en cada medida. La cuantificación se realizó tomando el  $N_2$  como patrón interno.

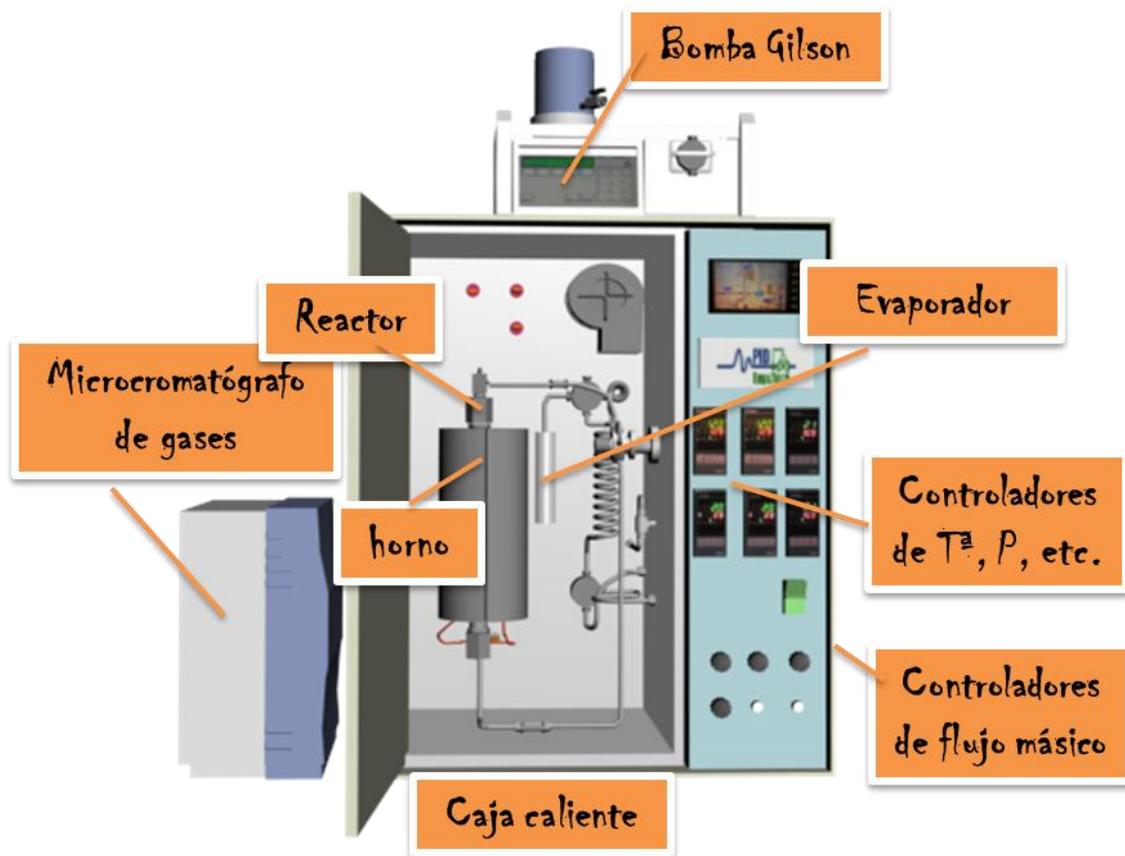


FIGURA 2. Microactivity Reference PID Eng&Tech

La composición de la mezcla reactiva fue la siguiente:  $H_2$  (50%),  $CO_2$  (10-20%),  $H_2O$  (10-20%), y  $CO$  (0,03-1%), balanceada con  $N_2$  hasta completar el flujo total requerido. Las variaciones de  $CO$  imitan las concentraciones típicas a la salida de las unidades WGS y PROX. El  $CO_2$  y el  $H_2O$  se mantuvieron inicialmente al 15%, pero se realizaron estudios de estabilidad con posibles fluctuaciones de estos gases entre 10-20%. Análogamente, la mayoría de los ensayos se hicieron a velocidades espaciales de  $80000 \text{ ml.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$  WHSV (*Weight Hourly Space Velocity* o velocidad por gramo de catalizador) y  $37500 \text{ h}^{-1}$  GHSV (*Gas Hourly Space Velocity* o velocidad por volumen de lecho catalítico) y donde el flujo total fue de  $200 \text{ ml/min}$ , excepto en los ensayos de velocidad espacial que se redujo a la

mitad y a un tercio de la inicial. Las conversiones y el factor de selectividad se calcularon de acuerdo con las ecuaciones 16, 17 y 18:

$$X_{CO} (\%) = \frac{(F_{COin} - F_{COout})}{F_{COin}} * 100 \quad \text{Ec. 16}$$

$$X_{CO_2} (\%) = \frac{(F_{CO_2in} - F_{CO_2out})}{F_{CO_2in}} * 100 \quad \text{Ec. 17}$$

$$\text{Selectividad } \frac{CO}{CO_2} (\%) = \left( \frac{X_{CO} * F_{COin}}{F_{CH_4out}} \right) * 100 \quad \text{Ec. 18}$$

y donde el  $F_{CO}$ ,  $F_{CO_2}$  y  $F_{CH_4}$  son, respectivamente, los flujos, en ml/min de CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> y donde los subíndices *in* y *out* definen si se trata de la corriente a la entrada (bypass) o a la salida del reactor.

Por otro lado, la selectividad hacia metano<sup>[16]</sup> se calculó mediante la ecuación 19

$$\text{Selectividad hacia } CH_4 (\%) = \left( \frac{C_{CH_4,out} / \nu_{CH_4}}{\sum_i C_{i,out} / \nu_i} \right) * 100 \quad \text{Ec. 19}$$

donde  $C_{i,out}$  y es la concentración de producto *i* a la salida y  $\nu_i$  el número de carbonos que tiene en su fórmula molecular.

**REFERENCIAS**

---

- [1] Boer, J. H. D., *Butterworths*, (1958),
- [2] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., *Journal of the American Chemical Society*, (1938) **60**, 309.
- [3] Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P., *Journal of the American Chemical Society*, (1951) **73**, 373.
- [4] Gregg, S.; Sing, K., *Surface and colloid science*, (1976) **9**, 231.
- [5] Atkins, P. W., *Physical Chemistry*, Oxford University Press, (1994).
- [6] Warren, B. E., *X-Ray Diffraction*, Dover Publications. Inc: New York, (1990).
- [7] Robertson, S. D.; McNicol, B. D.; De Baas, J. H.; Kloet, S. C.; Jenkins, J. W., *Journal of Catalysis*, (1975) **37**, 424.
- [8] Shen, X.; Garces, L.-J.; Ding, Y.; Laubernds, K.; Zerger, R. P.; Aindow, M.; Neth, E. J.; Suib, S. L., *Applied Catalysis A: General*, (2008) **335**, 187.
- [9] Webb, P. A.; Orr, C., *Analytical methods in fine particle technology*, Micromeritics Instrument Corporation: (1997).
- [10] Masthan, S. K., *Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry*, (1996) **35**, 31.
- [11] Taylor, K. C.; Sinkevitch, R. M.; Klimisch, R. L., *Journal of Catalysis*, (1974) **35**, 34.
- [12] Goodwin Jr, J. G., *Journal of Catalysis*, (1981) **68**, 227.
- [13] Querini, C. A.; Fung, S. C., *Catalysis Today*, (1997) **37**, 277.
- [14] Colmenares, J. C.; Aramendía, M. A.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Urbano, F. J., *Applied Catalysis A: General*, (2006) **306**, 120.
- [15] Torrent, J. a. B., V., *SSSA Book Series, nº5*, (2008) **5**, 366.
- [16] Panagiotopoulou, P.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E., *Applied Catalysis B: Environmental*, (2009) **88**, 470.

# CAPÍTULO III

## SELECCIÓN DEL CATALIZADOR

El conjunto de estudios realizados en este capítulo tiene como objetivo la selección del catalizador Ru/TiO<sub>2</sub> más adecuado para metanación selectiva de CO en presencia de CO<sub>2</sub>. Se estudiarán variables tales como la fase de TiO<sub>2</sub>, el método de síntesis, el porcentaje de Ru (carga metálica), la atmósfera y las condiciones del pretratamiento, escogiéndose aquellas técnicas que puedan proporcionar más información para la optimización de cada variable.

Los experimentos catalíticos se realizaron sobre corrientes con una composición modelo de la salida de una unidad de reformado y con una concentración de CO elevada. A pesar de que nuestro objetivo es optimizar un catalizador para una unidad de metanación situada al final del proceso de limpieza de la corriente de H<sub>2</sub> y por tanto tendrá que tratar concentraciones de CO muy inferiores, es conveniente una relativa alta cantidad de CO para poder discriminar el catalizador con mejor comportamiento. Debido a que este estudio está dirigido a una aplicación industrial, el criterio de selección se hizo en base a las prestaciones catalíticas del catalizador.

El catalizador seleccionado al final de este capítulo, será el protagonista de los siguientes estudios.



# CAPÍTULO IV

## ADICIÓN DE DOPANTES

---

En este capítulo se estudiará el efecto que produce la adición de ciertos elementos (Pt, Rh y Sn) en pequeñas cantidades (0,5% en peso) sobre el catalizador seleccionado en el capítulo III, en un intento de mejorar las prestaciones catalíticas de éste en las condiciones modelo establecidas anteriormente (1% de concentración de CO, velocidad espacial de  $WHSV=80.000 \text{ ml.h}^{-1}\text{.g}^{-1}$  y  $GHSV=37.500 \text{ h}^{-1}$  y activación a la misma temperatura que el catalizador seleccionado en flujo de  $\text{H}_2$ ) y a concentraciones de CO inferiores (300 ppm).



## INTRODUCCIÓN

---

Los promotores son sustancias que se añaden en pequeñas cantidades al catalizador para aumentar su actividad catalítica. Se clasifican en cuatro tipos<sup>[1]</sup>: estructurales, texturales, electrónicos y promotores de resistencia al envenenamiento del catalizador, aunque en la práctica, el resultado de un promotor puede ser debido a la contribución de varios efectos. En la reacción de metanación selectiva de CO, se ha estudiado el efecto de los promotores en catalizadores de Ni y Ru. Así, Chen et al.<sup>[2]</sup> estudiaron el efecto promotor de Ru en catalizadores de Ni soportados sobre alúmina para metanación selectiva de CO, encontrando que el dopaje con Ru mediante impregnación amplía el posible intervalo de temperaturas de trabajo. Tada y col.<sup>[3]</sup>, por su parte, adicionaron pequeñas cantidades de Ni, Co, Fe, La y K a un catalizador Ru/TiO<sub>2</sub>, encontrando el Ru-Ni-La/TiO<sub>2</sub> más activo. El níquel favorece la metanación de CO, sin favorecer la de CO<sub>2</sub>, mientras que el lantano proporciona una densidad electrónica mayor a la partícula activa de Ru, lo cual facilita la disociación del enlace CO.

Con estos precedentes, en este capítulo se aspira a mejorar las prestaciones catalíticas del catalizador optimizado, mediante la adición de pequeñas cantidades (0,5% metal) de Rh, Pt y Sn (promotores). La elección de Rh es debida a varios factores. En primer lugar, por su capacidad de formar solución sólida en una matriz de Ru<sup>[4]</sup>. Además al poseer un electrón más en su configuración electrónica, puede proporcionar más densidad electrónica a la partícula activa en conjunto, pudiendo facilitar la rotura del enlace C-O adsorbido. Al igual que el Rh, el Pt también forma aleación con el Ru, adoptando una estructura hcp a concentraciones de Ru en la partícula mayores del 80%<sup>[5]</sup>, es decir formando solución sólida Pt (Ru). En nuestro caso la concentración de Ru en la partícula es de más del 95%, si la distribución del Pt fuera totalmente homogénea. El platino posee una aún mayor densidad electrónica que podrá facilitar la rotura del CO adsorbido. Tanto el Rh como el Pt tienen propiedades intrínsecas como catalizadores para metanación. En cuanto al Sn, algunos autores<sup>[6]</sup> muestran en sus trabajos que la adición de Sn a un catalizador basado en Ru induce cambios en las propiedades de adsorción de las especies químicas sobre el sólido, que podrían ser favorables para la hidrogenación de unas especies frente a otras. Por ejemplo, para aumentar la selectividad de la hidrogenación del enlace C-O frente al C-C, en hidrogenación selectiva de aldehídos  $\alpha$ - $\beta$  insaturados, una de las estrategias consiste en crear catalizadores cuya fase activa conste de partículas bimetalicas, donde metales electropositivos son asociados en la misma partícula con átomos de un mayor potencial redox<sup>[7]</sup>. Este aumento de la selectividad se suele explicar en dos términos: el metal electropositivo B actúa como un ligando donador de electrones que incrementa la

densidad en el metal A y debido a esto decrece la energía de enlace, particularmente la del enlace C-C, favoreciendo la hidrogenación del enlace C-O respecto del C-C. Este efecto ha sido estudiado ampliamente por Delbecq and Sautet<sup>[8]</sup>. La otra teoría sostiene que los metales electropositivos actúan como sitios electrofílicos o sitios de Lewis para la adsorción y activación del enlace C-O mediante el par solitario del átomo de oxígeno. Además, el SnO<sub>2</sub> tiene estructura rutilo, por lo que se espera un crecimiento epitaxial sobre las islas de RuO<sub>2</sub> depositadas a su vez sobre la estructura rutilo del óxido de titanio.

### PREPARACIÓN DE LOS SÓLIDOS

---

Los catalizadores dopados se prepararon por impregnación húmeda, utilizando como soporte el catalizador seleccionado en el capítulo 3 (sólido base). Como precursores metálicos, se utilizaron Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Alfa Aesar), Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Johnson Matthey) y SnCl<sub>4</sub> (Johnson Matthey), disueltos en exceso de agua, con un contenido nominal del 0,5% de metal dopante en el peso del catalizador total. Después de la adición del metal, los sólidos dopados con Rh y Sn fueron calcinados nuevamente a 400°C por 2h y el dopado con Pt fue calcinado a 350°C por 8h, según un método optimizado en nuestro laboratorio para asegurar la homogeneidad de la muestra. Según este método de impregnación sucesiva, las partículas de RuO<sub>2</sub> depositadas en primer lugar sirven a modo de sitios de nucleación de las especies metálicas depositadas en segundo lugar<sup>[5]</sup>. Los catalizadores se nombrarán de acuerdo con los metales soportados por orden de adición en la síntesis, de manera que el catalizador sin dopar se nombrará Ru, mientras que los dopados con Rh, Pt y Sn se nombrarán RhRu, PtRu y SnRu.

### FRX Y FISISORCIÓN DE N<sub>2</sub>

---

En la Figura 1 se presentan las isotermas de adsorción de los sólidos preparados. Éstas se ajustan al tipo IV, característica de sólidos mesoporosos, con ciclos de histéresis tipo H3. Las histéresis se cierran a presiones iguales a la presión de saturación, indicando la presencia de macroporos<sup>[9]</sup>. La distribución de tamaños de poro para los sólidos se encuentra representada en la Figura 2, donde se observa una similitud entre el catalizador monometálico y los bimetálicos de RhRu y PtRu. SnRu presenta una distribución de poro más estrecha y con un máximo desplazado a menor tamaño.

En la Tabla 1 se muestra un resumen de las propiedades texturales y el análisis elemental de las muestras. Todos los sólidos presentan valores de superficie específica similares (40±2, Tabla 1), aunque en cuanto al volumen de poro se presentan dos tendencias. Por una parte, un bloqueo parcial de poros por el estaño, ya que la muestra SnRu presenta el valor de volumen de poro más bajo (0,21 cm<sup>3</sup>/g) , y una distribución de poros más

estrecha con respecto de los demás. (intervalo 20-70 nm frente a 20-120 nm, aproximadamente). En la otra dirección se encuentran los catalizadores RhRu y PtRu que parecen ejercer un ligero efecto de expansión de poro. Ambos efectos son leves ya que la superficie específica de los sólidos es similar.

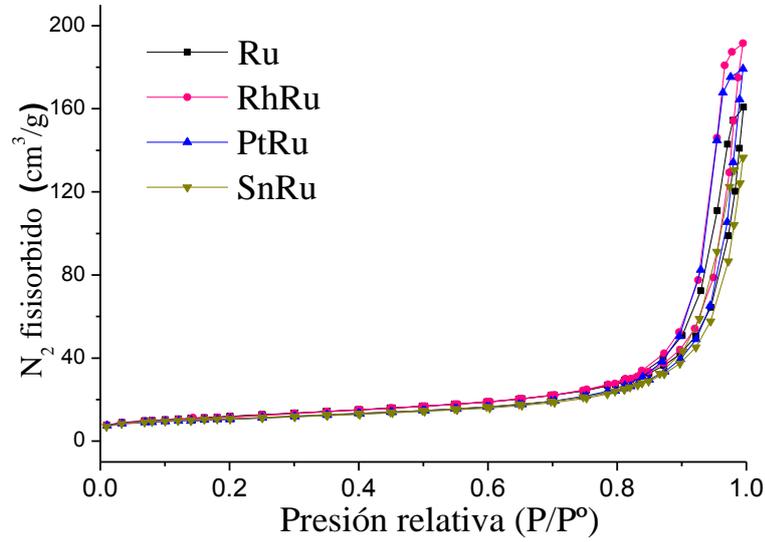


FIGURA 1. Isotermas de adsorción para las muestras Ru, RhRu, PtRu y SnRu

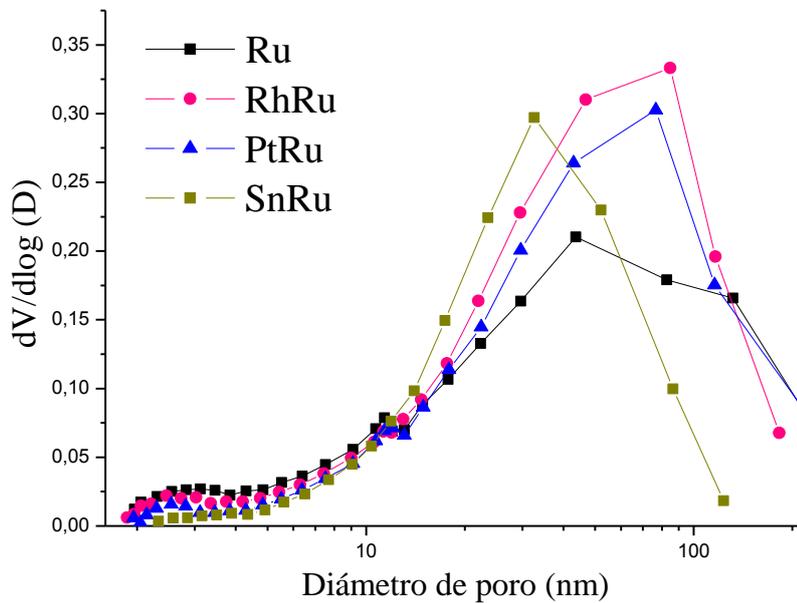


FIGURA 2. Distribución del volumen de poro para los sólidos Ru, RhRu, PtRu y SnRu.

TABLA 1. Propiedades texturales de los sólidos Ru, RhRu, PtRu y SnRu

| Muestra | $S_{BET}$ | Vporo | Máx. $\varnothing$ poro(nm) |
|---------|-----------|-------|-----------------------------|
| Ru      | 42        | 0,25  | 44                          |
| RhRu    | 42        | 0,30  | 85                          |
| PtRu    | 38        | 0,28  | 76                          |
| SnRu    | 38        | 0,21  | 33                          |

### DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La Figura 3 muestra los difractogramas correspondientes a los sólidos preparados. En primer lugar, no se detectaron picos de difracción correspondientes a los óxidos de las especies metálicas dopantes. Tampoco se observaron por DRX cambios en la cristalinidad de las fases, ni modificaciones estructurales del soporte.

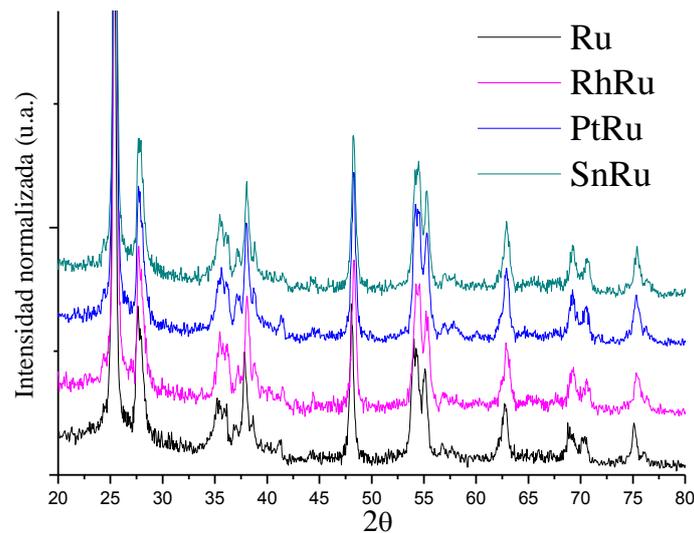


FIGURA 3. Difractogramas de las muestras Ru, RhRu, PtRu y SnRu

En la Figura 4 se muestran los difractogramas de las muestras reducidas, donde puede observarse la difracción correspondiente a la familia de planos del rutenio metálico (101), pero no se observan las difracciones correspondientes a las especies dopantes reducidas, posiblemente debido a la alta dispersión de estas especies. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos por el cálculo Debye-Scherrer aplicados al pico de difracción de rutenio metálico, para la determinación del tamaño cristalino de rutenio. El tamaño cristalino de Ru se puede considerar como el de tamaño de partícula, aunque no tienen por qué coincidir. Puede observarse un tamaño de partícula ligeramente superior para el RhRu y PtRu y un tamaño ligeramente inferior para el caso del SnRu, aunque no es posible

afirmarlo incuestionablemente, debido a que el valor está en el límite de error de la técnica.

