




Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ingeniería -Programa de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con
Mención en Ingeniería Química



Estudio operando-FTIR de la metanación de CO sobre catalizadores Co y estudio cinético sobre Ni y Ni-Co

Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería
con mención en Ingeniería Química

JOSÉ FRANCISCO CASTILLO GONZÁLEZ
CONCEPCIÓN-CHILE
2018

Profesor Guía: Romel Jiménez Concepción
Profesor Co-Guía: Alejandro Karelavic Burotto
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

RESUMEN

La creciente necesidad energética del mundo justifica el valor académico y social de las investigaciones enfocadas a la generación de energía por medio de procesos controlados. Así, en este trabajo se realizó un estudio de la reacción de hidrogenación de CO, en condiciones experimentales que favorecen la generación de gas natural sintético (específicamente CH₄), a partir de reactivos que pueden ser obtenidos de la gasificación de biomasa. Este documento se divide en dos secciones principales:

En la primera sección, se estudió el efecto del grado de coordinación de los átomos de cobalto superficiales sobre su actividad para la reacción de metanación de CO; así, se demostró la sensibilidad estructural de esta reacción a partir de la evaluación del comportamiento de tres catalizadores Co/SiO₂ con diferentes tamaños medios de clúster: Co-4nm, Co-13nm y Co-33nm (la denominación corresponde al tamaño medio de nanopartícula de cobalto). La reacción de metanación de monóxido de carbono se estudió a través de ensayos en un reactor de lecho fijo y en una celda-reactor infrarrojo en modo *operando*. Además, se investigó la adsorción de CO mediante *Operando-FTIR*, utilizando diferentes presiones parciales de CO (0.25 - 2 kPa), de H₂ (10 - 35 kPa), y temperaturas (150°C-300°C). De acuerdo a las mediciones cinéticas junto con las mediciones en modo *operando*, se obtuvo que los catalizadores de cobalto presentan una heterogeneidad superficial que afecta su desempeño catalítico. Así, se estableció que el efecto del tamaño de partícula de cobalto tiene su origen en la existencia de sitios específicos compuestos por 5 átomos de cobalto (B₅), que no estarían presentes en partículas con diámetros mayores a 10 nm. Lo anterior fue establecido gracias a la ayuda de dos metodologías experimentales independientes (*operando-FTIR* y reactor lecho fijo) y un modelo de reacción denominado en esta tesis como **Temkin-Langmuir**.

En la segunda sección, se prepararon, caracterizaron y evaluaron cinéticamente catalizadores bimetalicos soportados en SiO₂: NiCo(1-4), NiCo(2.5-2.5) y NiCo(4-1), además de un catalizador monometálico Ni(5) (los valores en paréntesis corresponden al porcentaje másico de Ni y Co respectivamente). De esta manera, se investigó el posible efecto sinérgico de fases bimetalicas, para la reacción de metanación de CO. Los resultados mostraron una sinergia para los catalizadores bimetalicos al ser comparado con los catalizadores monometálicos de cobalto (Co-4nm) y níquel (Ni(5)) de diámetros de partícula similares. En la mayoría de las condiciones experimentales, el orden decreciente de la actividad catalítica específica de consumo de CO fue: NiCo(1-4) > NiCo(2.5-2.5) > Co-4nm > NiCo(4-1) > Ni(5). Al analizar con mayor sutileza se obtuvo que la mayor actividad específica del catalizador NiCo(1-4) podría estar influenciada por su mayor tamaño medio de nanopartícula (9 nm) comparado con el resto de los catalizadores (4-6 nm).