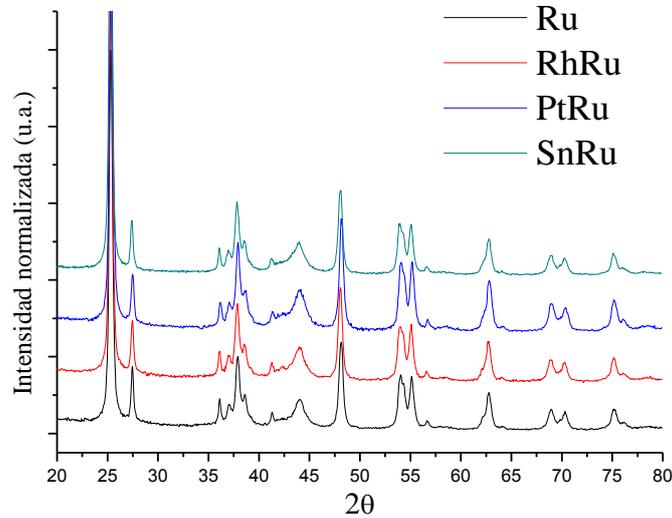


FIGURA 4. Difractogramas de las muestras Ru, RhRu, PtRu y SnRu reducidos.

TABLA 2. Cálculo Scherrer para el pico de Ru<sup>0</sup> de las muestras Ru, RhRu, PtRu y SnRu.

| Muestra | Posición (2θ) | Dominio cristalino RuO <sub>2</sub> (nm) |
|---------|---------------|--|
| Ru      | 44,0          | 7,1                                      |
| RhRu    | 44,0          | 7,6                                      |
| PtRu    | 44,3          | 7,6                                      |
| SnRu    | 43,9          | 6,9                                      |

### ESPECTROSCOPÍA UV/VIS

Los espectros de reflectancia difusa de UV/Vis, se muestran en la Figura 5. Se calculó el band gap a través de las transiciones indirectas del TiO<sub>2</sub> (Tabla 3). De nuevo la muestra dopada con Rh y con Pt presentan una tendencia (aumento del valor de band gap) y la muestra SnRu otra. Además, esta muestra es la que presenta menor intensidad relativa en la absorción principal. Sólo se observan las absorciones correspondientes al óxido de rutenio, como se describieron en el capítulo III. Ismail et al. obtuvieron resultados similares para el valor del bandgap de una muestra basada en Ru<sup>[11]</sup> y en Pt y Ru<sup>[12]</sup>. Diversos estudios experimentales y teóricos del dopaje de TiO<sub>2</sub> (anatasa) con Sn<sup>[13, 14]</sup>, muestran un incremento del valor del band gap respecto del soporte, hecho no observable en el caso de nuestra muestra. Por otro lado, la modificación de TiO<sub>2</sub> con especies óxido de estaño no promueven nuevas absorciones en el visible<sup>[15]</sup>, lo cual está de acuerdo con la muestra SnRu.

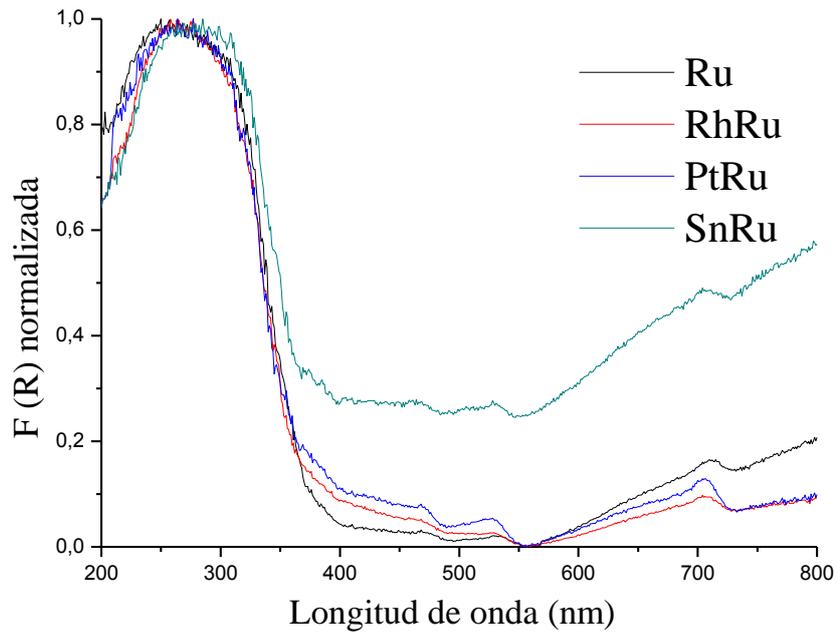


FIGURA 5. Espectros UV/Vis de reflectancia difusa para las muestras Ru, RhRu, PtRu y SnRu

TABLA 3. Energías del Bandgap para las muestras Ru, RhRu, PtRu y SnRu

| Muestra | E <sub>gap</sub> (e.V.) |
|---------|-------------------------|
| Ru      | 2,9                     |
| RhRu    | 3,1                     |
| PtRu    | 3,0                     |
| SnRu    | 2,9                     |

### TPR-H<sub>2</sub>, QUIMISORCIÓN DE H<sub>2</sub>, TPD-H<sub>2</sub>

En la Figura 6 se presentan los perfiles de reducción TPR-H<sub>2</sub> de los catalizadores dopados y del catalizador base, donde se puede observar que todos los catalizadores poseen los procesos de reducción descritos en el capítulo anterior correspondiente a especies de óxidos de rutenio. Además, los catalizadores dopados, presentan un cuarto proceso a baja temperatura (por debajo de 100°C). Éste es debido, en el caso del Rh y el Pt, a un proceso de *spill over* promovido por estos metales nobles<sup>[16]</sup>.

Kim et al<sup>[17]</sup>. Soportaron 1% de Pt sobre TiO<sub>2</sub>, calcinado a varias temperaturas, obteniendo en el perfil de reducción del sólido tres procesos de reducción a 100, 180 y 300°C. El primer proceso de reducción, que se puede observar en el catalizador PtRu, correspondería según estos autores a especies Pt bien dispersas en la superficie. Equivale al 8,6% de las especies reducibles, por lo que es probable que algunas especies de rutenio se hayan reducido prematuramente con el hidrógeno de *spill over*. Por otro lado, los demás

procesos quedan ocultos debido al solapamiento de éstos con los correspondientes a las especies de Ru. En el catalizador RhRu, a su vez, puede observarse un proceso de reducción a 500°C. Wang y Ruckenstein<sup>[18]</sup> impregnaron MgO con 1% de Rh, calcinándolo a 900°C, encontrando dos procesos de reducción a 350°C ( $\text{MgRu}_2\text{O}_4$ ) y 520°C ( $\text{Ru}_2\text{O}_3$ ). El último se correspondería con una zona de reducción encontrada en nuestro sólido a 500°C, con una temperatura de reducción más baja atribuible probablemente a una mayor dispersión de la especie  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, representa el 8% de las especies reducibles, y además el proceso de reducción a más baja temperatura, atribuido al fenómeno *spill over*, implica que parte de las especies de Rh se están reduciendo, así que ambos procesos (<100°C y 500°C) tienen que estar acompañado de especies de Ru o de reducción del soporte (SMSI) en el caso del de 500°C. El otro proceso a menor temperatura, correspondiente a una especie con una mayor interacción con el soporte, estaría dentro de la banda ancha de reducción principal, suponiendo que éste se produjera. Para finalizar, el perfil de SnRu, a pesar de ser bastante parecido a la muestra Ru, presenta una segunda región más ancha. Esta región alberga probablemente procesos de reducción de  $\text{SnO}_2$  a Sn metálico. Oropeza et al<sup>[19]</sup>, asignaron estos procesos de reducción por debajo de 280°C a especies Sn superficiales con diferentes interacciones Sn-O-Ti. No se observan la región de reducción de  $\text{SnO}_2$  bulk, encontradas a mayor temperatura en el  $\text{SnO}_2$  aislado. La reducción de estas especies a menor temperatura puede indicar interacciones fuertes Sn-Ru<sup>[20]</sup>. Además, en los perfiles TPR de los metales nobles sobre soportes susceptibles de ser reducidos se encuentran normalmente una zona de reducción a aproximadamente 180°C correspondiente a especies M-O<sub>v</sub>-Ti<sup>3+</sup>, relacionadas con el efecto SMSI<sup>[21, 22]</sup>. Esto sería un hecho común para el Ru, Rh y Pt. Las muestras presentaron una reducibilidad similar, de aproximadamente 100%, excepto en el caso de la muestra PtRu.

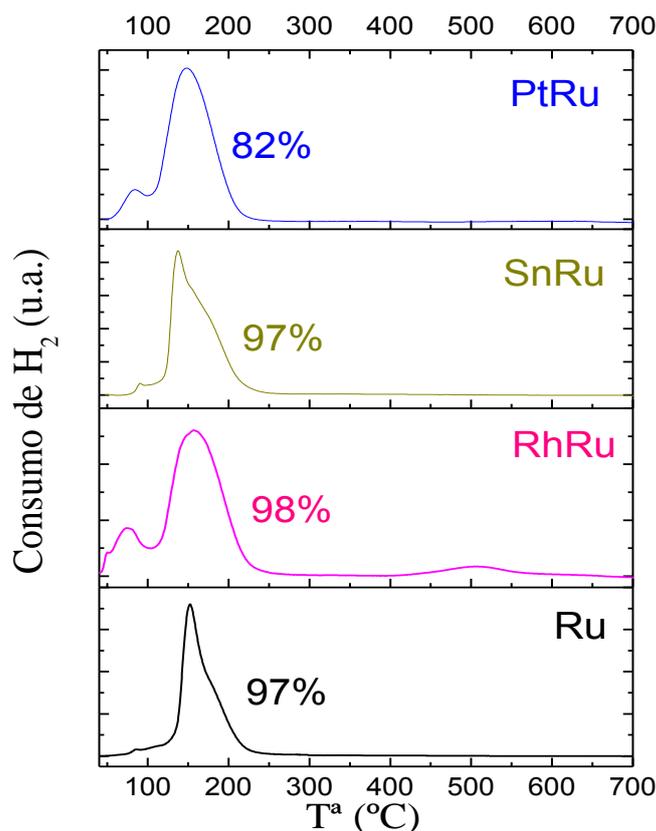


FIGURA 6. Perfiles TPR-H<sub>2</sub> de las muestras Ru, RhRu, PtRu y SnRu. Reducibilidad (%) de la muestra a la derecha de cada perfil.

La Tabla 4 muestra los resultados de dispersión por quimisorción de H<sub>2</sub>. Komaya et al.<sup>[23]</sup> mostraron en su trabajo las limitaciones de la quimisorción de hidrógeno para la determinación de partícula en el caso de una muestra Ru/TiO<sub>2</sub>. En primer lugar, la dispersión puede ser sobreestimada debido a que una fracción de H<sub>2</sub> adsorbido sufre *spill over* hacia el soporte. Como consecuencia pueden sobrestimarse el número de sitios activos. Por otro lado, si la muestra es sometida a tratamientos de reducción a alta temperatura, el metal puede sufrir encapsulamiento parcial por el soporte, subestimando el tamaño de partícula<sup>[24]</sup>. Para los cálculos de dispersión de los catalizadores dopados (Tabla 4), se tomaron en consideración los metales dopantes Rh y Pt (no así Sn) en la fracción total de fase activa en el sólido y se utilizó un factor estequiométrico ponderado, considerando que Rh y Pt adsorben H<sub>2</sub> con una estequiometría de S=1. De la misma manera, se consideraron para los cálculos valores ponderados de área y volumen de átomo en los cálculos de tamaño de partícula<sup>1</sup>. En la Tabla 4 puede observarse como la introducción de pequeñas cantidades de Rh o Pt disminuyen la capacidad de quimisorber hidrógeno. Por otro lado, la muestra SnRu aumenta su cantidad de hidrógeno absorbido.

<sup>1</sup> Valores de S,  $a_m$  y  $v_m$  obtenidos del *software* del equipo AUTOCHEM II

Aguilar-Ríos et al.<sup>[25]</sup>, obtienen resultados similares con catalizadores Pt modificados con Sn. Al ser dopados éstos con una relación Sn/Pt<1, el hidrógeno quimisorbido aumentaba. Para cantidades Sn/Pt>1 sin embargo, el valor de la monocapa de H<sub>2</sub> disminuía. Esto puede explicarse en términos de retrodonación. En el caso del Pt sólo, el orbital  $\sigma$  ocupado del H<sub>2</sub> dona carga al orbital 6s del Pt. Por su parte el Pt dona carga desde el orbital 5d<sub>yz</sub> al orbital  $\sigma$  antienlazante (retrodonación), desestabilizando así el enlace y disociándolo finalmente. En el caso de las partículas con contribución de Sn, el orbital que participa en la retrodonación tiene contribución del orbital 5p<sub>y</sub> del Sn. Esto produce una reducción de la transferencia de carga al orbital  $\sigma^*$  del H<sub>2</sub>, reduciendo la desestabilización del enlace H-H y por tanto haciéndolo menos activo. Esto explica la disminución de la quimisorción de H<sub>2</sub> a relación Sn/Pt>1, pero no el aumento de ésta cuando el radio Sn/Pt<1. Aguilar-Ríos et al. explican este aumento debido a que pequeñas cantidades de Sn favorecen la dispersión de Pt actuando como sitios de anclaje debido a, según cálculos teóricos<sup>[26]</sup>, la afinidad que tiene por el Sn el Pt (y por extensión todos los metales del grupo del platino (Ru, Rh, Pd, Os e Ir). Sin embargo, según estos autores, a pesar de aumentarse la dispersión, cada nuevo sitio debe ser menos activo. Por ello, observamos un aumento de la dispersión en el catalizador SnRu, aunque deberíamos observar a su vez, una disminución de la actividad en la evaluación catalítica.

TABLA 4. Dispersión y tamaño de partícula por quimisorción de H<sub>2</sub>

| Muestra | Monocapa (mmol H <sub>2</sub> /g) | Dispersión (%) | Tamaño de partícula (nm) |
|---------|-----------------------------------|----------------|--------------------------|
| Ru      | 0,181                             | 38,1           | 2,4                      |
| RhRu    | 0,184                             | 36,0           | 2,5                      |
| PtRu    | 0,148                             | 29,6           | 3,1                      |
| SnRu    | 0,219                             | 43,7           | 2,1                      |

En la Figura 7 se observan los perfiles de desorción de hidrógeno a temperatura programada para las muestras preparadas después de la experiencia de quimisorción, donde han adsorbido una cantidad de hidrógeno igual a una monocapa. Los perfiles muestran dos regiones de reducción, que se producen a la misma temperatura por una parte en las muestras Ru y RhRu y por otra en las PtRu y SnRu. Estos dos procesos de reducción han sido típicamente encontrados en metales de transición y han sido clasificados como H<sub>w</sub> (hidrógeno débilmente adsorbido) y H<sub>s</sub> (hidrógeno fuertemente adsorbido)<sup>[27-30]</sup>. Además, el trabajo de Sayari et al<sup>[28]</sup>, correlaciona una mayor cantidad de H<sub>w</sub> para partículas de Ru entre 0,9 y 2,2 nm, hecho que está de acuerdo con el presente trabajo, excluyendo la muestra de SnRu que presenta otro comportamiento. Esto puede ser debido a que la adsorción/desorción de H<sub>2</sub> se produce de forma distinta, donde la

quimisorción no es disociativa. Perfiles similares para la muestra de Ru/TiO<sub>2</sub> se obtuvieron en el trabajo de Lin et al. [31]

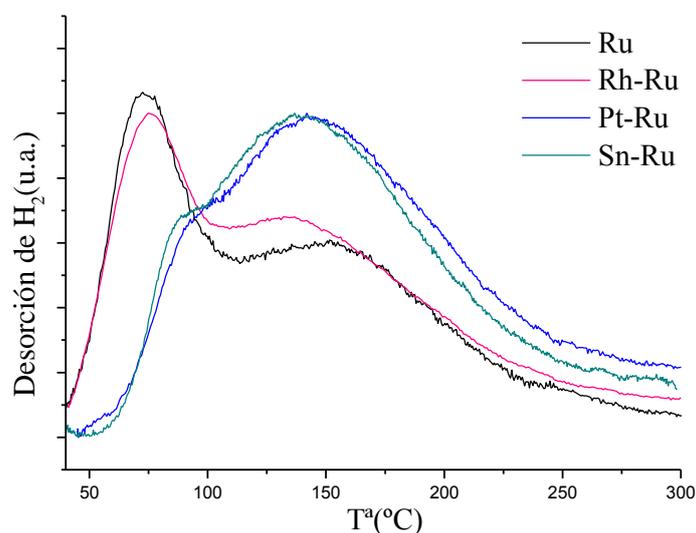


FIGURA 7. Perfiles TPD-H<sub>2</sub> para los catalizadores Ru, RhRu, PtRu y SnRu

| Muestra | H <sub>2</sub> adsorbido (mmol H <sub>2</sub> /g) | H <sub>2</sub> desorbido (mmol H <sub>2</sub> /g) |
|---------|---|---|
| Ru      | 0,181   | 0,162   |
| RhRu    | 0,184   | 0,118   |
| PtRu    | 0,148   | 0,118   |
| SnRu    | 0,219   | 0,085   |

## XPS

Para analizar cualitativa y cuantitativamente las especies que se encuentran en la superficie y los estados de oxidación en que éstas se encuentran en los catalizadores antes de reacción, se redujeron muestras de los catalizadores Ru, RhRu, PtRu y SnRu (1h) *ex situ*, y se sometieron a un análisis XPS.

El catalizador RhRu (Figura 8, a)) muestra una energía de enlace o BE (del inglés *binding energy*) de los niveles de Rh 3d<sub>5/2</sub> igual a 307,2 e.V. y 308,8 e.V., siendo el primero asignado al Rh (0), de acuerdo con el trabajo de Foley et al.[32] y otros[33] (con desplazamientos de 307,4 y 307,0 e.V. respectivamente). El segundo es consistente con la asignación formal del estado de oxidación Rh (III) de la bibliografía con 309 e.V.[32, 34], entrando dentro del error experimental de la técnica ±0,2.

En la Figura 8 b), se observa el espectro XPS para los electrones de la capa 4f del Pt, donde se observan picos  $4f_{7/2}$  a 71,8 y 73,9 e.V. Según el trabajo de Velázquez-Palenzuela et al.<sup>[35]</sup>, el pico a 71,8 e.V. correspondería a un estado de oxidación de +2 aunque algo desplazado a mayor energía (71,5 e.V.), y el segundo pico a +4, siendo estas especies  $Pt^{2+}$  más abundantes que las segundas.

La Figura 8 c), muestra las energías de enlace de los fotones emitidos por la muestra SnRu, en la región del Sn. Previa deconvolución de los espectros se encontraron picos Sn  $3d_{5/2}$  a 484,6 e.V. correspondiente al  $Sn^0$ <sup>[33, 36]</sup>, 486,5 e.V. de las especies  $Sn^{2+}$ <sup>[36]</sup> y 487,9 e.V. perteneciente a las especies  $Sn^{4+}$  (487,5 en bibliografía<sup>[37]</sup>).

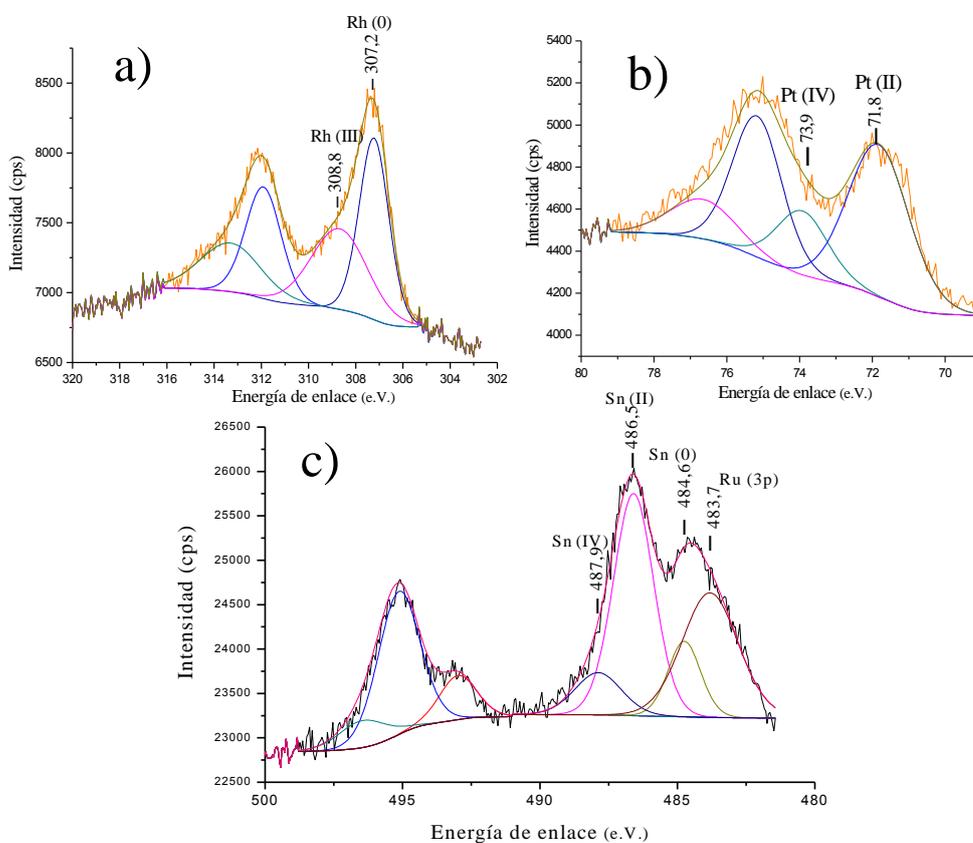


FIGURA 8. Espectros XPS de región para las muestras RhRu, PtRu y SnRu

En la Figura 9 se muestra la región del espectro correspondiente a C (1s) y Ru (3d) de las muestras dopadas y sin dopar. Parte de los Ru  $3d_{3/2}$  se encuentran solapados con el C (1s), por lo que resulta difícil la determinación cualitativa y cuantitativa. El catalizador monometálico y el catalizador bimetalico RhRu muestran un pico de Ru  $3d_{5/2}$  a 279,8 e.V. aproximadamente la energía publicada para el Ru metálico (280,1 e. V.)<sup>[36, 38]</sup>. El catalizador PtRu muestra sin embargo unos niveles de Ru  $3d_{3/2}$  de 280,0 e.V., energía superior a la observada para el catalizador monometálico. Esto podría ser indicativo de

una contribución de Pt en la densidad electrónica global de las partículas de Ru. Por otro lado el catalizador SnRu presenta unos niveles de Ru  $3d_{3/2}$  de 279,6 e.V, la cual es coincidente con la publicada en el trabajo de Riguetto et al<sup>[36]</sup>. para catalizadores bimetalicos Sn-Ru y de acuerdo con este mismo trabajo, es también menor de la correspondiente al catalizador monometálico. De nuevo esto podría ser indicativo de una contribución del Sn en las partículas de Ru. En la Tabla 5 se muestran las relaciones atómicas superficiales obtenidas mediante esta técnica. Existe un enriquecimiento de Ru en superficie, ya que la relación atómica Ru/Ti superficial es mayor que la calculada si el rutenio estuviera homogéneamente repartido por todo el sólido (no mostrada). Además, como se puede observar, aproximadamente un 85% del Ru en todas las muestras está en forma reducida, lo que significa que éste se ha vuelto a oxidar parcialmente. Esto concuerda con los resultados obtenidos por TPR en el capítulo III, donde se podía comprobar que un 8% del Ru se había reoxidado al contacto con la atmósfera, después del tratamiento de reducción. Por último, también se muestran la relación atómica M/Ru obtenida por XPS, que informaría de la relación atómica superficial. La deposición del dopante se produce fundamentalmente en la superficie, al ser esta relación mucho mayor de la calculada si la especie dopante estuviera repartido por todo el sólido. El mayor valor se obtiene en el caso del Sn y puede estar relacionado con la afinidad de éste por el Ru, lo cual también estaría de acuerdo con lo observado por STEM.

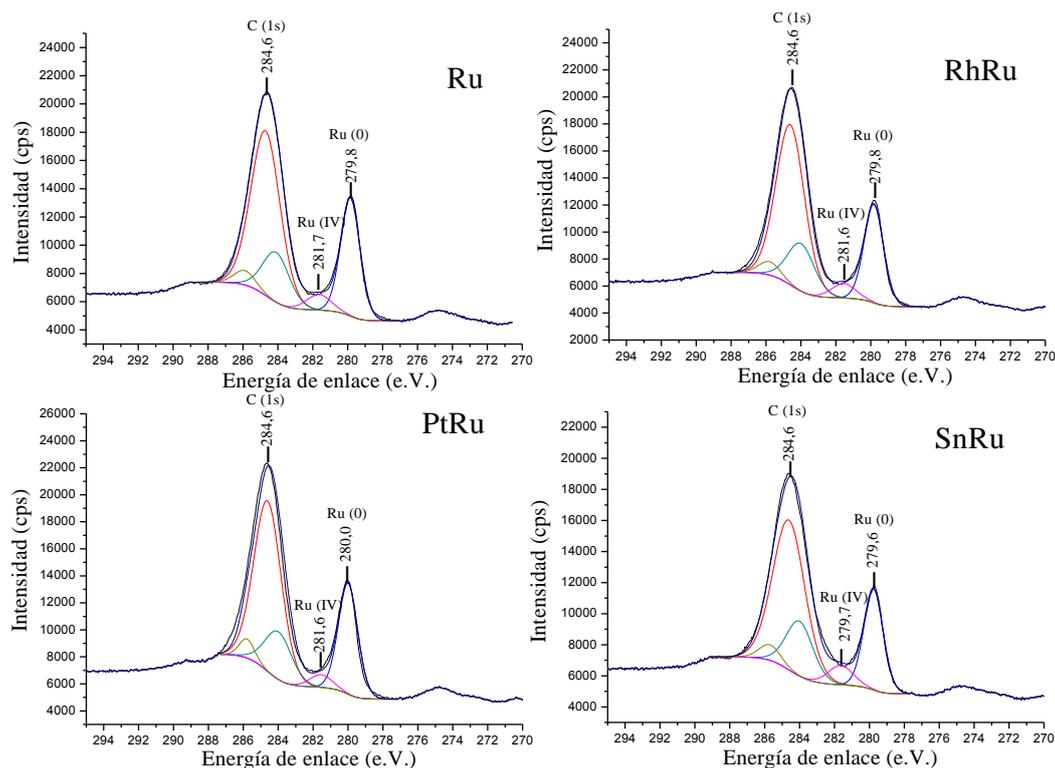


FIGURA 9. Región C (1s) Y Ru (3d) para las muestras Ru, RhRu, PtRu y SnRu.

TABLA 5. Relaciones atómicas obtenidas mediante XPS.

| M  | Ru/Ti (superficie) | Ru <sup>0</sup> /(Ru <sup>IV</sup> +Ru <sup>0</sup> ) (% , superficie) | M/Ru (superficie) |
|----|--------------------|--|-------------------|
| -  | 0,12               | 86   | -                 |
| Rh | 0,10               | 84   | 0,28              |
| Pt | 0,10               | 88   | 0,14              |
| Sn | 0,09               | 80   | 0,42              |

### S-TEM

En la Figura 10, se muestran unas fotografías representativas del análisis por microscopía STEM de las muestras. Visualmente, como muestran los ejemplos de la Figura 10 b) y d), no se aprecian cambios en la muestra. Las muestras presentan la misma morfología que el catalizador sin dopar, donde las especies de Rh, Pt y Sn no son visibles por su dispersión o porque presentan muy bajo contraste con el Ru y el Ti. No obstante, esta técnica permite realizar un análisis lineal, como puede observarse en las fotografías representativas de la Figura 10 a) y c). En estos análisis se puede observar que las señales de Sn y Ru en la muestra SnRu van conjuntas, mientras que no ocurre siempre así en la muestra RhRu. El catalizador PtRu presenta la misma aleatoriedad que el RhRu (no mostrado). Según estos análisis se estaría formando una aleación SnRu que estaría cambiando las propiedades electrónicas de la fase activa, lo cual está de acuerdo con el desplazamiento observado por

XPS para los niveles de Ru 3d<sub>5/2</sub>. Según Riguetto et al.<sup>[39]</sup>, que estudiaron la adsorción de CO en catalizadores Ru-Sn/SiO<sub>2</sub> mediante espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS), los catalizadores bimetálicos Ru-Sn presentan propiedades de adsorción de CO diferentes de los monometálicos de Ru. Los primeros muestran especies CO de superficie con alta estabilidad térmica, estabilización provocada por el aumento de la densidad electrónica debido a la hibridación de los electrones de valencia d-s y que puede ser explicada por el modelo de enlace  $\sigma$ - $\pi$ <sup>[40]</sup>.

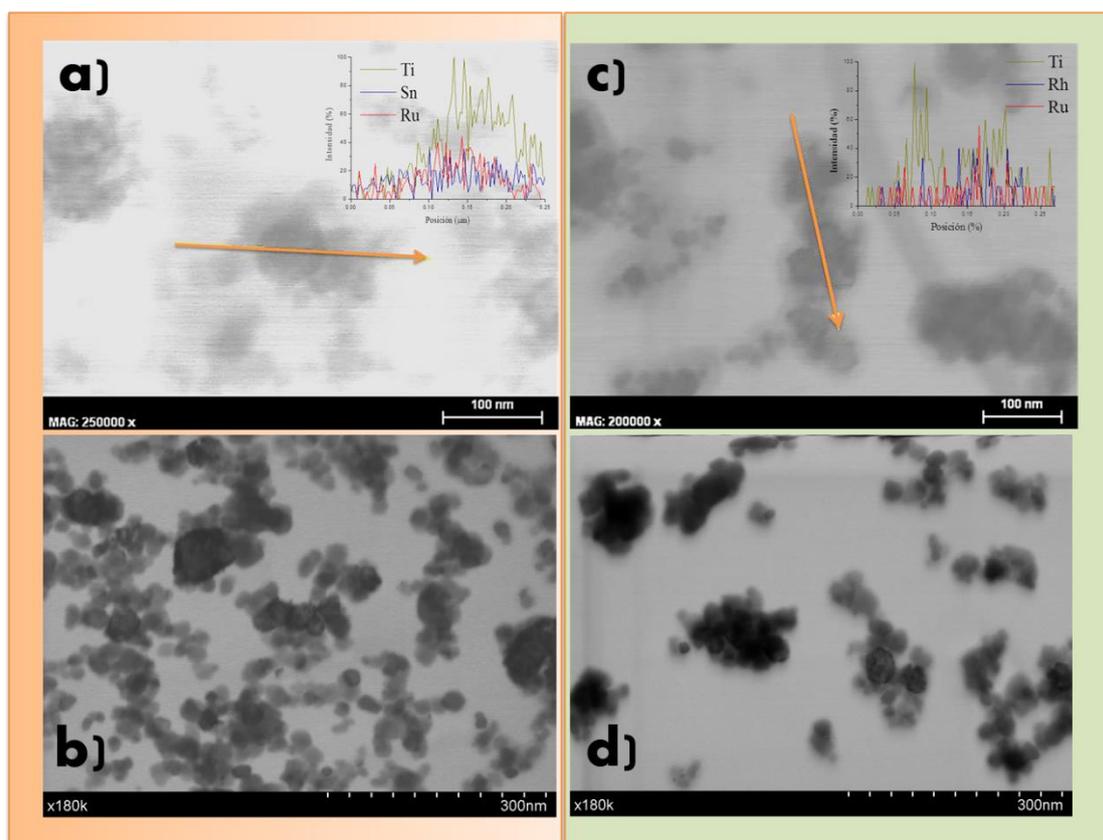


FIGURA 10. Fotografías STEM de las muestras SnRu a) y b) y RhRu c) y d).

a) y c) Análisis lineal de las muestras

## EVALUACIÓN CATALÍTICA

La evaluación catalítica de los catalizadores dopados, utilizando condiciones modelo (1% de concentración de CO, velocidad espacial de WHSV=80.000 ml.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> y GHSV=37.500 h<sup>-1</sup> y activación de los catalizadores en flujo de H<sub>2</sub>) se muestra en la Figura 11. Se produce una mejora de la actividad en el catalizador de Rh y en el de Pt también, pero a T<sup>a</sup><220°C. El catalizador de Rh conserva también la selectividad (Figura 12). Sin embargo, este aumento de la actividad de CO en el catalizador de Pt viene acompañado de un aumento de la actividad de CO<sub>2</sub>, por lo que la selectividad se ve afectada negativamente para el

catalizador PtRu. El catalizador dopado con Sn sufre una pérdida brusca de la actividad de CO (actividad máxima < 20%) y CO<sub>2</sub> (sin actividad) en el intervalo de temperaturas estudiado.

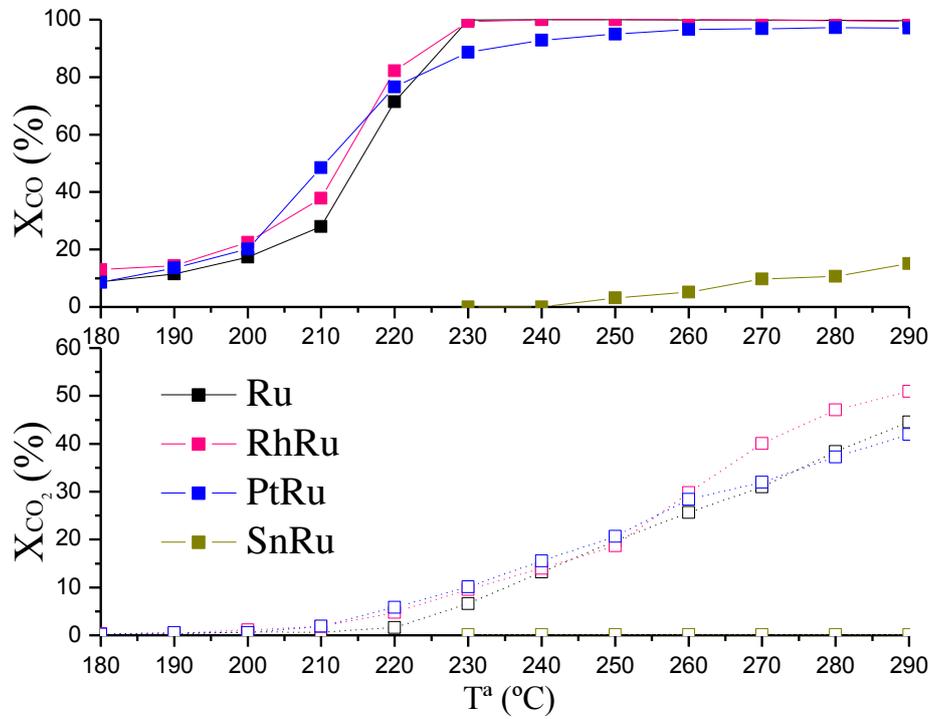


FIGURA 11. Evaluación catalítica para los sólidos dopados. Concentración de CO=1%

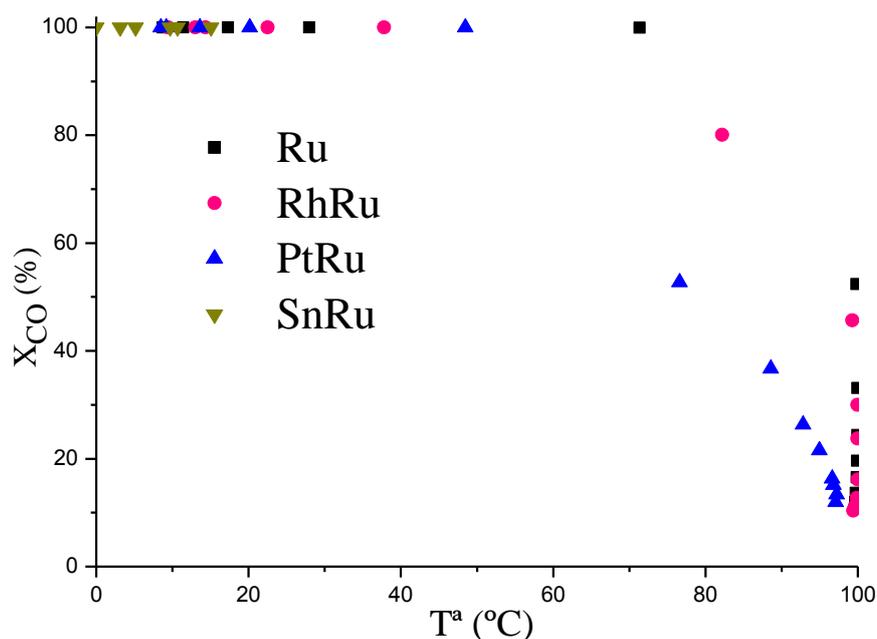


FIGURA 12. Selectividad CO/CO<sub>2</sub> para los sólidos dopados. Concentración de CO=1%

Posteriormente se evaluaron los catalizadores, sin reactivación, en las mismas condiciones pero con una concentración de CO de 300 ppm, balanceado el flujo total con N<sub>2</sub>. En la Figura 13, se muestran los resultados. El catalizador dopado con rodio mejora las prestaciones catalíticas (actividad y selectividad) del catalizador sin dopar en todo el intervalo de temperaturas analizado, mientras que el dopado con platino, sólo resulta beneficioso a bajas temperaturas (<150°C). La metanación de CO comienza desde temperaturas muy bajas ( $\approx 70\%$  a 130°C) y aumenta con la temperatura hasta conseguir conversión completa en todos los casos excepto en el catalizador con Pt. A más altas temperaturas, ésta decae por la ocurrencia de la RWGS. Esta contribución es especialmente visible para el catalizador PtRu y no se aprecia para el RhRu. En todos los casos la metanación de CO<sub>2</sub> no comienza hasta que no se alcanza una conversión de CO de aproximadamente el 70%. En la Tabla 6 se muestra el gasto total de H<sub>2</sub> a la conversión mínima de CO requerida para que la corriente de salida posea menos de 20 ppm de CO (en esta corriente, con un contenido inicial de 300 ppm, se llega cuando la conversión es del 93%). También en la Tabla 6 se muestra la T-93 definida como la temperatura a partir de la cual la conversión es mayor del 93%. Se observa como la adición de dopantes mejora la selectividad provocando una disminución del gasto de H<sub>2</sub>. Esta disminución puede cobrar importancia en corrientes industriales de gran volumen. Además, podemos definir una

ventana de trabajo como el intervalo de temperaturas ( $\Delta T$ ) en el que la conversión de CO es mayor de 93% y el gasto total de H<sub>2</sub> es menor del 4% (Capítulo I), que corresponde en los tres catalizadores a una conversión de CO<sub>2</sub> aproximada del 3,2%. El dopaje con Rh aumenta en 10°C esta ventana de trabajo. Por otro lado, la adición de Pt aunque provoca una pequeña pérdida de actividad, sigue superando la actividad mínima necesaria y aumenta la ventana de trabajo en 5°C. Esto implica un aumento de la selectividad del catalizador, pudiendo estar este efecto relacionado con el mayor tamaño de partícula que fue determinado por quimisorción de H<sub>2</sub> (Tabla 4) y por DRX (Tabla 2).

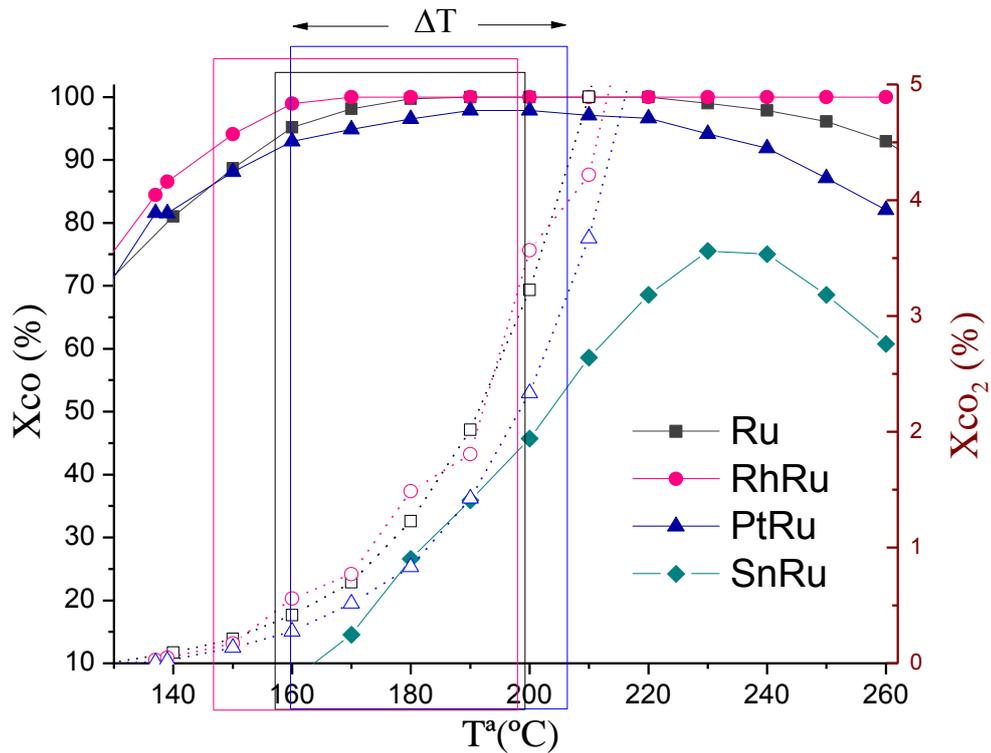


FIGURA 13. Actividad para los sólidos dopados. Concentración de CO=300 ppm.  $\Delta T$  en TABLA 6.

TABLA 6. Temperatura y gasto total de hidrógeno para las muestras a conversión de CO del 93%.

| Muestras | T-93 Xco (°C) | H <sub>2</sub> gasto total (ppm) | $\Delta T$ (°C) |
|----------|---------------|----------------------------------|-----------------|
| Ru       | 158           | 5900                             | 42              |
| RhRu     | 147           | 4900                             | 52              |
| PtRu     | 160           | 3600                             | 47              |
| SnRu     | -             | -                                | -               |

---

**CONCLUSIONES PARCIALES**

---

En este capítulo, se prepararon con éxito catalizadores de Ru dopados con Rh, Pt y Sn mediante el método de impregnación húmeda. A pesar de que el Sn contribuye a la dispersión del Ru, la adición de pequeñas cantidades de Sn resultó ser negativa para la actividad de metanación selectiva, debido a que cambiaron las propiedades de la fase activa frente a la disociación del CO adsorbido. La adición de metales nobles, como Rh o Pt como dopante resultó beneficiosa en el catalizador de metanación al aumentar la actividad (Rh) o la selectividad (Rh, Pt) del catalizador, aumentando la ventana de trabajo. Sin embargo, estos efectos son ligeros y no compensan su uso debido al alto precio del metal noble. Por ello, a pesar de que el estudio de estos catalizadores aumentó la perspectiva fisicoquímica desde la cual el catalizador de Ru es observado, se decidió seguir trabajando con el catalizador monometálico.