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES TEÓRICOS	4
2.1 CONCEPTOS GENERALES	4
2.2 SOPORTE Y DISPERSIÓN	4
2.3 ACTIVIDAD CATALÍTICA:	4
2.4 SELECTIVIDAD	5
2.5 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	6
2.6 HIDROGENACIÓN DE CO SOBRE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS	6
2.7 DESEMPEÑO DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS Ni-Co	10
2.8 EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE COBALTO	11
2.9 MECANISMO DE REACCIÓN PARA LA REACCIÓN DE METANACIÓN DE CO	14
2.10 DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES DE COBALTO, NÍQUEL Y Ni-Co	16
2.11 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO ASOCIADA A LA HIDROGENACIÓN DE CO	19
CAPÍTULO 3: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	22
3.1 HIPÓTESIS DEL TRABAJO	22
3.2 OBJETIVO GENERAL	22
3.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
CAPÍTULO 4: METODOLOGÍA	24
4.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE COBALTO	24
4.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE NÍQUEL Y NÍQUEL-COBALTO	26
4.3 CARACTERIZACIÓN POR XRD	26
4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	27
4.5 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA	28
4.6 ENSAYOS CATALÍTICOS EN REACTOR DE LECHO FIJO (RLF)	29
4.7 ESTUDIO DE ESPECTROSCOPIA DE TRANSMISIÓN <i>OPERANDO-FTIR</i>	32
CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
5.1 EFECTO DEL TAMAÑO DE NANOPARTÍCULA DE Co	37
5.2 CATALIZADORES BIMETÁLICOS Ni-Co	66
CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES.....	80
BIBLIOGRAFÍA.....	81

ANEXOS.....	87
A.1 VERIFICACIÓN DE LIMITACIONES DE TRANSFERENCIA DE MASA.....	87
A.2 CORRECCIÓN DE LA DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES DE Co/SiO ₂	92
A.3 EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE COBALTO PARA OTRAS TEMPERATURAS.....	94
A.4 AJUSTE TIPO TEMKIN-LANGMUIR (SEGUNDA ADICIÓN DE H*) EN CATALIZADORES DE Co.....	95
A.5 COBERTURA EXPERIMENTAL MEDIDA PARA CATALIZADOR A CONDICIONES DE REACCIÓN	96



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: (a): Relación entre la actividad para la metanación de CO y el calor de adsorción de CO [4] (b): Relación entre la actividad de catalizadores para la reacción de metanación de CO y la energía de adsorción disociativa de CO. [12].....	7
Figura 2.2: Actividad catalítica para los catalizadores monometálicos de Co y Ni y catalizadores bimetálicos de distintas razones Ni/Co. Condiciones de reacción: 230°C, 2 MPa, GSV=4500 h ⁻¹ y H ₂ /CO=3. [7].....	10
Figura 2.3: (a): Evolución de la TOF de consumo de CO (basado en la dispersión medida por quimisorción de H ₂) con el tamaño de partícula de cobalto. Condiciones de reacción: 220°C, 2 MPa, X _{CO} =10%. (b): Espectros IR a-c: después de 4 horas en condiciones de FTS (220°C, 1 atm) catalizadores de 10.4, 141 y 5.6 nm respectivamente. Espectros d-f: evacuación a 25°C después de haber sometido a condiciones de FTS, a los catalizadores de 10.4, 5.6 y 141 nm respectivamente. [16]	12
Figura 2.4: (a): Relación entre el tamaño de partícula de cobalto y la TOF de consumo de CO encontrada para H ₂ /CO=2: (■)1 bar, 220°C y (▲) 35 bar, 210°C; y H ₂ /CO=10 (o) 1.85 bar, 210°C. (b): Selectividad a metano medida para condiciones de FTS (H ₂ /CO=2) y selectividad a metano modelada basado en los experimentos SSITKA (H ₂ /CO=10). [17]	13
Figura 4.1: Esquema del sistema a utilizar para los ensayos catalíticos de lecho fijo. Adaptado de [43]	29
Figura 4.2: Esquema del sistema utilizado para experimentos <i>operando-FTIR</i> . .	32
Figura 4.3: Detalle del sistema Celda-FTIR. (1): Entrada de gases al reactor, (2): Reactor IR, (3): Sistema de enfriamiento del reactor IR, (4): Espectrómetro FT-IR Thermo Scientific Nicolet iS 10, (5): Controlador de temperatura del reactor IR, (6): Línea de salida de los gases desde el reactor.	33
Figura 5.1: Espectro <i>in-situ</i> FTIR para el catalizador Co-4nm @ 1 kPa CO 10 kPa H ₂ 300°C. La señal del CO en fase gas fue sustraída.	38
Figura 5.2: (A): Efecto de la temperatura (a) 100°C, (b) 150°C, (c) 200°C, (d) 250°C sobre la banda infrarroja de CO adsorbido en Co-33nm ante una alimentación de	

2kPa CO-18kPa H₂. (B): Efecto del H₂ sobre la adsorción de CO: (a) 2kPa CO, 150°C; (b) 2kPa CO-18kPa H₂ 150°C, (c): 1kPa CO-18kPaH₂ 250°C, (d): 1kPa CO-25kPa H₂, 250°C, (e): 1kPa CO-30kPa H₂, 250°C.....41

Figura 5.3: Efecto de la temperatura (a) 120°C, (b) 150°C, (c) 200°C sobre la banda infrarroja de CO adsorbido en Co-4nm ante una alimentación de 3kPa CO-18kPa H₂.41

Figura 5.4: Coberturas experimentales de CO adsorbido a (○) 150 °C y (■) 200°C, para: (A): Catalizador Co-4nm (B): Catalizador Co-33nm. (.....): Modelo de adsorción tipo Langmuir, (- - -): Modelo de adsorción Temkin generalizado. En todas las condiciones se mantiene una presión parcial de H₂ de 18kPa.45

Figura 5.5: TOF de: consumo de CO (●), formación de CH₄ (□) y formación de CO₂ (○) en función del tiempo para Co-13nm en condición isothermal (300°C) y distintas presiones parciales de reactivos48

Figura 5.6: Relación entre el tamaño de nanopartícula de cobalto y TOF de consumo de CO a 280°C: (□):1kPa CO-10kPa H₂, (○):1kPa CO-18kPa H₂, (▲): 1kPa CO-25kPa H₂, (X): 2kPa CO-18kPa H₂, (+): 2kPa CO-25kPa H₂.49

Figura 5.7: Efecto de la presión parcial de H₂ sobre la banda infrarroja de CH₄(g) para un flujo de alimentación de 50 mL/min constante. (A) Catalizador Co-33nm a 250°C 1kPa CO (a):18 kPa H₂; (b):25 kPa H₂; (c):30 kPa H₂. (B): Catalizador Co-4nm a 200°C 0.25kPa CO (a):5 kPa H₂; (b):10 kPa H₂; (c):18 kPa H₂; (d):30 kPa H₂52

Figura 5.8: Dependencia con el inverso de la temperatura de los parámetros K_{CO} para el ajuste Langmuir (ecuación (5.9)) de la actividad catalítica de Co-4nm (▲), Co-13 nm (○), Co-33 nm (□). (B): Dependencia con el inverso de la temperatura de los parámetros β para el ajuste Langmuir (ecuación (5.9)) de la actividad catalítica de Co-4nm (▲), Co-13 nm (○), Co-33 nm (□)54

Figura 5.9: (A): TOF de consumo de CO medida y predicha (ecuación (5.12)) con los parámetros mostrados en la Tabla 5.5 para la metanación de CO(250-300°C) para los catalizadores Co-4nm (▲), Co-13nm (○), Co-33 nm (□).(B): Dependencia con la