## REFERENCIAS

- [1] Hagen, J. Ed. *Industrial Catalysis, A Practical Approach*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, (2006); Vol. 1.
- [2] Marwood, M.; Doepper, R.; Renken, A., *Applied Catalysis A: General*, (1997) **151**, 223.
- [3] Prairie, M. R.; Renken, A.; Highfield, J. G.; Ravindranathan Thampi, K.; Grätzel, M., *Journal of Catalysis*, (1991) **129**, 130.
- [4] Solymosi, F.; Erdöhelyi, A.; Kocsis, M., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, (1981) **77**, 1003.
- [5] Shao, Y.; Yin, G.; Gao, Y., *Journal of Power Sources*, (2007) **171**, 558.
- [6] Wettstein, S. G.; Bond, J. Q.; Alonso, D. M.; Pham, H. N.; Datye, A. K.; Dumesic, J. A., *Applied Catalysis B: Environmental*, (2012) **117-118**, 321.
- [7] Gallezot, P.; Richard, D., *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, (1998) **40**, 81.
- [8] Sakakini, B. H., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (1997) **127**, 203.
- [9] Guohong Wang, L. X., Jun Zhang, Tingting Yin and Deyan Han, *International Journal of Photoenergy*, (2012) **2012**,
- [10] Il'in, N. P., *Journal of Analytical Chemistry*, (2011) **66**, 894.
- [11] Ismail, A. A.; Robben, L.; Bahnemann, D. W., *ChemPhysChem*, (2011) **12**, 982.
- [12] Ismail, A. A.; Bahnemann, D. W.; Al-Sayari, S. A., *Applied Catalysis A: General*, (2012) **431-432**, 62.
- [13] Zhao, Y.; Liu, J.; Shi, L.; Yuan, S.; Fang, J.; Wang, Z.; Zhang, M., *Applied Catalysis B: Environmental*, (2011) **103**, 436.
- [14] Long, R.; Dai, Y.; Huang, B., *Journal of Physical Chemistry C*, (2009) **113**, 650.
- [15] Fujishima, M.; Jin, Q.; Yamamoto, H.; Tada, H.; Nolan, M., *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2012) **14**, 705.
- [16] Conner Jr, W. C.; Falconer, J. L., *Chemical Reviews*, (1995) **95**, 759.
- [17] Kim, S. S.; Park, K. H.; Hong, S. C., *Fuel Processing Technology*, (2013) **108**, 47.
- [18] Wang, H. Y.; Ruckenstein, E., *Journal of Catalysis*, (1999) **186**, 181.
- [19] Oropeza, F. E.; Mei, B.; Sinev, I.; Becerikli, A. E.; Muhler, M.; Strunk, J., *Applied Catalysis B: Environmental*, (2013) **140-141**, 51.
- [20] Coupé, J. N.; Jordão, E.; Fraga, M. A.; Mendes, M. J., *Applied Catalysis A: General*, (2000) **199**, 45.
- [21] Kim, S. S.; Lee, S. J.; Hong, S. C., *Chemical Engineering Journal*, (2011) **169**, 173.
- [22] Panagiotopoulou, P.; Christodoulakis, A.; Kondarides, D. I.; Boghosian, S., *Journal of Catalysis*, (2006) **240**, 114.
- [23] Komaya, T.; Bell, A. T.; Wengsieh, Z.; Gronsky, R.; Engelke, F.; King, T. S.; Pruski, M., *Journal of Catalysis*, (1994) **149**, 142.
- [24] Tauster, S. J.; Fung, S. C.; Garten, R. L., *Journal of the American Chemical Society*, (1978) **100**, 170.
- [25] Aguilar-Ríos, G.; Valenzuela, M.; Salas, P.; Armendáriz, H.; Bosch, P.; Del Toro, G.; Silva, R.; Bertín, V.; Castillo, S.; Ramírez-Solís, A.; Schifter, I., *Applied Catalysis A: General*, (1995) **127**, 65.
- [26] Morse, M. D., *Chemical Reviews*, (1986) **86**, 1049.
- [27] Konvalinka, J. A.; Van Oeffelt, P. H.; Scholten, J. J. F., *Applied Catalysis*, (1981) **1**, 141.
- [28] Sayari, A.; Wang, H. T.; Goodwin Jr, J. G., *Journal of Catalysis*, (1985) **93**, 368.
- [29] Kip, B. J.; Duivenvoorden, F. B. M.; Koningsberger, D. C.; Prins, R., *Journal of Catalysis*, (1987) **105**, 26.
- [30] Ragaini, V.; Giannantonio, R.; Magni, P.; Lucarelli, L.; Leofanti, G., *Journal of Catalysis*, (1994) **146**, 116.
- [31] Lin, H.-Y.; Chen, Y.-W., *Thermochimica Acta*, (2004) **419**, 283.
- [32] Foley, H. C.; Hong, A. J.; Brinen, J. S.; Allard, L. F.; Garratt-Reed, A. J., *Applied Catalysis*, (1990) **61**, 351.

- [33] Moulder, J.; Stickle, W.; Sobol, P.; Bomben, K., *There is no corresponding record for this reference*,
- [34] Kim, K. S.; Winograd, N., *Journal of Catalysis*, (1974) **35**, 66.
- [35] Velázquez-Palenzuela, A.; Brillas, E.; Arias, C.; Centellas, F.; Garrido, J. A.; Rodríguez, R. M.; Cabot, P.-L., *The Journal of Physical Chemistry C*, (2012) **116**, 18469.
- [36] Riguetto, B. A.; Rodrigues, C. E. C.; Morales, M. A.; Baggio-Saitovitch, E.; Gengembre, L.; Payen, E.; Marques, C. M. P.; Bueno, J. M. C., *Applied Catalysis A: General*, (2007) **318**, 70.
- [37] Jiménez, V. M.; Mejías, J. A.; Espinós, J. P.; González-Elipe, A. R., *Surface Science*, (1996) **366**, 545.
- [38] Sayan, Ş.; Süzer, Ş.; Uner, D. O., *Journal of Molecular Structure*, (1997) **410–411**, 111.
- [39] Riguetto, B. A.; Bueno, J. M. C.; Petrov, L.; Marques, C. M. P., *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (2003) **59**, 2141.
- [40] Davydov, A. A., *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*, (1990).

# CAPÍTULO V

## OPTIMIZACIÓN DE CONDICIONES

---

El propósito de esta sección es optimizar las condiciones en las que el catalizador seleccionado en el capítulo anterior trabajará de forma más eficiente, o la influencia que tendrán éstas sobre la actividad y selectividad catalítica si finalmente las circunstancias reales no son las óptimas. Se estudiará el efecto que la naturaleza del diluyente, las condiciones de activación y la velocidad espacial ejercen sobre el comportamiento catalítico del sólido, usando una concentración elevada de CO. Posteriormente se evaluará el efecto de la concentración inicial de CO y, finalmente, se evaluarán las prestaciones del catalizador en condiciones más realistas, estudiando la necesidad o no de un proceso específico de activación, el posible efecto de fluctuaciones en la corriente de alimentación (composición, velocidad espacial, etc.) y la estabilidad del catalizador respecto tanto al tiempo, como sometido a procesos de apagado/encendido, ciclos de temperatura y posibles procesos de regeneración.

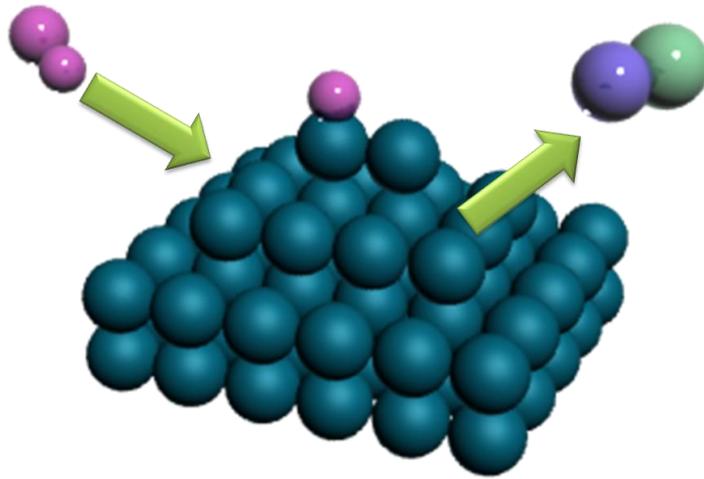


# CAPÍTULO VI

## ESTUDIO MECANÍSTICO

---

En este capítulo se llevó a cabo un estudio mecanístico sobre el catalizador seleccionado con la técnica espectroscópica Raman, en determinadas condiciones de reacción modelo, obteniendo información del comportamiento catalítico del sólido en atmósferas con diferente composición.



**RAMAN IN OPERANDO**

**CONDICIONES**

Antes de cada experiencia el catalizador Ru/TiO<sub>2</sub> seleccionado se pretrató de acuerdo a las condiciones previamente optimizadas, descritas en el capítulo III. Tras la reducción la temperatura se disminuyó hasta 170°C en atmósfera de hidrógeno. A esta temperatura el flujo de hidrógeno se sustituyó por la una mezcla reactiva modelo y la temperatura se elevó hasta 290°C con una velocidad de calentamiento de 10°C.min<sup>-1</sup>. Los espectros Raman se registran cada 10°C tras 30 min de estabilización a cada temperatura. Se usaron 4 mezclas de reacción diferentes, que permiten estudiar la metanación de CO y la de CO<sub>2</sub>, así como el efecto del agua en el mecanismo de reacción. El esquema 1 muestra el protocolo de reacción seguido, así como las mezclas y flujos de gases utilizados:

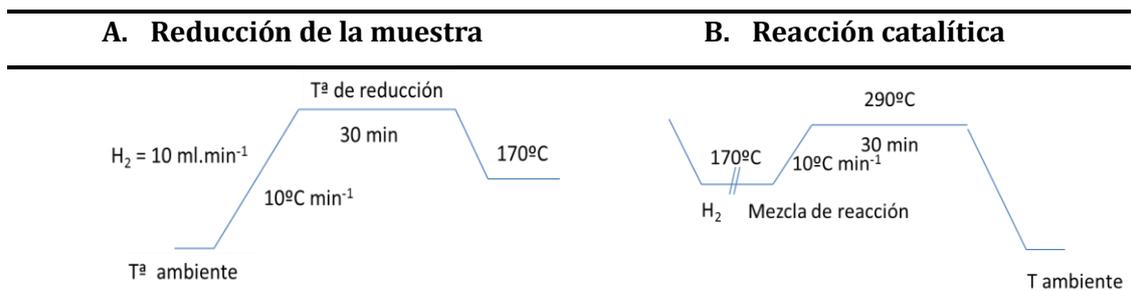


FIGURA 1. Protocolo de reacción seguido en cada experiencia con la celda Raman

TABLA 1. Composición de las mezclas de reacción para cada experiencia

| <b>Mezclas de reacción (flujo total 100 mL.min<sup>-1</sup>)</b> |   |   |   |
|--|---|---|---|
| 1-Metanación   | 2-Metanación                              | 3-Metanación                              | 4-Metanación                              |
| CO   | CO <sub>2</sub>                           | CO y CO <sub>2</sub>                      | CO y CO <sub>2</sub> con H <sub>2</sub> O |
| CO= 1 mL.min <sup>-1</sup>                                       | CO <sub>2</sub> = 15 mL.min <sup>-1</sup> | H <sub>2</sub> = 50 mL.min <sup>-1</sup>  | H <sub>2</sub> = 50 mL.min <sup>-1</sup>  |
| H <sub>2</sub> = 50 mL.min <sup>-1</sup>                         | H <sub>2</sub> = 50 mL.min <sup>-1</sup>  | CO= 1 mL.min <sup>-1</sup>                | CO= 1 mL.min <sup>-1</sup>                |
| N <sub>2</sub> = 49 mL.min <sup>-1</sup>                         | N <sub>2</sub> = 35 mL.min <sup>-1</sup>  | CO <sub>2</sub> = 15 mL.min <sup>-1</sup> | CO <sub>2</sub> = 15 mL.min <sup>-1</sup> |
|  |   | N <sub>2</sub> = 34 mL.min <sup>-1</sup>  | N <sub>2</sub> = 34 mL.min <sup>-1</sup>  |
|  |   |   | Saturada con H <sub>2</sub> O             |

---

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**


---



---

**REDUCCIÓN**


---

La Figura 2, muestra los espectros Raman obtenidos antes y después de la reducción del catalizador Ru/TiO<sub>2</sub> seleccionado, utilizando anatasa P25 como soporte. A temperatura ambiente, antes de reducir, los valores de los desplazamientos Raman muestran la existencia de zonas ricas en anatasa y zonas ricas en rutilo (figura 1) como se corresponde con la naturaleza del soporte seleccionado para este estudio del mecanismo de la reacción. Los máximos de los desplazamientos Raman observados, junto con su asignación, se muestran en la Tabla 2, aunque con desplazamientos respecto a las posiciones dadas en el Capítulo III, debida a las diferencias en las condiciones de medida (concretamente al uso de un objetivo de 20x de larga distancia en vez del de 50x, que como se dijo en el capítulo II de técnicas experimentales conduce a un diferente tamaño de spot de láser), todas las bandas pueden asignarse a modos normales correspondientes a la fase anatasa o rutilo de los dióxidos de titanio y rutilo aunque la banda a 707 cm<sup>-1</sup> podría, también, asignarse a enlaces Ti-OH o Ti-O-Ti como los que aparecen en los nanotubos de titanio con estructura tipo holandita. Esta última asignación estaría de acuerdo con el carácter laminar que se ha propuesto para la fase rutilo que coexiste con la anatasa en la TiO<sub>2</sub> P25 comercial<sup>[1]</sup>.

TABLA 2. Valores observados para las frecuencias de los modos ópticos activos en Raman del TiO<sub>2</sub> y RuO<sub>2</sub>.

|            |     |                  |                                      |         |
|------------|-----|------------------|--------------------------------------|---------|
| <b>160</b> | Eg  | anatasa          |                                      |         |
| <b>204</b> | Eg  | anatasa          | TiO <sub>2</sub>                     | [2-8]   |
| <b>258</b> |     | TO               | TiO <sub>2</sub>                     | [9, 10] |
| <b>404</b> | B1g | anatasa          | TiO <sub>2</sub>                     | [2-8]   |
| <b>526</b> | A1g | anatasa          | TiO <sub>2</sub>                     | [2-8]   |
| <b>613</b> | A1g | rutilo           | TiO <sub>2</sub>                     | [4, 11] |
| <b>647</b> | Eg  | anatasa          | TiO <sub>2</sub>                     | [2-8]   |
| <b>707</b> |     | Ti-OH<br>Ti-O-Ti | RuO <sub>2</sub><br>TiO <sub>2</sub> | [12-16] |

La anatasa presenta una estructura tetragonal con dos fórmulas por celda unidad (I4/amd). Los desplazamientos atómicos conducen a 18 representaciones irreducibles que contienen 3 modos acústicos y 15 modos ópticos. Las representaciones irreducibles de los 15 modos ópticos son 1A1g + 1A2u + 2B1g + 1B2u + 3Eg + 2Eu, de los cuales 6 modos son activos en Raman: A1g + 2 B1g + 3 Eg<sup>[2]</sup>. Los valores observados para las frecuencias de estos seis modos presentan una excelente concordancia entre los distintos autores y todas

las diferencias entre las distintas bandas se encuentran dentro de la resolución instrumental<sup>[2-8]</sup>. Los valores observados para el precursor del catalizador Ru/TiO<sub>2</sub> seleccionada se recogen en la tabla 1 y muestran una excelente concordancia con los publicados previamente excepto por un ligero desplazamiento hacia el azul.

Se observa que, tras la incorporación de rutenio, las bandas asignadas a anatasa se desplazan alrededor de 7 cm<sup>-1</sup> de la frecuencia reportada <sup>[2-8, 17, 18]</sup>, lo que sugiere cambios en la interacción RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> y/o una posible mayor incorporación de Ru<sup>4+</sup> en la estructura de la anatasa. Sin embargo, las posiciones, anchuras e intensidad de las bandas Raman no son sólo función de la presencia de Ru<sup>4+</sup> en la red, sino también del tamaño de grano, cristalinidad, presencia de defectos etc. Para muestras de anatasa, Bersani y col<sup>[19, 20]</sup>, ponen de manifiesto que el aumento de la temperatura de calcinación de una muestra obtenida por el procedimiento sol-gel conduce a una disminución de la frecuencia del modo Eg<sup>[20]</sup>. Al mismo tiempo, para partículas nanométricas, un aumento del tamaño de dominio cristalino de 9.5 a 13.4 nm conduce a un desplazamiento hacia el azul (mayores frecuencias de vibración) de entre 1 y 2 cm<sup>-1</sup><sup>[19]</sup>. El desplazamiento hacia el azul de unos 7 cm<sup>-1</sup> para todos los modos activos indicaría que tras la incorporación de rutenio el tamaño del dominio cristalino de la anatasa disminuye.

El RuO<sub>2</sub> es uno de los miembros de la familia de metales de transición cuyos dióxidos presentan estructura rutilo<sup>[17]</sup>. Entre estos se encuentra el TiO<sub>2</sub> cuyo polimorfo rutilo presenta señales características a 237, 448 y 612 cm<sup>-1</sup><sup>[11]</sup>.

El espectro Raman de monocristales de RuO<sub>2</sub> se caracteriza por tres señales correspondientes a los modos Eg, A1g y B2g a 528, 644 y 716 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Estas bandas sufren un desplazamiento hacia el rojo en función del soporte debido, fundamentalmente, a tensiones mecánicas derivadas de la falta de concordancia entre la red rutilo del RuO<sub>2</sub> y la del soporte<sup>[15, 16]</sup>. El espectro Raman de una muestra de RuO<sub>2</sub> en polvo muestra asimismo estos tres modos.<sup>1</sup>

Yoshitake y Abe<sup>[21]</sup> sintetizan TiO<sub>2</sub> mesoporoso con una distribución muy estrecha en el tamaño de poros de alrededor de 2 nm y amorfo. El espectro Raman de estos sólidos calcinados a baja temperatura presenta una gran variabilidad, según estos autores presentando zonas en las que se pueden asignar a estructuras rutilo, zonas a estructuras anatasa y otras zonas en las que el espectro Raman no se corresponde ni con una ni otra de estas estructuras. Estos autores denominan la fase obtenida ruti>ana indicando con este nomenclatura que se trata de una fase más próxima a rutilo que a anatasa. De este

---

<sup>1</sup> Ver figura 6, capítulo 3.

modo sugieren que los modos transversales (TO) observados a aproximadamente  $270\text{ cm}^{-1}$  en los nanotubos y nanohilos de dióxido de titanio<sup>[9, 10]</sup>, que están asociados a estructuras con un marcado carácter 2D serían los responsables de la banda que ellos observan en su óxido de titanio mesoporoso y amorfo.

La presencia de  $\text{RuO}_2$  modifica las frecuencias de vibración de la anatasa bien reduciendo el tamaño de dominio cristalino o más probablemente generando una fase superficial conteniendo rutenio que modifica ligeramente los parámetros de red de la anatasa generando tensiones mecánicas que causan el desplazamiento al azul, en las zonas en las que esta fase adquiere un mayor espesor aparecen modos vibracionales que sugieren un marcado carácter bidimensional de la misma asociada posiblemente a una solución sólida  $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$  de estructura rutilo. Esta estructura daría lugar a un conjunto de islas “bidimensionales” de estructura rutilo sobre la anatasa como ha propuesto Bickley y col<sup>[1]</sup>. Para el catalizador seleccionado se ha observado la presencia de partículas de  $\text{RuO}_2$  mediante difracción de rayos X exponiendo preferentemente el plano (110) con una dimensión de unos  $15\text{ nm}^2$ , lo que justifica el modelo propuesto.

El proceso de reducción conduce únicamente a espectros que reflejan la estructura anatasa del dióxido de titanio. La única diferencia entre los espectros Raman adquiridos a distintas temperaturas en presencia de  $\text{H}_2$  se relaciona con la intensidad y anchura de las bandas correspondientes a los distintos modos vibracionales. Asimismo, se observa el desplazamiento de la banda  $E_g$  de la anatasa desde  $160\text{ cm}^{-1}$  en el precursor hasta  $157\text{ cm}^{-1}$  en presencia de  $\text{H}_2$  a temperatura ambiente. En la figura 2 se amplía el espectro Raman mostrado en la figura 1 para mostrar en detalle esta zona. Al aumentar la temperatura en presencia de hidrógeno todos los modos disminuyen su intensidad y aumentan la anchura. Asimismo, el aumento de temperatura en presencia de hidrógeno implica el desplazamiento hacia el azul del modo a  $157\text{ cm}^{-1}$  que pasa a  $160\text{ cm}^{-1}$  a  $170^\circ\text{C}$  y a  $162\text{ cm}^{-1}$  cuando el precursor se trata a la temperatura de reducción en presencia de  $\text{H}_2$ .

---

<sup>2</sup> Tabla 19, capítulo 3.

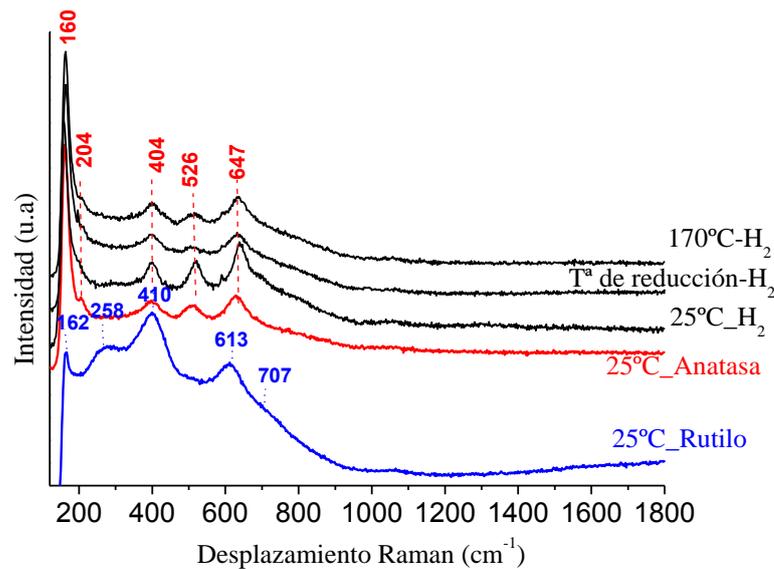


FIGURA 2. Espectro Raman para el catalizador seleccionado antes y después de la reducción con  $10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{H}_2$

Golubovic y col<sup>[22]</sup>. enumeran los distintos factores que se han descrito, mostrando que pueden contribuir tanto al desplazamiento de la frecuencia de vibración como al ensanchamiento de la línea Raman correspondiente, entre ellos los defectos y la no estequiometría. La no estequiometría afecta fuertemente a las características vibracionales de la red ya que afecta a la simetría de los distintos sitios así como a la energía de red lo que se traduce en cambios en la posición y anchura de las líneas Raman<sup>[23-25]</sup>. Por otra parte, el desplazamiento hacia el azul y el aumento de la anchura del modo Eg de baja frecuencia están influidos tanto por el efecto de confinamiento cuántico como por fenómenos de no estequiometría<sup>[26]</sup>. Xu y col<sup>[26]</sup>. estudian el desplazamiento Raman de muestras de anatasa obtenidas por el método sol-gel usando distintos surfactantes. Estos autores observan una influencia de la naturaleza del surfactante, que es independiente del tamaño de partícula, ya que se produce el desplazamiento hacia el azul en partículas recubiertas de surfactante con respecto a la anatasa sin especies superficiales adsorbidas. La presencia de especies adsorbidas modifica el poliedro de coordinación de los átomos superficiales pudiendo dar lugar a tensiones de compresión como resultado de los fenómenos de reconstrucción superficial lo que, según estos autores, conduciría a átomos superficiales con mayor densidad de empaquetamiento y por tanto, mayores frecuencias de vibración justificando, de este modo, el desplazamiento hacia el azul.