temperatura del parámetro α con la temperatura 250-300°C en Co-4nm (▲), Co-13 nm (○), Co-33 nm (□).	58
Figura 5.10: Modelo “Max-B ₅ cubo-octahedron”. Adaptado de Van Hardeveld y Hartog [61]. En rojo se indican el número de coordinación de ciertos átomos de cobalto. Además, se señalizan los sitios del tipo 2B ₃ , B ₄ , B ₅ -A y B ₅ -B.	59
Figura 5.11: Variación de la diferencia de calores de adsorción con la proporción de átomos en bordes-esquinas y terrazas para los tres catalizadores Co-5, Co-11, Co-33 nm.	61
Figura 5.12: Dependencia de los sitios con el tamaño de nanopartícula de cobalto para la estructura “Max-B ₅ cubo-octahedron” [61] (▲): Sitio 2B ₃ , (□): B ₄ , (●): B ₅ -A, (Δ) B ₅ -B.	63
Figura 5.13: Perfiles XRD de los catalizadores reducidos (◆): Co ₃ O ₄ , (★): NiO , (▲): Ni, (■): Co	66
Figura 5.14: Perfiles XRD de los catalizadores reducidos para un rango 2θ entre 42° y 48°	67
Figura 5.15: Perfiles TPR-H ₂ para catalizadores monometálicos y bimetálicos. 30 mL/min de 5% H ₂ /Ar, 5°C/min.	69
Figura 5.16: TOF de consumo de CO y formación de CH₄ y CO₂ en función del tiempo para diferentes concentraciones de H₂ y CO a 300°C; Catalizador NiCo(4-1) ..	71
Figura 5.17: (A) Selectividad a CH ₄ para (●): 1kPa CO-18kPa H ₂ y (■):2kPa CO-25kPa H ₂ . Selectividad a CO ₂ para (○): 1kPa CO-18kPa H ₂ y (□):2kPa CO-25kPa H ₂ , todas las selectividades medidas a 280°C. Figura (B): Gráfico tipo Arrhenius del consumo de CO a una presión parcial de 1kPa CO-25kPa H ₂ para los catalizadores: (□): Ni(5), (▲): NiCo(4-1), (●): NiCo(2.5-2.5), (Δ): NiCo(1-4), (○): Co-4nm	72
Figura 5.18: Variación de la actividad catalítica con el % de cobalto en catalizadores monometálicos y bimetálicos Ni-Co ante una presión parcial de (●): 1kPa CO-10kPa H ₂ , (□): 1kPa CO-18kPa H ₂ , (○):1kPa CO-25kPa H ₂ , (■):2kPa CO-18kPa H ₂ , (Δ): 2kPa CO-25kPa H ₂ . Para las temperaturas de (A): 300°C y (B): 280°C.	74

Figura 5.19: Efecto de la presión parcial de H ₂ (10, 18 y 25 kPa) en la TOF de consumo de CO (300°C y presión parcial de CO de 1kPa) para los catalizadores: (●): Ni(5), (○): NiCo(4-1), (□): NiCo(2.5-2.5), (■): NiCo(1-4).....	75
Figura 5.20: Dependencia con el inverso de la temperatura de los parámetros K _{CO} (■) y β (●) para el ajuste Langmuir (ecuación (5.9)) de la actividad catalítica de NiCo(2.5-2.5).....	77
Figura 5.21: Dependencia con la temperatura del parámetro α con la temperatura 280-300°C en el catalizador: (■): Ni(5), (○): NiCo(4-1), (Δ): NiCo(2.5-2.5), (●): NiCo(1-4).....	79
Figura A. 1: Ajuste exponencial del decaimiento de la actividad para el catalizador Co-13nm en la condición experimental 1kPa CO-18kPa H ₂ 300°C.....	92
Figura A. 2: TOF de CO corregida para el catalizador Co-13nm a 300°C.....	93
Figura A. 3 Efecto del tamaño de partícula de cobalto para 1kPa CO-18kPa H ₂ (▲): 250°C, (○): 280°C y (■): 300°C.....	94
Figura A. 4: Banda de CO lineal adsorbido sobre Co-33nm para (a): condición de saturación de CO, i.e. 2kPa CO-18kPa H ₂ 150°C, (b): condición de reacción de 2kPa CO-18kPa H ₂ 250°C. Áreas bajo las bandas infrarrojas entregan una cobertura experimental de CO de 0.7.....	96

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1: Propiedades fisicoquímicas y otros parámetros de los catalizadores de cobalto.	25
Tabla 5.1: Tamaño medio de partículas de cobalto para los 3 catalizadores de Co/SiO ₂ determinados a través de las técnicas XRD, TEM y quimisorción de H ₂	37
Tabla 5.2: Calores de adsorción de CO en nanopartículas de Co a baja (Q ₀) y alta (Q ₁) cobertura calculados a partir del modelo Temkin	45
Tabla 5.3: Constantes de decaimiento exponencial utilizadas para corregir la desactivación de los distintos catalizadores de cobalto.....	48
Tabla 5.4 Calores de adsorción de CO (Q _{CO}) y energía de activación aparente (E _β) obtenidos del ajuste cinético al modelo de reacción tipo Langmuir	54
Tabla 5.5: Parámetros de ajuste de la TOF de consumo de CO con la ecuación (5.14)(5.13) para todas las condiciones de reacción evaluadas, coeficiente de determinación ajustado del modelo Temkin-Langmuir de cada catalizador y energía de activación aparente del parámetro α (Figura 5.9-B).	57
Tabla 5.6: Diámetro de partículas y dispersión de catalizadores obtenidos mediante difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) de [40] 68	
Tabla 5.7: Energías de activación aparente para el consumo de CO calculadas a partir de la pendiente de la Figura 5.17-B.....	73
Tabla 5.8: Orden aparente de la presión parcial de H ₂ sobre la TOF _{CO} a 300°C y 1kPa CO a partir de la Figura 5.19.....	76
Tabla 5.9: Parámetros que se obtienen al ajustar las mediciones de actividades catalítica de NiCo(2.5-2.5) al modelo cinético que considera como RDS: la primera adición de H* o la segunda adición de H*	76
Tabla 5.10: Parámetros para ajustar la TOF de consumo de CO experimental de acuerdo a la ecuación (5.14), coeficiente de determinación ajustado del modelo Temkin-Langmuir de cada catalizador y energía de activación aparente del parámetro α (Figura 5.21).	78

Tabla A. 1: Parámetros principales relacionados con la transferencia de masa...	88
Tabla A. 2 Parámetros fisicoquímicos relacionados con la verificación de limitaciones difusionales.....	88
Tabla A. 3: Parámetros relacionados con la verificación de limitaciones difusionales	89
Tabla A. 4: Parámetros para ajustar la TOF de consumo de CO experimental de acuerdo a la ecuación (5.14), coeficiente de determinación ajustado del modelo Temkin-Langmuir de cada catalizador y energía de activación aparente obtenida de la dependencia con la temperatura del parámetro α	95



NOMENCLATURA

Símbolo	Definición	Unidades
C_{2+}	Compuestos con más de un carbono	-
D	Dispersión	Adimensional
K_{CO}	Constante de adsorción de CO	Pa^{-1}
M	Masa molar del metal	g/mol
n_i	Moles generados del producto “i”	Mol
n_j	Moles consumidos del reactivo “j”	Mol
N_s	Moles superficiales del metal	Mol
N_t	Moles totales del metal	Mol
r_A	Velocidad específica de reacción	$mol\ g^{-1}\ s^{-1}$
S_i	Selectividad al producto “i”	Adimensional
TOF	“ <i>Turnover Frequency</i> ” o Frecuencia de recambio	s^{-1}

Letras griegas:

Símbolo	Definición	Unidades
α	Constante de velocidad específica	Depende del orden de la reacción
ΔH^0	Entalpía de reacción estándar	kJ/mol
ΔH_{CO}	Entalpía de adsorción de CO	kJ/mol
ΔS_{CO}	Cambio entrópico de la adsorción de CO	J/mol K
ϕ	Fracción másica del metal	Adimensional

ABREVIACIONES:

Abreviación	Definición
AES	Espectroscopia de Emisión Atómica
BET	Teoría de Brunauer–Emmett–Teller
DRIFTS	Espectroscopia Infrarroja de Reflexión Difusa por Transformada de Fourier
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad
EXAFS	Espectroscopia Extendida de Absorción de rayos X de Estructura Fina
FC	Controlador de Flujo
FE	Medidor de Flujo
FID	Detector de ionización de llama
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
FTS	Síntesis de Fischer-Tropsch
GC	Cromatógrafo de Gases
IR	Infrarrojo
ML	Monocapa
RDS	Paso limitante del mecanismo de reacción
RLF	Reactor de Lecho Fijo
SSITKA	Análisis cinético transitorio isotópico en estado estacionario
SNG	Gas Natural Sintético
TE	Medidor de Temperatura
TIC	Controlador de Temperatura
USA	Estados Unidos de América
u.a.	Unidades arbitrarias
WGS	Reacción de “ <i>Water-Gas Shift</i> ” o de desplazamiento de gas-agua
XRD	Difracción de rayos X

Capítulo 1: Introducción

Actualmente, Chile se encuentra frente al desafío de aumentar la producción de energía de manera sustentable, ya que ésta es un factor clave y estratégico para alcanzar las metas de desarrollo económico y social de un país. El principal aporte a la matriz de energía primaria de Chile proviene de los combustibles fósiles (petróleo crudo, gas natural y carbón), que suman un 69%, que se importa principalmente de países como Estados Unidos, Brasil, Colombia y Ecuador. Específicamente, cerca del 12% de la energía primaria estimada en Chile en el 2014 viene del gas natural que se importa de países como Estados Unidos, Trinidad y Tobago y Noruega [1].