Manivannan y col<sup>[27]</sup>. observan un desplazamiento hacia el rojo al calcinar muestras de anatasa obtenidas por el método sol-gel de alrededor de  $6 \text{ cm}^{-1}$  entre 200 y  $350^\circ\text{C}$ .

Haciendo uso de medidas de ESR, estos autores proponen que el desplazamiento hacia el rojo y la disminución de la anchura de la línea Raman podría correlacionar con la disminución del número de átomos superficiales en baja coordinación (*dangling bonds*) asociados a la naturaleza de la nanofase. La presencia de efectos asociados a especies adsorbidas ha sido puesta de manifiesto por Bersani y col<sup>[28]</sup>, particularmente en el caso de las muestras secadas en atmósfera de N<sub>2</sub>, lo que implica la deshidratación de las mismas. No obstante, estos autores asocian el efecto observado a la no estequiometría en lugar de asignarle un papel a los grupos OH superficiales, papel que sí ponen de manifiesto Saviot y col<sup>[29]</sup>, estudiando el comportamiento de modos acústicos en nanocristales de anatasa mediante INS.

No se puede descartar la contribución del RuO<sub>2</sub> en las modificaciones de la intensidad, anchura y posición de las bandas de anatasa de la figura 1, y que posiblemente la modificación de la intensidad tras la reducción también se deba en parte a la reducción del RuO<sub>2</sub> a Ru<sup>0</sup>. La banda principal asociada a Ru metálico se observa en 189 cm<sup>-1</sup><sup>[30, 31]</sup> (Figura 3, zona ampliada de la Figura 2), lo que confirma la reducción del metal a la temperatura de reducción establecida. La posición de esta banda se modifica tras disminuir la temperatura hasta 170°C ubicándose en 195 cm<sup>-1</sup>. Esta variación se puede deber a cambios en el tamaño de partícula del Ru<sup>0</sup> al descender la temperatura, que alteran la interacción metal/suporte.

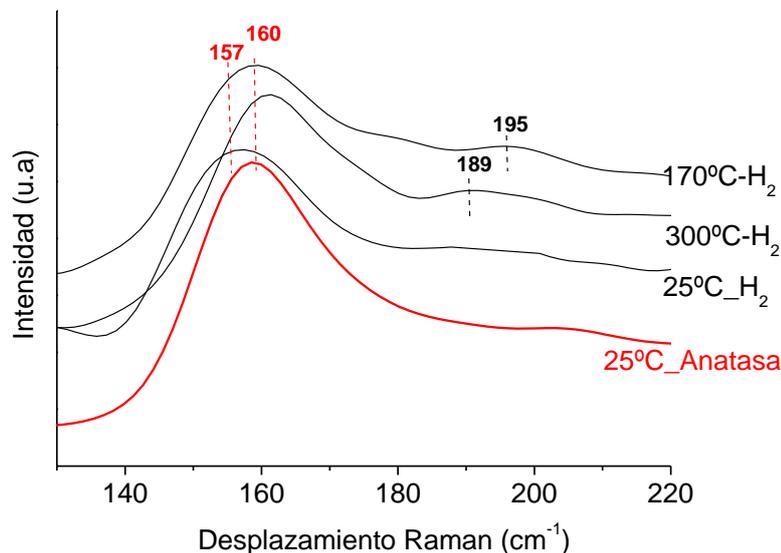


FIGURA 3. Espectro Raman para el catalizador seleccionado antes y después de la reducción con 10 ml.min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>. zona ampliada entre 120 cm<sup>-1</sup> y 220 cm<sup>-1</sup>

El aumento de temperatura en presencia de H<sub>2</sub> conduce a una reducción del rutenio y al aumento del número de defectos en el soporte debido a la posible formación de especies Ti<sup>3+</sup>. El aumento en el número de defectos conduciría a un desplazamiento hacia el azul al

mismo tiempo que el cambio en el poliedro de coordinación de las especies Ti superficiales debido a la reducción de las islas de solución sólida RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Resultados similares han sido publicados por otros autores, la alteración de la relación O/Ti<sup>[17, 32-34]</sup> por generación de vacantes de oxígeno afecta a los perfiles observados en Raman<sup>[17]</sup> debido a la contracción y expansión de la estructura tras la eventual salida (entrada) de oxígeno en la superficie. El tratamiento en aire reduce la posibilidad de encontrar desviaciones de la relación estequiométrica [O]/[Ti]=2. Sin embargo con H<sub>2</sub> la posibilidad de encontrar desviaciones de la relación estequiométrica es mayor, de manera que se encuentren más alteraciones en la red de TiO<sub>2</sub> inicial.

## REACCIÓN CATALÍTICA

---

La entrada de gases a la unidad de metanación seleccionada consiste de la mezcla CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e inerte. Para la experiencia *in-operando* en la celda Raman se dividió la mezcla de reacción en cuatro casos de estudio en particular con el fin de determinar el efecto de cada grupo de reactivos por separado y en conjunto, en la modificación superficial del catalizador seleccionado con el aumento en la temperatura de reacción desde 170°C hasta 290°C. En cada caso se presentan los espectros Raman más representativos, los cuales sirvieron de base para proponer diferentes rutas de reacción para la reacción de metanación estudiada.

Debe tenerse en cuenta que en los experimentos con la celda Raman *in-operando* los tiempos de contacto, velocidades espaciales, disposición y volumen de lecho catalítico varían con respecto a lo utilizado en la reacción catalítica usando un reactor tubular de lecho fijo. Asimismo, para este estudio acerca de las posibles rutas de reacción se han seleccionado unas mezclas de gases modelo para permitir analizar los efectos de cada una de las variables del proceso catalítico real. Por todo esto, las desviaciones con respecto a los resultados y temperaturas en las cuales los catalizadores seleccionados fueron más activos, estará sujeta a la diferencia entre estos parámetros. Además, a la salida de la celda Raman no se cuenta con un espectrómetro de masas que permita la detección y cuantificación de los productos de reacción obtenidos, de manera que no se puede realizar un análisis exhaustivo de la reacción.

### MEZCLA DE REACCIÓN 1. METANACIÓN DE CO

La figura 3 muestra los diferentes espectros Raman obtenidos tras pasar la mezcla 1 de reacción (Tabla 1) y aumentar la temperatura hasta 290°C. Se dividen los espectros Raman en dos zonas de análisis: la primera zona entre 100 cm<sup>-1</sup> y 900 cm<sup>-1</sup> en donde aparecen la bandas asociadas principalmente a la estructura del catalizador y su interacción con la partículas de rutenio, y la segunda entre 900 cm<sup>-1</sup> y 1800 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la modificación de la superficie del catalizador por la adsorción de intermedios de reacción.

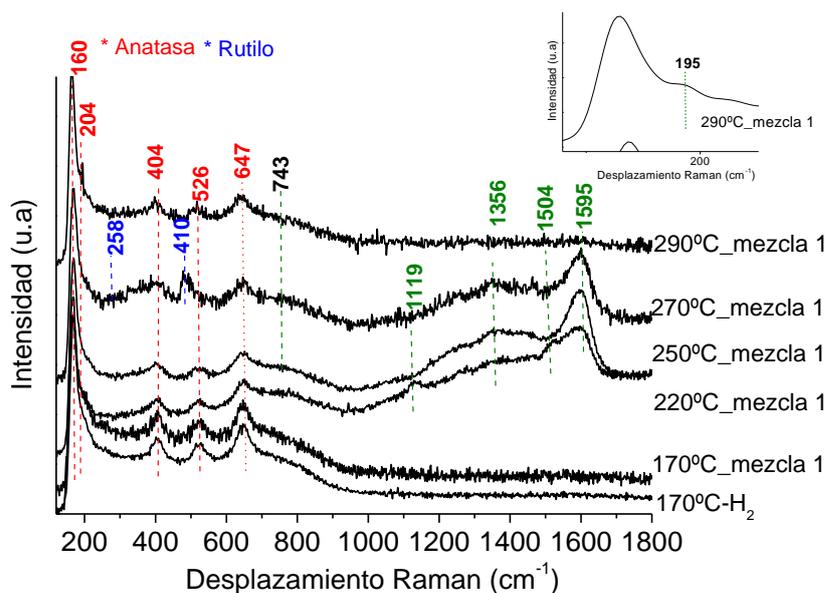


FIGURA 4. Espectros Raman *in-operando*. Mezcla de reacción 1: CO+H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>

Al comienzo de la reacción a 170°C la estructura del catalizador reducido permanece inalterada (zona entre 100 cm<sup>-1</sup> y 900 cm<sup>-1</sup>), se observan las bandas típicas de la anatasa P25 y de rutenio metálico (195 cm<sup>-1</sup>). A medida que se aumenta la temperatura de reacción el perfil del espectro Raman cambia, se continúan observando las bandas de P25 y desaparece la banda de rutenio metálico. A 270°C se hacen más visibles las bandas que corresponden a la estructura que hemos asociado a islas superficiales de la solución sólida RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> de la P25 a 258 cm<sup>-1</sup> y 410 cm<sup>-1</sup>. A su vez en el espectro Raman se observa el ensanchamiento de una banda a 743 cm<sup>-1</sup>, que pudiera asociarse al incremento de especies Ti-OH superficiales fruto del agua formado al reducir con H<sub>2</sub>. La intensidad de esta banda crece ligeramente con el aumento de la temperatura hasta 270°C, lo cual estaría de acuerdo con el aumento de la reducción del soporte en presencia de H<sub>2</sub> que alcanza el máximo a esta temperatura. A temperaturas más altas se favorece la desorción de agua generándose vacantes superficiales y por tanto la disminución en intensidad de la banda a 743 cm<sup>-1</sup>.

Como se ha discutido en los apartados anteriores de esta tesis, la localización de las partículas de rutenio en la P25 es fundamental para el buen desempeño catalítico de estos catalizadores. La presencia de vacantes en el soporte, en este caso en la óxido de titanio P25, se considera la fuerza motora para favorecer la metanación de CO<sup>[35]</sup> debido a la fuerte interacción electrónica que se genera entre las partículas del metal y el soporte reducible.

En algunos estudios se ha considerado que el primer paso para la reacción de metanación de CO involucra la disociación del CO adsorbido sobre las partículas de Ru<sup>0</sup> lo que da como resultado la formación de especies Ru-C y Ru-O (Ec. 25 y 26)<sup>[36]</sup>. Las especies Ru-C reaccionan con los átomos de H<sub>2</sub> formando rápidamente CH<sub>4</sub>, mientras que Ru-O debe reducirse nuevamente con el H<sub>2</sub> de la reacción de manera que se recuperen cada vez los sitios activos necesarios para la disociación de CO. La presencia de H<sub>2</sub> en la atmósfera de reacción a su vez puede favorecer la reducción del TiO<sub>2</sub> cercano a las partículas metálicas, de manera que se incremente la cantidad de especies Ru-Ti<sup>3+</sup> y a su vez se pueda aumentar la cantidad de especies (TiO<sub>2</sub>) Ru-CO.



En el espectro de la figura 3 a 220°C entre 900 cm<sup>-1</sup> y 1800 cm<sup>-1</sup> aparecen nuevas bandas en 1119 cm<sup>-1</sup>, 1356 cm<sup>-1</sup>, 1504 cm<sup>-1</sup> y 1595 cm<sup>-1</sup>, que se pueden relacionar con la aparición de intermedios de reacción. Al aumentar la temperatura hasta 250°C tanto la banda a 1119 cm<sup>-1</sup> como la de 1504 cm<sup>-1</sup> desaparecen, mientras que las otras dos bandas permanecen, lo que indica que estas especies son mucho más estables y requieren temperaturas más altas para reaccionar. A 290°C dichas bandas desaparecen. Por contra las especies que se relacionan con las bandas a 1119 cm<sup>-1</sup> y 1504 cm<sup>-1</sup> posiblemente sean menos estables y por lo tanto reaccionan más fácilmente a bajas temperaturas. La aparición/desaparición de estas bandas sugiere que la reacción de metanación transcurre y que en la superficie del catalizador se están adsorbiendo intermedios de reacción, que luego metanan gracias posiblemente a la presencia de especies como Ru-Ti<sup>3+</sup>. Las temperaturas en donde estos intermedios aparecen se encuentran dentro del rango de temperaturas en el cual el catalizador seleccionado mostró actividad catalítica.

La asignación de estas cuatro bandas es un tanto compleja ya que no se llega a un consenso en la literatura<sup>[30]</sup>. Por un lado la forma de las bandas a 1119 cm<sup>-1</sup>, 1356 cm<sup>-1</sup>, 1504 cm<sup>-1</sup> y 1595 cm<sup>-1</sup> es muy similar a lo encontrado en otros estudios que las relacionan con modos vibracionales de carbón D4, D1, D3 y G respectivamente<sup>[37, 38]</sup>. La banda G de carbono (“grafito”) aparece alrededor de 1580 cm<sup>-1</sup> y la banda D (“defectos o desorden”) alrededor de 1350 cm<sup>-1</sup>. El grupo G se atribuye a un modo de vibración de grafito con simetría E2g. Mientras que la banda D es inducida por trastornos en la red de grafito<sup>[38, 39]</sup> Por otro lado, las posiciones de los desplazamientos Raman a ≈ 1100 cm<sup>-1</sup> han sido relacionadas también a especies intermedias con enlaces simples C-C y la banda a ≈ 1500 cm<sup>-1</sup> con la formación de olefinas normales con enlaces C=C<sup>[40]</sup> Finalmente estas dos

bandas también han sido relacionadas con la formación de intermedios  $CH_x/C_nH_x/C_nH_xO$  adsorbidos en la superficie del catalizador durante la reacción<sup>[41]</sup>.

La relación de área de las bandas de carbón D y G del grafito AD/AG tiene una fuerte correlación con la microestructura de los materiales carbonosos depositados, ésta y la relación de intensidades ID/IG se utilizan con frecuencia para estimar el grado de grafitización del carbón<sup>[38]</sup>. Con el fin de determinar aproximadamente este parámetro se empleó un método de ajuste combinando dos curvas Lorentzianas (Figura 5) para calcular el área de las bandas de carbón G y D (AD/AG) de los espectros Raman a 250°C y 270°C de la figura 3, en donde la contribución de las bandas a 1119  $cm^{-1}$  y 1504  $cm^{-1}$  al espectro Raman es muy baja o prácticamente nula. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

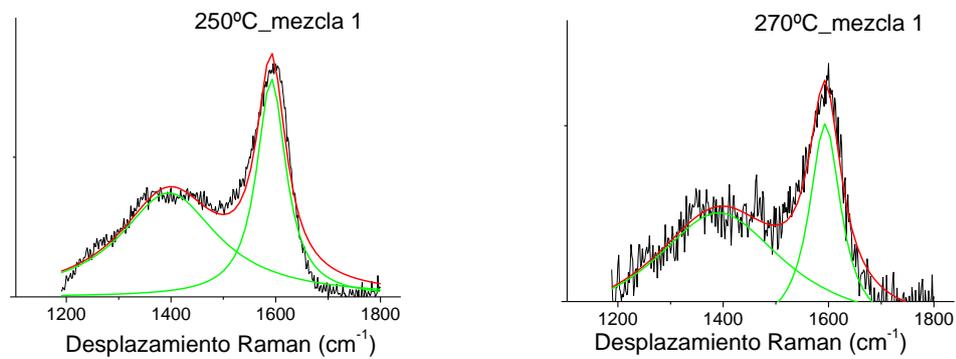


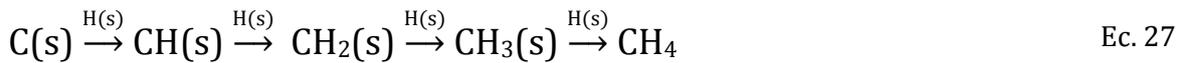
FIGURA 5. Ajuste Lorentziano de las bandas de carbón D y G de carbón en los espectros Raman a 250°C y 270°C de la figura 3

TABLA 3. Relación de áreas de las bandas D y G del carbón de los espectros Raman de la figura 4

|                         | <b>AD a 1356 <math>cm^{-1}</math></b> | <b>AG a 1595 <math>cm^{-1}</math></b> | <b>Relación AD/AG</b> |
|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| <b>Espectro a 250°C</b> | 66,154                                | 41,296                                | 1,60                  |
| <b>Espectro a 270°C</b> | 81,296                                | 34,076                                | 2,38                  |

Con base en la Tabla 3, la relación AD/AG aumenta hasta 2,38 a 270°C. Este aumento sugiere un aumento en el desorden estructural del carbón <sup>[16]</sup>. Este tipo de carbón menos estructurado posiblemente se elimina fácilmente de la superficie catalítica aumentando la temperatura y por la acción de la mezcla reaccionante, lo cual explicaría la desaparición de las bandas de carbón a 290°C. Esto además estaría de acuerdo con la no aparición de restos de carbón en las muestras de catalizador tras reacción analizados por microscopía TEM, espectroscopía Raman y análisis TPD/TPO.

Con base en los mecanismos de reacción propuestos para catalizadores similares de Ru<sup>[35, 42, 43]</sup> y bajo las condiciones de reacción estudiadas, lo más lógico sería pensar que la metanación de CO ocurre vía formación de intermedios CH<sub>x</sub> /C<sub>n</sub>H<sub>x</sub>/C<sub>n</sub>H<sub>x</sub>O/CH<sub>x</sub>-CO tras la posible disociación de CO. Varios autores han considerado la metanación de intermedios CH<sub>x</sub> hasta CH<sub>4</sub> en presencia de CO e H<sub>2</sub><sup>[35, 42, 44, 45]</sup>. La ruta de reacción más simple consistiría en la intervención de especies CH<sub>x</sub> de cadena corta para la formación de metano<sup>[36]</sup> (Ec. 27). Sin embargo otros estudios consideran la formación y descomposición de cadenas largas de hidrocarburos adsorbidas hasta la formación de CH<sub>4</sub><sup>[42, 45]</sup>.



Para realizar un análisis más en detalle de la clase de intermedios CH<sub>x</sub> adsorbidos en la superficie catalítica a 220°C durante la metanación de CO, se tomaron espectros Raman desde 100 cm<sup>-1</sup> hasta 4000 cm<sup>-1</sup> durante 120 min usando una muestra fresca del catalizador seleccionado previamente reducida (Figura 6). Se observó que simultáneamente con las bandas típicas de la anatasa de la P25 y con las bandas a 1119 cm<sup>-1</sup>, 1356 cm<sup>-1</sup>, 1504 cm<sup>-1</sup> y 1595 cm<sup>-1</sup> previamente descritas, aparecen nuevas bandas en la región comprendida entre 1800 cm<sup>-1</sup> y 4000 cm<sup>-1</sup>. Aparece una banda a 2598 cm<sup>-1</sup> que luego se desplaza hasta 2641 cm<sup>-1</sup> tras una hora de reacción. Igualmente se observan dos bandas a 2898 cm<sup>-1</sup> y a 3171 cm<sup>-1</sup> que no desaparecen tras 120 min de reacción. Se observa además que a medida que transcurre la reacción la banda a 743 cm<sup>-1</sup> se hace cada vez más intensa, lo que sugiere la formación de grupos hidroxilos superficiales por reducción de la superficie de la anatasa. La intensidad de las bandas a 1119 cm<sup>-1</sup> y a 1504 cm<sup>-1</sup> disminuye con el tiempo de reacción, y poco a poco las bandas a 1356 cm<sup>-1</sup> y 1595 cm<sup>-1</sup> se vuelven más intensas. Tras 120 min de reacción las bandas a 1356 cm<sup>-1</sup> y 1595 cm<sup>-1</sup> prácticamente son las únicas que se observan junto con las bandas a 2641 cm<sup>-1</sup>, 2898 cm<sup>-1</sup> y 3171 cm<sup>-1</sup>, las bandas de anatasa de la P25 y la banda a 743 cm<sup>-1</sup>. La acumulación de especies CH<sub>x(ads)</sub> sobre la superficie del catalizador tras 120 min a 220°C, y el aumento de intensidad de las bandas a 1356 cm<sup>-1</sup> y 1595 cm<sup>-1</sup> de carbón grafito, sugiere que posiblemente la producción de CH<sub>4</sub> no se favorece a temperaturas tan bajas como 220°C y que se requiere mayor temperatura (y/o tiempo de reacción) para desorber los intermedios completamente, y favorecer a su vez la reducción del RuO<sub>2</sub>. Se destaca que tras 120 min de reacción el perfil de las bandas D y G de carbón grafito es muy similar a las formas usualmente reportadas por otros autores<sup>[16, 46, 47]</sup>, que señalan en algunos casos la necesidad de usar atmósferas más oxidantes para la completa oxidación de estas especies

de carbón<sup>[46]</sup>. Se observa un cambio de intensidad de la banda D y G con respecto a lo observado en la figura 3. Esto posiblemente se deba a que el catalizador no es capaz de metanar todo el carbono a 220°C y se esté acumulando más carbono gráfico estructurado sobre la superficie, que es más difícil de desorber, y se necesiten mayores temperaturas para su metanación.