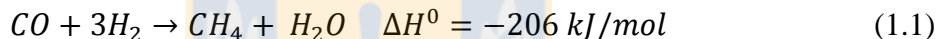
El gas natural es un recurso no renovable compuesto en su mayoría de metano (CH_4) y tiene usos como combustible doméstico, climatización, cogeneración de energía eléctrica y aplicaciones industriales. Una de las ventajas del gas natural con respecto a otros combustibles fósiles como los derivados petrolíferos (fuel oil, diésel o gasolina), y especialmente comparado con el carbón, es que para producir la misma cantidad de energía, el gas natural emite una menor cantidad de CO_2 (gas efecto invernadero) cuando se combustiona [2]. Además, es un combustible que se quema de forma más limpia, eficiente y segura, ya que no produce dióxido de azufre (causante de la lluvia ácida) ni material particulado.

En los últimos años Chile ha mostrado un gran potencial energético asociado a la alta disponibilidad de biomasa, especialmente de origen forestal. Esta parece ser una interesante fuente para generar un reemplazo significativo de las energías más convencionales. Una forma de utilizar esta biomasa es realizar el proceso de gasificación que produce gas de síntesis ($\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$), el cual puede ser utilizado para: la síntesis de compuestos oxigenados, la producción de hidrocarburos a través de la síntesis de Fischer-Tropsch (FTS), entre otros. El principal problema de la producción de hidrocarburos vía FTS es que el proceso es sólo económicamente factible a gran escala [3]. Por lo tanto, sería necesario recolectar en un sólo lugar una gran cantidad de biomasa, para así generar el volumen de gas de síntesis requerido para una planta de hidrocarburos líquidos

económicamente rentable (vía FTS). Lo anterior parece ser un problema logístico y económico insuperable para la realidad chilena actual.

La producción de metano (caso particular de la FTS) a partir de gas de síntesis aparece como una alternativa interesante para generar el denominado gas natural sintético (SNG). Una gran ventaja logística que posee esta alternativa en Chile, es que ya existe una red de cañerías disponibles a lo largo del país para inyectar el gas natural sintético. Así, el acumular enormes volúmenes de biomasa en un sólo punto geográfico no condiciona la viabilidad económica de la etapa de gasificación de la biomasa. En su lugar, sería posible generar gas natural sintético en plantas más pequeñas ubicadas estratégicamente a lo largo del país, que acoplarían la gasificación con procesos de metanación, para finalmente inyectar el SNG a los gasoductos.

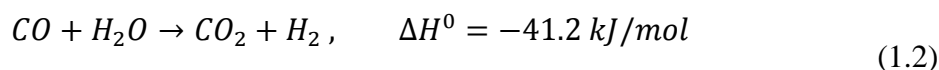
La reacción de metanación de CO (ecuación 1.1) es una de las reacciones indeseadas durante la Síntesis de Fischer-Tropsch, y que permite generar metano, i.e. SNG.



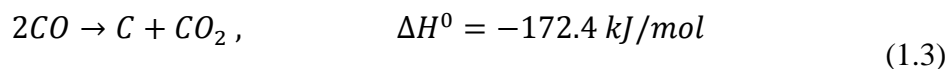
Los reactivos que se requieren para esta reacción se pueden obtener de la gasificación de la biomasa (proceso endotérmico), y al acoplarse con la reacción de metanación (reacción exotérmica) permitiría la producción de combustible con balance neutro de carbono y alta eficiencia energética.