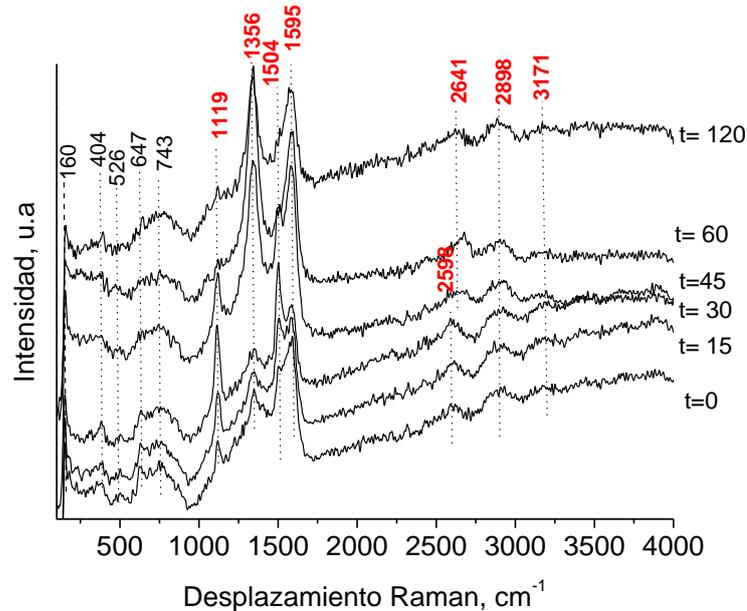


FIGURA 6. Espectros Raman *in-operando* tomados desde 100  $\text{cm}^{-1}$  a 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 220°C durante 120 min. mezcla de reacción 1:  $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$

La aparición de las bandas a 1119  $\text{cm}^{-1}$ , 1504  $\text{cm}^{-1}$ , 2598  $\text{cm}^{-1}$ , 2898  $\text{cm}^{-1}$  y 3171  $\text{cm}^{-1}$  se debe a la adsorción de especies intermedias  $\text{CH}_x$  de diferente naturaleza en la superficie del catalizador. La tabla 2 resume una posible asignación de intermedios de reacción que coinciden con la aparición de estas bandas<sup>[40, 43, 48]</sup>. Se debe tener en cuenta que una banda Raman pueda estar asociada a una o más vibraciones de moléculas que son activas en posiciones que pueden solapar unas con otras.

TABLA 4. Asignación de bandas Raman entre 900  $\text{cm}^{-1}$  y 4000  $\text{cm}^{-1}$  para los espectros Raman mostrados en la FIGURA 6

| <b>Intermedios de reacción</b>                              | <b>Bandas Raman (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b> |
|---|---|
| C-O-C<br>-CH <sub>3</sub><br>-O-CH <sub>3</sub><br>C-C      | 1119  |
| CH <sub>3</sub> -CO<br>C=O<br>C=C                           | 1504  |
| -HCO<br>-C=O  | 2598<br>2898                                      |
| CH <sub>3</sub> -CO<br>-C=O<br>-CH <sub>3</sub> (alifático) | 2898  |
| -CH <sub>2</sub> (alifático – banda Raman más débil)        |   |
| -CH=CH <sub>2</sub><br>C=C                                  | 3171  |

La asignación de bandas de la tabla 2 confirma la adsorción sobre la superficie catalítica de intermedios  $\text{CH}_x/\text{C}_n\text{H}_x/\text{C}_n\text{H}_x\text{O}/\text{CH}_x\text{-CO}$ . Los intermedios CH, CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub> pueden formar cadenas entre ellos (C-C, C=C)<sup>[35, 42, 45]</sup> o unirse a otras especies adsorbidas como lo demuestra la aparición de las bandas a 1119  $\text{cm}^{-1}$  (-OCH<sub>3</sub>), 1504  $\text{cm}^{-1}$  - 2898  $\text{cm}^{-1}$  (CO-CH<sub>3</sub>), 2598  $\text{cm}^{-1}$  (-HCO), 2898  $\text{cm}^{-1}$  (-CH<sub>2</sub>) y 3171  $\text{cm}^{-1}$  (-CH=CH<sub>2</sub>). La presencia de estas especies coincide con lo encontrado por otros autores acerca de la formación de intermedios de reacción como etano, propano, eteno, propileno, butano, buteno, metanol, formaldehído e incluso etileno que compiten por los sitios de adsorción<sup>[35, 49]</sup> y que pueden dar señales Raman similares a las obtenidas. Sin embargo la completa asignación de las bandas Raman a estos intermedios de reacción no fue posible por la falta de un equipo de análisis de gases acoplado a la salida de la celda Raman.

Los resultados de Raman *in-operando* sugieren que el mecanismo de reacción para la metanación de CO involucra una serie de reacciones químicas en cadena que sumadas conducen a la formación de CH<sub>4</sub>. Se puede asumir que la primera etapa en la metanación de CO es su disociación sobre el Ru<sup>0</sup> con la ayuda del H<sub>2</sub> de la reacción como ha sido sugerido por P. Ruiz y colaboradores<sup>[43]</sup> en los sitios Ru-Ti<sup>3+</sup> que favorecen la formación de especies (TiO<sub>2</sub>)Ru-CO para dar luego RuC y RuO<sup>[40]</sup>. El carbón que resulta de esta disociación tiene dos posibilidades, una es la de formar intermedios CH<sub>x</sub>, y otra es la de no reaccionar con el hidrógeno y acumularse en la superficie catalítica (bandas a 1356  $\text{cm}^{-1}$  y 1595  $\text{cm}^{-1}$ ). Si la reacción de metanación sobre la P25 fuese insensible a la estructura,

seguramente la metanación de CO ocurriría vía reacción de Boudouart ( $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ ) con la metanación directa del C adsorbido en la superficie catalítica<sup>[50]</sup>.

En este caso como la reacción es sensible a la estructura, la disociación de CO se da sobre los centros  $\text{Ru}^0$ , y según Zubkov et al<sup>[48]</sup> se produce en escalones preferentemente, de manera que la formación de especies intermedias adsorbidas será muy próxima a estos centros metálicos. Así, las especies  $\text{CH}_x$  adsorbidas pueden estar como intermedios  $(\text{Ru})\text{-O-CH}_3$  formados con el oxígeno de la disociación (banda a  $1119\text{ cm}^{-1}$ ) o estar como intermedios adsorbidos  $\text{CH}_3\text{-CO-}(\text{Ru})$  (banda a  $1504\text{ cm}^{-1}$ ). Igualmente y con base en la banda Raman a  $2598\text{ cm}^{-1}$ , se pueden adsorber intermedios  $(\text{Ru})\text{-HCO}$ . De estos intermedios el más estable parece ser el  $\text{-HCO}$  ya que permanece sobre la superficie catalítica más tiempo que los otros dos (Figura 6). La especie  $\text{-HCO}_{(\text{ads})}$  se ha considerado en algunos estudios como uno de los principales intermedios de reacción en la metanación de CO<sup>[43, 51]</sup>, de manera que primero se favorece la adsorción de CO que se cree se puede asociar con hidrógeno para formar hidruro de carbonilo con el metal reducido, y luego el hidrógeno sería el responsable de la rotura del enlace C-O. Otra posibilidad es la formación de la especie  $\text{-HCO}_{(\text{ads})}$  por la reacción 4<sup>[36]</sup>, para dar finalmente más intermedios  $\text{CH}_x$  que reaccionan con  $\text{H}_2$  hasta producir  $\text{CH}_4$ .



A su vez durante la reacción se puede favorecer la disociación del CO del  $(\text{Ru})\text{-CO-CH}_3$  por la acción del  $\text{H}_2$  y se generen posiblemente cadenas formadas por  $\text{-CH}_{x(\text{ads})}$  (banda a  $2898\text{ cm}^{-1}$ ) que continuarían reaccionando hasta la formación de  $\text{CH}_4$ . También el carbón de la disociación de CO se puede unir al  $\text{-O-CH}_3$  y formar posiblemente más intermedios  $\text{CO-CH}_3$  que estaría de acuerdo con la banda observada a  $1119\text{ cm}^{-1}$  para enlaces C-O-C.

El oxígeno que no reaccione procedente de la disociación  $\text{O}_{(\text{ads})}$ , puede re-oxidar el metal y/o también favorecer la oxidación del carbón depositado<sup>[49]</sup>. El aumento en intensidad de las bandas a  $1356\text{ cm}^{-1}$  y  $1595\text{ cm}^{-1}$  con el tiempo de reacción, coincide con la acumulación de depósitos de carbono sobre la superficie catalítica a medida que se disminuyen los centros activos de  $\text{Ru}^0$  para la adsorción y disociación de CO. La aparición de la banda a  $3171\text{ cm}^{-1}$  sugiere además la adsorción de intermedios  $\text{-CH=CH}_2$  sobre la superficie catalítica, que eventualmente podrían reaccionar con más hidrogeno y formar etileno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ), que también se considera un promotor de depósitos de carbono<sup>[52]</sup>. Una vez se aumenta la temperatura hasta  $290^\circ\text{C}$  se favorece la reducción del metal y a su vez, la

transformación total de todos los intermedios de reacción por la mayor adsorción/disociación de CO, como sugiere la desaparición de las bandas Raman en la región comprendida entre 900  $\text{cm}^{-1}$  y 1800  $\text{cm}^{-1}$  (figura 3). La figura 6 ilustra el esquema general del mecanismo disociativo que se propone para la metanación de CO sin incluir los intermedios de reacción propuestos, y que coincide con lo encontrado por otros autores para catalizadores similares<sup>[36, 48, 50, 53, 54]</sup>.

### MEZCLA DE REACCIÓN 2. METANACIÓN DE $\text{CO}_2$

La Figura 7 muestra los espectros Raman obtenidos tras hacer reaccionar la mezcla 2 (Tabla 1) sobre la superficie del catalizador seleccionado previamente reducido. En la primera zona del espectro Raman desde 100  $\text{cm}^{-1}$  hasta 900  $\text{cm}^{-1}$ , se observa la estructura anatasa de la P25 simultáneamente con un ligero aumento en intensidad de la banda a 743  $\text{cm}^{-1}$ . La acción oxidante del  $\text{CO}_2$  ha sido descrita previamente si éste se introduce en elevadas concentraciones<sup>[55, 56]</sup>.

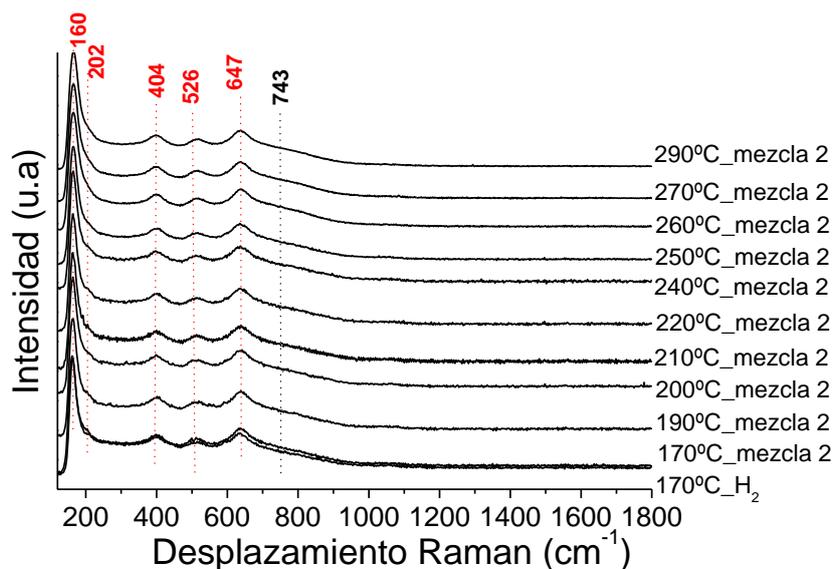


FIGURA 7. Espectros Raman *in-operando*. Mezcla de reacción 2:  $\text{CO}_2+\text{H}_2+\text{N}_2$

En la segunda parte del espectro Raman entre 900  $\text{cm}^{-1}$  y 1800  $\text{cm}^{-1}$ , no se observan bandas asociadas al carbono o intermedios  $\text{CH}_x$  en todo el intervalo de temperaturas estudiado. Varios estudios describen que para que ocurra la metanación de  $\text{CO}_2$  es necesario favorecer su disociación sobre los centros activos metálicos<sup>[36, 57]</sup>, de manera que se produzca  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{O}_{(\text{ads})}$  que son intermedios de reacción importantes para dar paso a la formación de  $\text{CH}_4$ . Sin embargo si la concentración de  $\text{CO}_2$  es elevada, se genera una alta concentración de  $\text{O}_{(\text{ads})}$  que re-oxida la fase metálica y desactiva el catalizador. La formación de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{O}_{(\text{ads})}$  formado por la disociación rápida de  $\text{CO}_2$  puede ocurrir a tan

solo 50°C<sup>[43]</sup> y se favorece aún más si el CO<sub>2</sub> actúa solo<sup>[57]</sup>. También se ha propuesto que bajo ciertas condiciones de reacción, la metanación de CO<sub>2</sub> transcurre tras previa adsorción de especies CO en la intercara rutenio-soporte formadas vía la reacción RWGS (Reverse Water Gas Shift)<sup>[53, 58-60]</sup>. (Ec. 29), y que en algunos casos se necesitan temperaturas superiores a 270°C para que ocurra dicha reacción<sup>[36]</sup>. A bajas temperaturas se puede dar la acumulación de O<sub>2</sub> que no se elimina fácilmente y baja la actividad catalítica. Esto explicaría la no observación de especies carbonáceas en superficie durante la metanación de CO<sub>2</sub> en el intervalo de temperaturas estudiado y el ensanchamiento de la banda a 743 cm<sup>-1</sup> debido a la reducción del soporte.



### MEZCLA DE REACCIÓN 3. METANACIÓN DE CO Y CO<sub>2</sub>

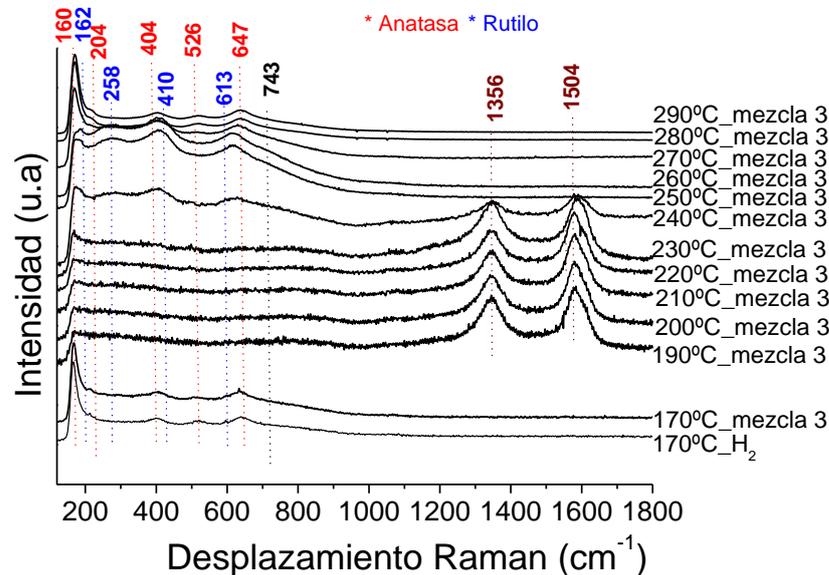
Los resultados de Raman *in-operando* con la mezcla 3 (Tabla 1) se muestran en la Figura 8. Entre 100 cm<sup>-1</sup> y 900 cm<sup>-1</sup> se observan las bandas típicas de la mezcla anatasa/rutilo de la P25. Se destaca una vez más el ligero aumento de la banda a 743 cm<sup>-1</sup> del RuO<sub>2</sub> con el aumento en la temperatura de reacción.

En este caso la presencia de CO promueve de nuevo la reacción catalítica, como lo sugiere la aparición de las bandas D y G típicas del carbón grafito en 1356 cm<sup>-1</sup> y 1595 cm<sup>-1</sup> cuando la temperatura se incrementa desde 190°C hasta 240°C. En la Tabla 5 se muestran los valores calculados para la relación AD/AG tras ajustar de nuevo dos curvas Lorentzianas a las bandas D y G del carbón de los espectros entre 190°C y 240°C. En este caso la relación AD/AG presenta un mínimo para temperaturas entre 210 y 220°C, aumentando a partir de 230°C lo que sugiere una disminución en la cantidad de grafito estructurado formado y un mayor desorden estructural del carbón con la temperatura, y por lo tanto mayor facilidad para ser metanado. Esto estaría de acuerdo con la desaparición de las bandas Raman a partir de 240°C.

A temperaturas superiores a 240°C desaparece por completo el carbón estructurado y la zona de los modos normales de la anatasa se transforma potenciando el espectro que corresponde a las islas de solución sólida RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> que se vuelven a transformar en anatasa a temperaturas superiores. Este comportamiento sugiere una disociación del CO<sub>2</sub> que conduce a la oxidación del rutilo, lo que da lugar a las islas de solución sólida que son sólo relativamente estables ya que en presencia de H<sub>2</sub> a mayores temperaturas se vuelven a reducir recuperando el espectro característico de la anatasa.

TABLA 5. Relación de áreas de las bandas D y G del carbón de los espectros Raman de la figura 8

|                         | AD a 1356 cm <sup>-1</sup> | AG a 1595 cm <sup>-1</sup> | Relación AD/AG |
|-------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------|
| <b>Espectro a 190°C</b> | 84,495                     | 76,471                     | 1,10           |
| <b>Espectro a 200°C</b> | 79,148                     | 74,960                     | 1,06           |
| <b>Espectro a 210°C</b> | 69,257                     | 74,559                     | 0,93           |
| <b>Espectro a 220°C</b> | 71,158                     | 75,328                     | 0,94           |
| <b>Espectro a 230°C</b> | 112,88                     | 79,753                     | 1,41           |
| <b>Espectro a 240°C</b> | 39,363                     | 33,357                     | 1,18           |

FIGURA 8. Espectros Raman *in-operando*. mezcla de reacción 3: CO<sub>2</sub>+CO+H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>

Para corroborar si la superficie catalítica es capaz de metanar nuevamente se realizaron dos experiencias más sobre el mismo catalizador previamente ensayado con la mezcla 3 (CO+CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>). En una primera experiencia se disminuyó directamente la temperatura de reacción desde 290°C hasta 230°C y nuevamente se aumentó la temperatura hasta 290°C (Figura 9) usando la misma mezcla 3 de reacción, seguido de una segunda experiencia en donde se disminuyó nuevamente la temperatura desde 290°C hasta 170°C, allí permaneció el catalizador 2h, y luego se aumentó la temperatura a 290°C (Figura 10). En el primer caso (Figura 9) el catalizador aparentemente no se modifica. Sin embargo tras la segunda disminución de temperatura hasta 170°C se observaron dos cambios importantes (Figura 10). Tras un periodo de estabilización de 2 h a 170°C se observaron

de nuevo bandas asociadas con carbono, bandas D en  $1356\text{ cm}^{-1}$ , G en  $1595\text{ cm}^{-1}$ , y bandas asociadas a intermedios  $\text{CH}_x$  de reacción en  $1119\text{ cm}^{-1}$  y  $1504\text{ cm}^{-1}$  (Tabla 2), las cuales disminuyeron su intensidad con el aumento en la temperatura hasta  $290^\circ\text{C}$ . Este resultado pone de manifiesto que la activación a baja temperatura (temperaturas inferiores a  $230^\circ\text{C}$ ) y tiempo de estabilización, son necesarias para que el catalizador recobre en cierta medida su actividad catalítica, en este caso 2 h a  $170^\circ\text{C}$  se necesitaron para que el catalizador catalizara de nuevo la reacción y como muestra ello, se observaron de nuevo bandas Raman asociadas a carbón y a intermedios  $\text{CH}_x$ .

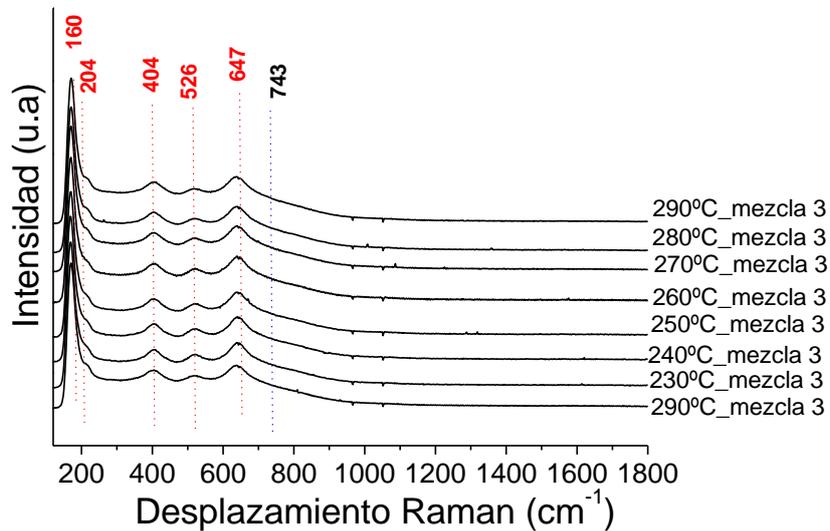


FIGURA 9. Espectros Raman *in-operando* tras primera bajada de temperatura desde  $290^\circ\text{C}$  hasta  $230^\circ\text{C}$ . mezcla de reacción 3:  $\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$

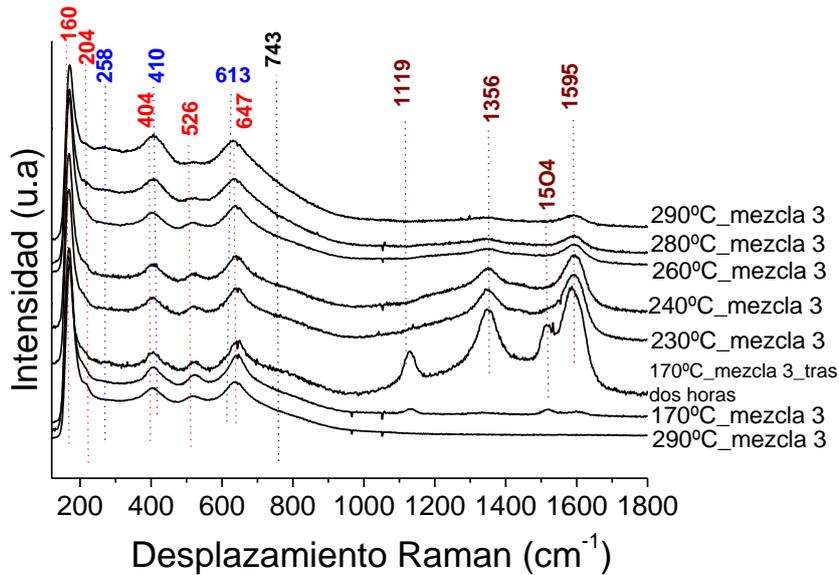


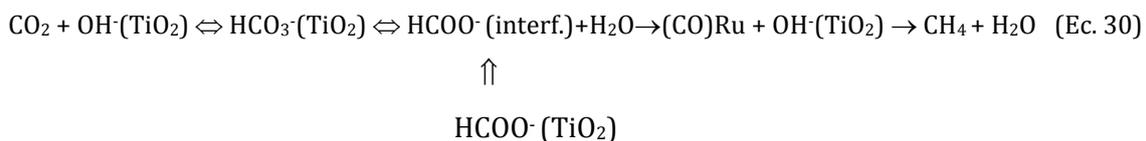
FIGURA 10. Espectros Raman *in-operando* tras segunda bajada de temperatura desde 290°C hasta 170°C. Mezcla de reacción 3:  $\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$

La formación de intermedios de carbón durante la metanación de  $\text{CO}/\text{CO}_2$  señala un mecanismo en donde la presencia de  $\text{CO}$  favorece la metanación de  $\text{CO}_2$ , ya que éstos no eran visibles durante la metanación de solo  $\text{CO}_2$  (Figura 7). Con base en los resultados de actividad catalítica del catalizador seleccionado, se observó una mayor selectividad hacia la metanación de  $\text{CO}$ . La metanación preferencial de  $\text{CO}$  confirma lo encontrado por otros autores acerca de la metanación de  $\text{CO}_2$  tras la completa formación y disociación de  $\text{CO}$ . Además algunos estudios señalan que en el caso de mezclas de  $\text{CO}/\text{CO}_2$  el metano se produce principalmente de la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  [57]. Estudios DRIFT realizados sobre catalizadores de  $\text{Rh}$ [49] demostraron que la adsorción/ disociación de  $\text{CO}_2$  en mezclas de  $\text{CO} + \text{CO}_2$  ocurre sobre los centros metálicos formando  $\text{Rh-CO}$  y  $\text{Rh-(CO)}_2$ . El intermedio  $\text{Rh-(CO)}_2$  es muy inestable y rápidamente se disocia para dar de nuevo  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{O}_{(\text{ads})}$ . El  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  vuelve a disociarse sobre el centro metálico, y el  $\text{H}_2$  reacciona con las especies de  $\text{CO}$  disociadas para dar  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Así pues se tendrían más número de sitios  $\text{Ru-C}$  y  $\text{Ru-O}$  tras la disociación de  $\text{CO}_2$ , que tras la disociación de solo  $\text{CO}$ . El  $\text{O}_{(\text{ads})}$  puede re-oxidar el metal y disminuir la actividad catalítica, sin embargo en presencia de  $\text{CO}$  la re-oxidación del metal se disminuye[57], de manera que siempre se tienen centros activos para la adsorción de más especies  $\text{CO}$ . Esto explicaría porque la mezcla  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  favorece la reacción de metanación, ya que el  $\text{CO}$  ayuda la metanación de  $\text{CO}_2$  previniendo la re-oxidación del metal, de esta manera se tienen más centros activos disponibles para la adsorción/disociación de  $\text{CO}$  en  $\text{RuC}$  y  $\text{RuO}$ , necesarios para la buena actividad. Este resultado se comprueba además con la mejora en la actividad del catalizador de

metanación con la mezcla CO/CO<sub>2</sub> con respecto a lo observado en la metanación de solo CO (Figura 4), en donde el carbón se convirtió completamente a más alta temperatura (290°C) con respecto a lo obtenido con la mezcla CO/CO<sub>2</sub> (240°C) en donde seguramente el número de centros activos Ru-CO fue mayor.

A 270°C y a temperaturas superiores se puede tener otro efecto sobre el mecanismo de reacción por la presencia de CO<sub>2</sub>, y es la formación de CO por medio de la RWGS (reacción 4) [53, 58-60]. Si se considera que esta clase de reacción ocurre, se explicaría también la desaparición de las bandas de carbón a estas temperaturas. Se tendrían más sitios Ru-CO que disocian a Ru-C y Ru-O, que luego por un mecanismo asociativo con el hidrogeno de la reacción<sup>[61, 62]</sup>, formarían por un lado CH<sub>4</sub> y por otro se reduciría de nuevo el metal para tener más sitios activos.

Otros autores sugieren la metanación de CO<sub>2</sub> vía formación de formiatos<sup>[50, 57]</sup> sobre el soporte catalítico, y que luego se descomponen hasta CO para producir luego CH<sub>4</sub> con el H<sub>2</sub> (Ec. 30)<sup>[56]</sup>. Sin embargo se ha demostrado<sup>[43]</sup> que dependiendo de las condiciones de reacción y de la superficie catalítica, la formación de formiatos no es una etapa controlante de la reacción y muchas veces son solo espectadores de la reacción de metanación ya que no contribuyen a la formación de metano.



Para la identificación de los intermedios de reacción adsorbidos sobre la superficie catalítica a 270°C y determinar la contribución de la RWGS sobre la actividad y/o formación de formiatos, se tomaron espectros Raman desde 100 cm<sup>-1</sup> hasta 4000 cm<sup>-1</sup> durante 60 min a 270°C sobre un catalizador fresco, tras la activación de su superficie catalítica durante 2 h con la mezcla CO/CO<sub>2</sub> como lo sugirieron los resultados de la Figura 10. En este caso (Figura 11) el aumento de intensidad de la banda a 743 cm<sup>-1</sup> es más pronunciado. La generación de estas especies se comprueba con la baja intensidad que muestran las bandas D y G de carbón grafito a 1356 cm<sup>-1</sup> y 1595 cm<sup>-1</sup>, ya que seguramente la concentración de oxígeno en la superficie del catalizador favorece su oxidación. Este resultado también se relaciona con lo encontrado en la Figura 8 (Tabla 5). A medida que se

aumenta la temperatura se aumenta el desorden estructural del carbón, siendo más fácil su oxidación (o metanación).

A pesar de la fluorescencia de la muestra se observan intermedios  $\text{CH}_{x(\text{ads})}$  en la región comprendida entre  $1000 \text{ cm}^{-1}$  y  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , cuyas posiciones Raman están de acuerdo con lo obtenido cuando se metana solo CO (Figura 4). La asignación de estas bandas a  $1119 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1504 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2598 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2898 \text{ cm}^{-1}$  y  $3171 \text{ cm}^{-1}$  ya ha sido descrita en la Tabla 4, y corresponde a intermedios  $(\text{Ru})\text{-O-CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{-CO-(Ru)}$ ,  $(\text{Ru})\text{-HCO}$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$  adsorbidos durante la reacción. La formación de estas especies confirma un mecanismo en donde la disociación de CO es el primer paso para la metanación de la mezcla CO/CO<sub>2</sub>. Como ya ha sido descrito, el CO<sub>(ads)</sub> puede conducir a la formación de hidruro de carbonilo de Ru ((Ru)-HCO), una vez se disocia el CO con la ayuda del hidrógeno<sup>[43]</sup>, se forman centros activos Ru-C y Ru-O que están involucradas en la formación de los intermedios CH<sub>x</sub> encontrados. Estos intermedios continúan reaccionando hasta la formación de CH<sub>4</sub> con el H<sub>2</sub> de la reacción.

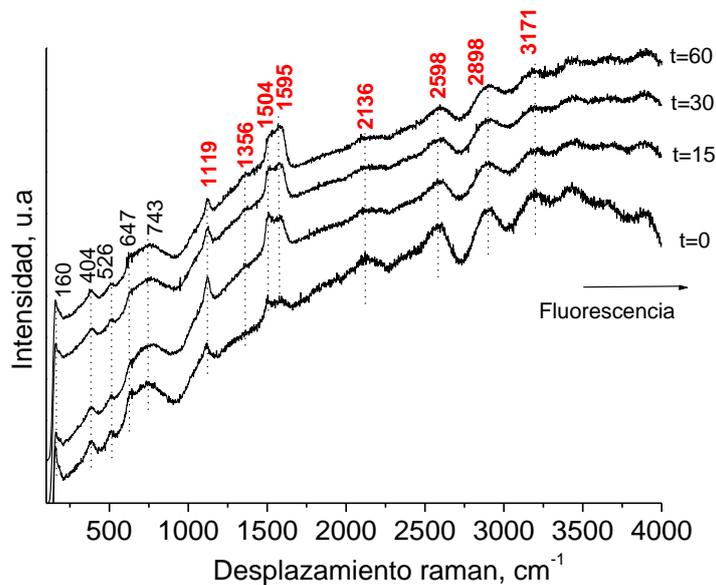


FIGURA 11. Espectros Raman *in-operando* tomados desde  $100 \text{ cm}^{-1}$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $270^\circ\text{C}$  durante 60 min. Mezcla de reacción 2:  $\text{CO}+\text{CO}_2+\text{H}_2+\text{N}_2$

Simultáneamente aparece una nueva banda a  $2136 \text{ cm}^{-1}$ , cuya posición coincide con intermedios M-CO<sup>[41]</sup> donde M es el metal. En este caso se puede pensar que corresponde a la adsorción de CO sobre el Ru<sup>0</sup>. A esta temperatura de reacción no se puede descartar el efecto de la RWGS<sup>[58-60, 63]</sup> que favorece aún más la formación de CO. Este CO luego se adsorbería sobre el Ru<sup>0</sup>, generando más sitios Ru-CO. Con base en los resultados esta ruta

de reacción podría explicar la actividad catalítica a temperaturas superiores de 270°C, Sin embargo a baja temperatura la disociación directa de CO<sub>2</sub> sobre el centro metálico parece ser la más acertada<sup>[49, 57]</sup>. No se observó la formación de formiatos (bandas Raman ≈2950 cm<sup>-1</sup><sup>[41]</sup>) posiblemente la formación de estos intermedios de reacción no se favorezca bajo las condiciones de reacción estudiadas, o se formen y desaparezcan tan rápido que no se detecten.

Muchos autores defienden que la metanación de CO puede transcurrir por los mecanismos disociativo y asociativo<sup>[36, 42, 45]</sup> mientras que la metanación de CO<sub>2</sub> ocurre exclusivamente mediante el mecanismo asociativo tras RWGS<sup>[49, 57]</sup>. Lo que está claro con base en los resultados obtenidos en este estudio Raman es que la adsorción de CO en el metal reducido es un paso limitante para favorecer la metanación de mezclas CO/CO<sub>2</sub>, y que el CO disminuye la re-oxidación del metal aumentando la actividad catalítica<sup>[57]</sup>. El CO<sub>(ads)</sub> proviene directamente del CO de la mezcla de reacción y de la directa adsorción de CO<sub>2</sub> en la superficie metálica posiblemente a bajas temperaturas, o del CO generado de la RWGS a altas temperaturas. En cualquier caso el número de centros Ru-CO se aumenta cuando se metana el conjunto CO/CO<sub>2</sub>.

#### MEZCLA DE REACCIÓN 4. METANACIÓN DE CO Y CO<sub>2</sub> CON AGUA

Los resultados de Raman in-operando demuestran que con agua (Mezcla de reacción 4, Tabla 1), la modificación de la superficie catalítica comienza a más baja temperatura (Figura 12). En este caso se observan bandas D asociadas a carbono a 1356 cm<sup>-1</sup>, bandas G a 1595 cm<sup>-1</sup>, y bandas debidas a intermedios -CH<sub>x</sub> a 1119 cm<sup>-1</sup> y 1504 cm<sup>-1</sup> desde 170°C hasta 260°C. A partir de esta temperatura prácticamente estas bandas desaparecen. Este resultado coincide con lo observado con la mezcla H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> (Figura 8), en donde la desorción de carbón también se realizó en el mismo rango de temperaturas, sin embargo, ambos resultados difieren en cuanto a la temperatura de aparición de estos intermedios de reacción, ya que la adición de agua en esta última mezcla favoreció en cierta medida la actividad catalítica del catalizador seleccionado a más baja temperatura con respecto a lo observado sin agua, en donde se podría suponer que la actividad catalítica comenzó en 190°C.

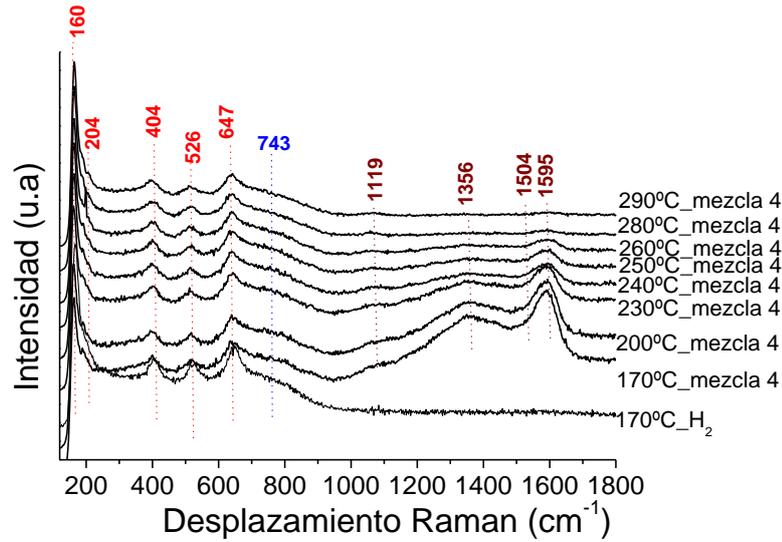


FIGURA 12. Espectros raman *in-operando*. Mezcla de reacción 4: CO<sub>2</sub>+CO+H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>+ H<sub>2</sub>O

A pesar de que las bandas D y G del carbón grafitico tienen una cierta contribución de las bandas de intermedios -CH<sub>x</sub> en 1119 cm<sup>-1</sup> y 1504 cm<sup>-1</sup>, se realizó un ajuste a dos curvas Lorentzianas para obtener un cálculo aproximado de la relación AD/AG de las bandas de la figura 13 entre 170°C y 260°C (Tabla 6). En este caso las relaciones AD/AG son siempre mayores a lo obtenido en la Tabla 5 con las mezcla de reacción 3 (CO<sub>2</sub>+CO+H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>). Este aumento en la relación AD/AG sugiere que la adición de agua modifica de una manera diferente el mecanismo de reacción. El carbón formado es cada vez menos estructurado y así es más fácil de eliminar de la superficie catalítica por la acción combinada de la temperatura y el papel oxidante/reductor de la mezcla de reacción. Una vez más se observa la aparición de la banda a 743 cm<sup>-1</sup>, siendo ligeramente más intensa a baja temperatura en donde posiblemente el catalizador es menos activo, ya que las bandas de intermedios de carbón adsorbidos son más intensas.

TABLA 6. Relación de áreas de las bandas D y G del carbón de los espectros Raman de la FIGURA 12

|                         | <b>AD a 1356 cm-1</b> | <b>AG a 1595 cm-1</b> | <b>Relación AD/AG</b> |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| <b>Espectro a 170°C</b> | 90,586                | 44,819                | 2,02                  |
| <b>Espectro a 200°C</b> | 78,666                | 39,186                | 2,00                  |
| <b>Espectro a 230°C</b> | 40,474                | 20,804                | 1,94                  |
| <b>Espectro a 240°C</b> | 25,073                | 10,758                | 2,33                  |
| <b>Espectro a 250°C</b> | 20,386                | 11,298                | 1,80                  |
| <b>Espectro a 260°C</b> | 22,655                | 7,6076                | 2,97                  |

Se realizaron dos experiencias más con el fin de determinar el papel del CO, agua y del hidrógeno en la formación/desorción del carbón y en la re-oxidación del metal. En este caso y tras pasar una mezcla compuesta por CO y N<sub>2</sub> durante 2 h a 170°C sobre el catalizador previamente reducido, se pasaron tanto H<sub>2</sub> como H<sub>2</sub>O y se tomaron espectros Raman durante 1 h. Los resultados se muestran en las Figuras 13 a 15.

A 170°C en una atmósfera de CO+N<sub>2</sub> el catalizador es mucho menos activo y la formación de carbón comenzó pasados 60 min de reacción (Figura 13). Se observan las bandas asociadas a la banda D y G de carbón. En este caso la falta de hidrógeno supone que la disociación de CO es más difícil, y que cada vez se esté generando más O<sub>(ads)</sub> que oxida el centro metálico, Este hecho se refleja en la aparición de la estructura del espectro Raman que hemos asociado a la formación de islas de la solución sólida RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. A medida que avanza el tiempo de reacción las bandas de carbón se vuelven más intensas. Tras 120 min de reacción se observa un ligero aumento de intensidad de la banda de Ru<sup>0</sup> (195 cm<sup>-1</sup>), lo que estaría de acuerdo con el papel reductor del CO<sup>[57]</sup>. Al pasar H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> inmediatamente después de la mezcla CO+N<sub>2</sub> (Figura 14), las bandas de carbono D y G se continúan observando, lo que indica que el H<sub>2</sub> por sí solo no es capaz de metanar el carbón y que seguramente se necesite mayor temperatura para observar algún cambio en dichas bandas. A pesar de que el H<sub>2</sub> favorece la reducción de rutenio por el aumento de intensidad en la banda a 195 cm<sup>-1</sup>, posiblemente necesite del CO para lograr una mayor reducción del RuO<sub>2</sub>. Finalmente tras pasar la mezcla H<sub>2</sub>O+N<sub>2</sub>, el carbón depositado se eliminó casi completamente al cabo de 60 min de reacción (Figura 15). Este resultado confirma el efecto oxidante del agua. Por lo tanto la combinación de la temperatura y una adecuada atmósfera de reacción, son fundamentales para favorecer la oxidación de los intermedios carbonáceos. El conjunto CO+H<sub>2</sub> favorece la reducibilidad del metal, y como se ha mencionado anteriormente, la disociación de CO se favorece en presencia de H<sub>2</sub>, pero además el H<sub>2</sub>O en este caso, que actuaría como un agente oxidante, favorece la oxidación de los depósitos de carbono a más baja temperatura.

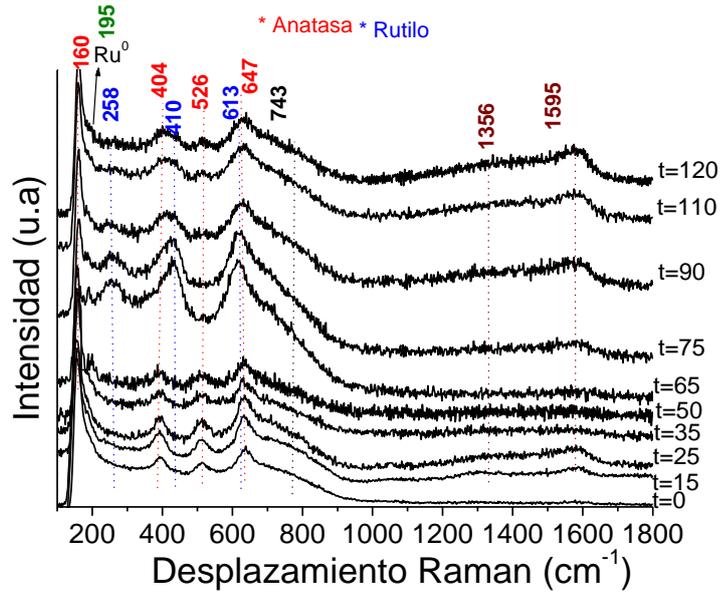


FIGURA 13. Espectros Raman *in-operando* pasando  $\text{CO}+\text{N}_2$  a  $170^\circ\text{C}$  durante 120 minutos.

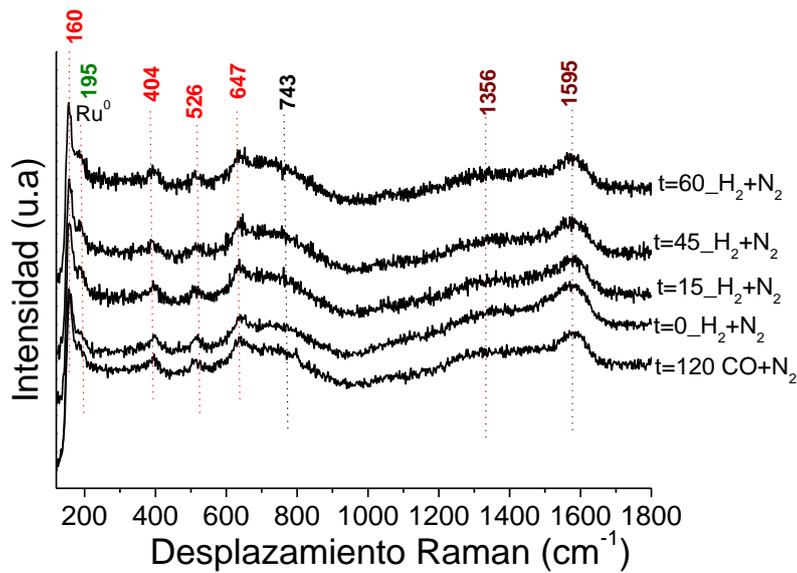


FIGURA 14. Espectros Raman *in-operando*, pasando  $\text{H}_2+\text{N}_2$  tras  $\text{CO}+\text{N}_2$  a  $170^\circ\text{C}$  durante 60 min

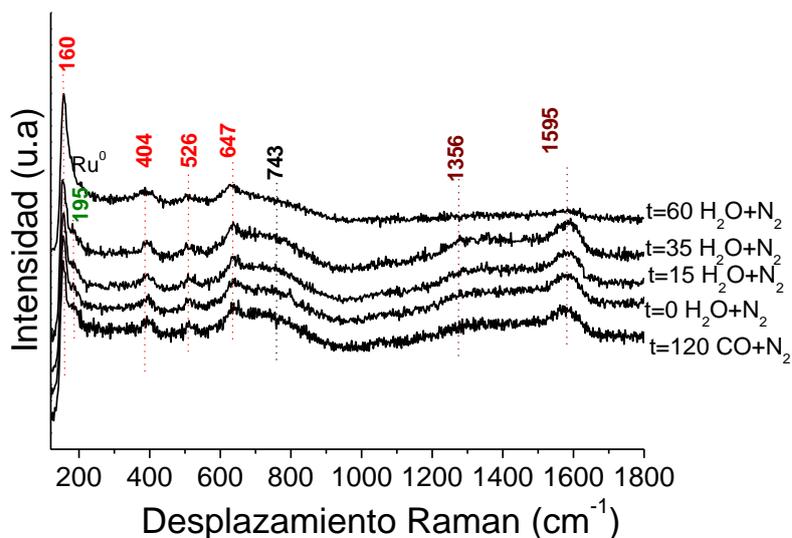


FIGURA 15. Espectros Raman *in-operando*, pasando  $\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$  tras  $\text{CO}+\text{N}_2$  a  $170^\circ\text{C}$  durante 60 min.

Para identificar los intermedios de reacción formados al utilizar agua en la reacción de metanación de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ , se tomaron espectros Raman entre  $100\text{ cm}^{-1}$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $170^\circ\text{C}$  y  $190^\circ\text{C}$  sobre una muestra fresca del catalizador seleccionado previamente reducida, los resultados se muestran en la Figura 16. En la misma figura se adiciona el espectro tomado de la figura 8 durante la metanación de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  a  $170^\circ\text{C}$  en ausencia de agua. Los resultados del Raman *in-operando* demuestran que con agua la modificación de la superficie catalítica comienza a más baja temperatura. EL espectro sin agua no muestra bandas asociadas a intermedios de reacción a  $170^\circ\text{C}$  en la región comprendida entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$ , mientras que el espectro tomado con una atmósfera saturada en agua presenta diferentes intermedios de reacción adsorbidos.

Con agua se observa la aparición inmediata ( $t=0$  de reacción) de bandas a  $1119\text{ cm}^{-1}$ ,  $1504\text{ cm}^{-1}$ ,  $2136\text{ cm}^{-1}$ ,  $2598\text{ cm}^{-1}$  y  $2956\text{ cm}^{-1}$ . No se observan las bandas asociadas al carbón D y G del grafito. La aparición y desaparición casi inmediata de las bandas a  $2136\text{ cm}^{-1}$  del  $\text{Ru-CO}$ <sup>[41]</sup> y de la banda a  $2956\text{ cm}^{-1}$  de formiatos<sup>[41]</sup>, sugiere por un lado una mayor adsorción de  $\text{CO}$  sobre el centro metálico, probablemente favorecida por la disociación de  $\text{CO}_2$  a baja temperatura y del  $\text{CO}$  de la mezcla de reacción, y por otro que el agua en cierto modo favorece la adsorción de especies formiatos<sup>[57]</sup>. Seguramente estas especies no intervengan en la producción de metano y sean espectadores como señala P. Ruiz y colaboradores<sup>[43]</sup>. Esto explicaría la pronta desaparición de la banda a  $2956\text{ cm}^{-1}$  tras 20 min de reacción.

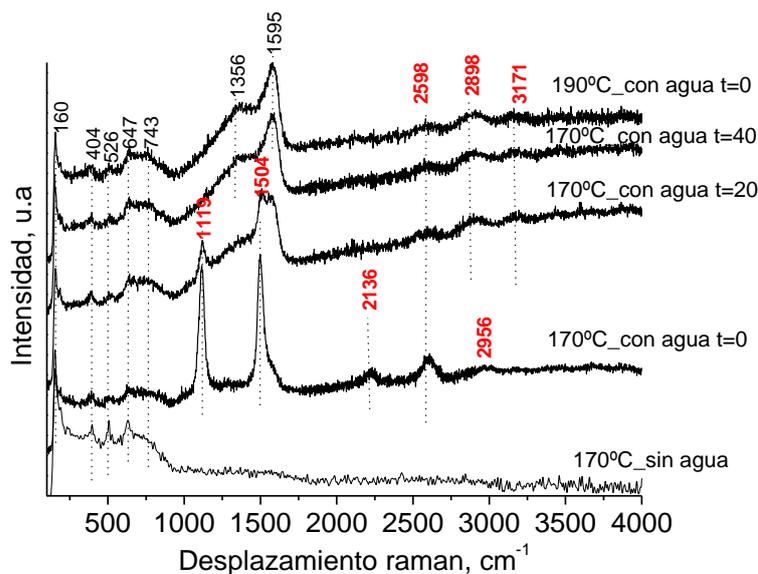


FIGURA 16. Espectros Raman *in-operando* tomados desde 100  $\text{cm}^{-1}$  a 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 170 $^{\circ}\text{C}$  y 190 $^{\circ}\text{C}$ . Mezcla de reacción 3:  $\text{CO}+\text{CO}_2+\text{H}_2+\text{N}_2+\text{H}_2\text{O}$

La alta intensidad de las bandas a 1119  $\text{cm}^{-1}$  y 1504  $\text{cm}^{-1}$  en el  $t=0$  de reacción, señala la rápida adsorción/disociación de  $\text{CO}_2/\text{CO}$  formando intermedios  $\text{RuCO}$  y posiblemente  $\text{Ru}(\text{CO})_2$ <sup>[49]</sup> sobre la superficie metálica, que inmediatamente comienzan a disociarse para dar paso a especies adsorbidas como  $(\text{Ru})\text{-O-CH}_3$  y  $\text{CH}_3\text{-CO-(Ru)}$  (Tabla 4) tal y como se explicó en el apartado de metanación de  $\text{CO}$ . La rápida formación de estas especies se deba probablemente al mayor número de especies  $\text{Ru-CO}$ , generadas por la disociación de  $\text{CO}_2$  a baja temperatura, y favorecidas mucho más por la presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  en la reacción. De esta manera se confirma la disociación en los centros metálicos del  $\text{CO}$  adsorbido y la generación de especies  $\text{RuC}$  y  $\text{RuO}$  como etapa inicial de la reacción de metanación en presencia de agua y a bajas temperaturas.

Con el aumento en el tiempo de reacción a 20 min, el  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  comienza a formar con el hidrógeno hidruro de carbonilo de  $\text{Ru}$  ( $(\text{Ru})\text{-HCO}$ ) (banda a 2598  $\text{cm}^{-1}$ ), como también se observó con la mezcla  $\text{CO}/\text{CO}_2$  en condiciones secas. De manera que una vez más, se disocia el  $\text{CO}$  con la ayuda del hidrógeno<sup>[43]</sup>, y se forman los centros activos  $\text{Ru-C}$  y  $\text{Ru-O}$  que están involucradas en la formación de los intermedios  $\text{CH}_x$  encontrados. Tras 40 min de reacción esta banda permanece en el espectro Raman, confirmándose una vez más su estabilidad bajo las condiciones de reacción. Sin embargo las bandas de los intermedios  $(\text{Ru})\text{-O-CH}_3$  y  $\text{CH}_3\text{-CO-(Ru)}$  desaparecen y en su lugar comienzan a observarse las bandas típicas de carbón grafito (D y G) en 1356  $\text{cm}^{-1}$  y 1595  $\text{cm}^{-1}$ . El espectro Raman obtenido a 190  $^{\circ}\text{C}$  es bastante similar al obtenido a 170 $^{\circ}\text{C}$ . Lo que sugiere la necesidad de aumentar la

temperatura de reacción para desorber los depósitos de carbón que se generan de la reacción.

Con el agua, la ruta de reacción para la metanación de la mezcla CO/CO<sub>2</sub> es bastante similar a lo encontrado para la mezcla en condiciones secas. La única diferencia se encuentra en la activación que sufre el catalizador a más baja temperatura, y que probablemente a altas temperaturas, la oxidación del carbón generado se favorezca por el papel oxidante del agua. Se tiene así un equilibrio entre las especies reducidas por la presencia conjunta de H<sub>2</sub> y de CO, y la especies oxidadas por el O<sub>(ads)</sub> y el agua de reacción. Una vez más se comprobó que la etapa inicial en la reacción de metanación es la disociación del CO sobre el centro metálico, sugerido por la ruta mostrada en la figura 6, y que la alta cantidad de CO disociado, que proviene no solo del CO de la mezcla de reacción, sino también de la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre los centros Ru<sup>0</sup>, hace que se tengan más especies reactivas Ru-CO<sub>(ads)</sub> y posiblemente Ru(CO)<sub>2(ads)</sub>, en donde se disocia el CO ayudado por el H<sub>2</sub> a Ru-C y Ru-O. Estos intermedios adsorbidos reaccionan con el H<sub>2</sub> para dar metano, o en su defecto reaccionan con otros intermedios para dar diferentes especies ((Ru)-O-CH<sub>3</sub>; CH<sub>3</sub>-CO-(Ru)) que finalmente reaccionan con más H<sub>2</sub>, luego se disocia el CO nuevamente, o se re-oxida la fase metálica, se forman intermedios CH<sub>x(ads)</sub> y así sucesivamente las reacciones transcurren hasta la formación de metano. Todo esto ocurre en los centros activos (TiO<sub>2</sub>)-Ru-CO<sup>[36, 64]</sup>. A alta temperatura es posible que se tenga cierta contribución de la RWGS para la formación de CO a partir de CO<sub>2</sub>, similar a lo encontrado en la metanación de la mezcla CO/CO<sub>2</sub> sin agua, de esta manera la ruta que explicaría la formación de CH<sub>4</sub> sería la asociativa mostrada en la figura 12.

---

**CONCLUSIONES PARCIALES**

---

Mediante el estudio Raman *in operando*, se han llegado a las siguientes conclusiones parciales:

A temperatura ambiente, los resultados están de acuerdo con el modelo de islas “bidimensionales” de estructura rutilo sobre la anatasa como ha propuesto Bickley y col<sup>[1]</sup>.

A medida que aumenta la temperatura de reducción de la muestra (activación) se produce un aumento del número de defectos, al mismo tiempo que se produce un cambio en el poliedro de coordinación de especies Ti superficiales, reducción de las islas de solución sólida RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.

La presencia de vacantes en el soporte, se considera la fuerza motora para favorecer la metanación de CO, debido a la fuerte interacción electrónica que se genera entre las partículas del metal y el soporte reducible.

La metanación de CO ocurre vía formación de intermedios CH<sub>x</sub>/C<sub>n</sub>H<sub>x</sub>/C<sub>n</sub>H<sub>x</sub>O/CH<sub>x</sub>-CO tras la disociación de CO.

La metanación de CO<sub>2</sub> se produce tras la disociación de una importante cantidad de CO. En mezclas CO/CO<sub>2</sub>, la disociación de CO se da en primer lugar.

La formación de intermedios de carbón durante la metanación de CO/CO<sub>2</sub> señala un mecanismo en donde la presencia de CO favorece la metanación de CO<sub>2</sub>.

La presencia de CO en mezclas CO/CO<sub>2</sub> permite lograr una mayor reducción de RuO<sub>2</sub>.

Con agua, la modificación de la superficie catalítica comienza a más baja temperatura. Además, la presencia de agua da lugar a una formación de carbón menos estructurado y más fácil de metanar.

## REFERENCIAS

- [1] Bickley, R. I.; Gonzalez-Carreno, T.; Lees, J. S.; Palmisano, L.; Tilley, R. J. D., *Journal of Solid State Chemistry*, (1991) **92**, 178.
- [2] Lottici, P. P.; Bersani, D.; Braghini, M.; Montenero, A., *Journal of Materials Science*, (1993) **28**, 177.
- [3] Gonzalez, R. J.; Zallen, R.; Berger, H., *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, (1997) **55**, 7014.
- [4] Yakovlev, V. V.; Scarel, G.; Aita, C. R.; Mochizuki, S., *Applied Physics Letters*, (2000) **76**, 1107.
- [5] Chen, X.; Lou, Y. B.; Samia, A. C. S.; Burda, C.; Gole, J. L., *Advanced Functional Materials*, (2005) **15**, 41.
- [6] Ogden, A.; Corno, J. A.; Hong, J.-I.; Fedorov, A.; Gole, J. L., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, (2008) **69**, 2898.
- [7] Ben Yahia, M.; Lemoigno, F.; Beuvier, T.; Filhol, J. S.; Richard-Plouet, M.; Brohan, L.; Doublet, M. L., *Journal of Chemical Physics*, (2009) **130**,
- [8] Beuvier, T.; Richard-Plouet, M.; Brohan, L., *Journal of Physical Chemistry C*, (2009) **113**, 13703.
- [9] Byeon, S. H.; Lee, S. O.; Kim, H., *Journal of Solid State Chemistry*, (1997) **130**, 110.
- [10] Qian, L.; Du, Z. L.; Yang, S. Y.; Jin, Z. S., *Journal of Molecular Structure*, (2005) **749**, 103.
- [11] Medoukali, D.; Hubert Mutin, P.; Vioux, A., *Journal of Materials Chemistry*, (1999) **9**, 2553.
- [12] Zhu, K. R.; Yuan, Y.; Zhang, M. S.; Hong, J. M.; Deng, Y.; Yin, Z., *Solid State Communications*, (2007) **144**, 450.
- [13] Meng, X.-d.; Wang, D.-z.; Liu, J.-h.; Zhang, S.-y., *Materials Research Bulletin*, (2004) **39**, 2163.
- [14] Su, Y.; Balmer, M. L.; Bunker, B. C., *The Journal of Physical Chemistry B*, (2000) **104**, 8160.
- [15] Mar, S. Y.; Chen, C. S.; Huang, Y. S.; Tiong, K. K., *Applied Surface Science*, (1995) **90**, 497.
- [16] Chen, Y. M.; Korotcov, A.; Hsu, H. P.; Huang, Y. S.; Tsai, D. S., *New Journal of Physics*, (2007) **9**,
- [17] Sarma, B. K. P., A. R.; Bailung, H; Chutia, J., *Journal of Alloys and Compounds*, (2013) **577**,
- [18] González Carballo, J. M. F., E.; García-Rodríguez, S.; Ojeda, M.; Fierro, J. L. G.; Busca, G.; Rojas, S, *Catalysis Today*, (2013) **214**,
- [19] Bersani, D.; Lottici, P. P.; Ding, X. Z., *Applied Physics Letters*, (1998) **72**, 73.
- [20] Bersani, D.; Antonioli, G.; Lottici, P. P.; Lopez, T., *Journal of Non-Crystalline Solids*, (1998) **232-234**, 175.
- [21] Yoshitake, H.; Abe, D., *Microporous and Mesoporous Materials*, (2009) **119**, 267.
- [22] Golubović, A.; Šćepanović, M.; Kremenović, A.; Aškrabić, S.; Berec, V.; Dohčević-Mitrović, Z.; Popović, Z. V., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, (2009) **49**, 311.
- [23] Zhang, W. F.; He, Y. L.; Zhang, M. S.; Yin, Z.; Chen, Q., *Journal of Physics D: Applied Physics*, (2000) **33**, 912.
- [24] Stavola, M.; Krol, D. M.; Weber, W.; Sunshine, S. A.; Jayaraman, A.; Kourouklis, G. A.; Cava, R. J.; Rietman, E. A., *Physical Review B*, (1987) **36**, 850.
- [25] Parker, J. C.; Siegel, R. W., *Applied Physics Letters*, (1990) **57**, 943.
- [26] Xu, C. Y.; Zhang, P. X.; Yan, L., *Journal of Raman Spectroscopy*, (2001) **32**, 881.
- [27] Manivannan, A.; Glaspell, G.; Dutta, P., *J Clust Sci*, (2008) **19**, 391.
- [28] Bersani, D.; Lottici, P. P.; Lopez, T.; Ding, X.-Z., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, (1998) **13**, 849.

- [29] Saviot, L.; Netting, C. H.; Murray, D. B.; Rols, S.; Mermet, A.; Papa, A.-L.; Pighini, C.; Aymes, D.; Millot, N., *Physical Review B*, (2008) **78**, 245426.
- [30] Xiao, F.; Ichikawa, M., *Langmuir*, (1993) **9**, 2963.
- [31] M.P. Marzocchi, L. A., E. Benedetti, M. Bianchi, P. Frediani, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, (1978) **16**, 304.
- [32] Li Bassi, A.; Cattaneo, D.; Russo, V.; Bottani, C. E.; Barborini, E.; Mazza, T.; Piseri, P.; Milani, P.; Ernst, F. O.; Wegner, K.; Pratsinis, S. E., *Journal of Applied Physics*, (2005) **98**, 074305.
- [33] Parker, J. C.; Siegel, R. W., *Applied Physics Letters*, (1990) **57**, 943.
- [34] Parker, J. C.; Siegel, R. W., *Journal of Materials Research*, (1990) **5**, 1246.
- [35] Panagiotopoulou, P.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E., *Applied Catalysis A: General*, (2008) **344**, 45.
- [36] Panagiotopoulou, P.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E., *Catalysis Today*, (2012) **181**, 138.
- [37] Ivleva, N. P.; Messerer, A.; Yang, X.; Niessner, R.; Pöschl, U., *Environmental Science & Technology*, (2007) **41**, 3702.
- [38] Kameya, Y.; Hanamura, K., *Chemical Engineering Journal*, (2011) **173**, 627.
- [39] Al-Qurashi, K.; Boehman, A. L., *Combustion and Flame*, (2008) **155**, 675.
- [40] Chua, Y. T.; Stair, P. C., *Journal of Catalysis*, (2003) **213**, 39.
- [41] Socrates, G. Ed. *Infrared and Raman Characteristics Group Frequencies. Tables and Charts*, Wiley: (2001); Vol.
- [42] Eckle, S.; Denkwitz, Y.; Behm, R. J., *Journal of Catalysis*, (2010) **269**, 255.
- [43] Karelovic, A.; Ruiz, P., *Applied Catalysis B: Environmental*, (2012) **113-114**, 237.
- [44] Ekerdt, J. G.; Bell, A. T., *Journal of Catalysis*, (1979) **58**, 170.
- [45] Yamasaki, H.; Kobori, Y.; Naito, S.; Onishi, T.; Tamaru, K., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, (1981) **77**, 2913.
- [46] Weckhuysen, B. M., (2004),
- [47] Li, C.; Stair, P. C., *Catalysis Today*, (1997) **33**, 353.
- [48] Zubkov, T.; Morgan Jr, G. A.; Yates Jr, J. T., *Chemical Physics Letters*, (2002) **362**, 181.
- [49] Jacquemin, M.; Beuls, A.; Ruiz, P., *Catalysis Today*, (2010) **157**, 462.
- [50] Betta, R. A. D.; Piken, A. G.; Shelef, M., *Journal of Catalysis*, (1974) **35**, 54.
- [51] Betta, R. A. D.; Shelef, M., *Journal of Catalysis*, (1977) **48**, 111.
- [52] Araque, M.; Martínez T, L. M.; Vargas, J. C.; Centeno, M. A.; Roger, A. C., *Applied Catalysis B: Environmental*, (2012) **125**, 556.
- [53] Gupta, N. M.; Kamble, V. S.; Kartha, V. B.; Iyer, R. M.; Thampi, K. R.; Gratzel, M., *Journal of Catalysis*, (1994) **146**, 173.
- [54] Maitlis, P. M., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2003) **204-205**, 55.
- [55] Cellier, C.; Clef, D. L.; Mateos-Pedrero, C.; Ruiz, P., *Catalysis Today*, (2005) **106**, 47.
- [56] Dury, F.; Gaigneaux, E. M.; Ruiz, P., *Applied Catalysis A: General*, (2003) **242**, 187.
- [57] Beuls, A.; Swalus, C.; Jacquemin, M.; Heyen, G.; Karelovic, A.; Ruiz, P., *Applied Catalysis B: Environmental*, (2012) **113-114**, 2.
- [58] Marwood, M.; Doepper, R.; Renken, A., *Applied Catalysis A: General*, (1997) **151**, 223.
- [59] Prairie, M. R.; Renken, A.; Highfield, J. G.; Ravindranathan Thampi, K.; Grätzel, M., *Journal of Catalysis*, (1991) **129**, 130.
- [60] Solymosi, F.; Erdöhelyi, A.; Kocsis, M., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, (1981) **77**, 1003.
- [61] Rofer-DePoorter, C. K., *Chemical Reviews*, (1981) **81**, 447.
- [62] Sakakini, B. H., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (1997) **127**, 203.
- [63] Cant, N. W.; Bell, A. T., *Journal of Catalysis*, (1982) **73**, 257.
- [64] Panagiotopoulou, P.; Christodoulakis, A.; Kondarides, D. I.; Boghosian, S., *Journal of Catalysis*, (2006) **240**, 114.



# CAPÍTULO VII

## ESTRUCTURACIÓN DEL CATALIZADOR

---

En este capítulo se implementará el catalizador en una estructura monolítica y se determinará la carga más adecuada de catalizador por  $m^2$  de la estructura mediante la evaluación catalítica en condiciones reales de metanación selectiva de CO en corrientes de reformado que ya han atravesado previamente unidades de limpieza. Se evaluará en el monolito con la carga de catalizador optimizada, el efecto de las variaciones en la velocidad espacial, y el efecto de las variaciones en la concentración de CO e  $H_2$  en la corriente. Finalmente se evaluará la estabilidad del catalizador estructurado en condiciones reales de reacción.



## **CONCLUSIONES GENERALES**

---

CONFIDENCIAL