Pero, al usar estos reactivos, junto a la reacción de metanación y la generación de hidrocarburos más largos (FTS), pueden aparecer reacciones secundarias como:

Reacción de Water Gas Shift



Reacción de Boudouard



Vannice analizó distintos metales del grupo VIII soportados en sílice, encontrando que el más activo (actividad específica por sitio activo) para la metanación correspondía

al cobalto, seguido por Ru, Fe y Ni, en orden decreciente [4]. Así, la alta actividad catalítica es una de las ventajas que posee el cobalto para la reacción de metanación y que motiva este estudio. Pero también, esta alta actividad catalítica puede producir reacciones indeseadas o desactivación, como describe Palmer y Vroom [5] en catalizadores de láminas de cobalto, en donde a temperaturas mayores 327°C se observan altas actividades catalíticas, pero acompañadas con una fuerte desactivación del catalizador (posible deposición de carbono). Por otro lado, de acuerdo a Mills y Steffgen [6] los catalizadores de níquel son los más selectivos para la metanación. Debido a esto y a la buena relación actividad/precio del níquel, este es el metal más común utilizado para las aplicaciones comerciales de metanación. De acuerdo a todo lo anterior, una opción para aumentar la actividad catalítica del níquel manteniendo su selectividad, pudiera ser diseñar un catalizador bimetalico con un cierto porcentaje de cobalto [7].

Así, en la presente investigación se propone estudiar aspectos relacionados a la reacción de metanación de CO (actividad catalítica, mecanismo de reacción, posible desactivación, naturaleza y reactividad de especies superficiales, entre otros) utilizando catalizadores monometálicos de cobalto y níquel, además de bimetalicos de Ni-Co. Para esto, en el último tiempo en el mundo científico, se han llevado a cabo investigaciones en donde se aplican técnicas denominadas “*in situ*” que intentan conocer las propiedades fisicoquímicas y comportamientos del catalizador en las verdaderas condiciones de reacción. Una de estas técnicas experimentales es la denominada “*operando-FTIR*” que corresponde a espectroscopia infrarroja *in situ* acoplada con un espectrómetro de masas que permite la medición de actividad catalítica y selectividad. Esta técnica se utilizó en este trabajo de investigación.

Capítulo 2: Antecedentes teóricos

2.1 Conceptos generales

2.2 Soporte y dispersión

La mayoría de los catalizadores utilizados en catálisis heterogénea corresponden a los denominados “catalizadores soportados”, que se forman por la deposición de las partículas del metal o aleación (agente activo) sobre un soporte, este último, en general es poco activo y tiene como principal función aumentar la superficie activa del catalizador, además de otras como: mejorar la estabilidad del catalizador, evitar la sinterización de los sitios activos, facilitar la transferencia de calor en reacciones exotérmicas [8]. Una aproximación a esta área activa y de los sitios activos de las partículas de metal que participan de la reacción, es la dispersión, la cual está definida como:

$$D = \frac{N_s}{N_t} \quad (2.1)$$

En donde N_s son los moles de los átomos superficiales de las partículas de metal, y N_t son los moles de átomo totales del metal. [9]

2.3 Actividad catalítica:

La actividad de un catalizador se define como el número de ciclos catalíticos completados por unidad de tiempo, dada en frecuencia de recambio o *Turnover Frequency* (TOF), esta corresponde a la normalización de la velocidad de reacción por el número de sitios activos del catalizador; cuando los sitios activos son difíciles de cuantificar, su valor es sustituido por la superficie expuesta del metal o agente activo [10].

Es común cuantificar la actividad de un catalizador por medio de la velocidad específica de reacción ($-r_A$), la cual indica la cantidad de reactante convertido por unidad de tiempo y por unidad de masa de catalizador.

Una forma de convertir la velocidad de reacción a TOF es utilizando la dispersión, que considera el número de sitios expuestos en superficie de las partículas de agente activo. Así, es posible relacionar la velocidad específica ($-r_A$) con la TOF a través de la siguiente expresión:

$$TOF = \frac{-r_A M}{\phi D} \quad (2.2)$$

Donde M es la masa molar del metal, ϕ la fracción másica del metal presente en el catalizador, y D la dispersión del metal en el catalizador [11].

2.4 Selectividad

La selectividad es una variable que describe las velocidades de reacción relativas de dos o más reacciones que compiten en el mismo entorno catalítico. La competencia puede ocurrir a partir de diferentes reactivos, o de los mismos. En general, existen varias formas para definir la selectividad, pero la que se utilizará en este estudio corresponde a la siguiente fórmula:

$$S_i = \frac{n_i}{n_j} \times \frac{\text{Coef. estequiométrico reactivo}}{\text{Coef. estequiométrico producto}} \quad (2.3)$$

Que corresponde a la selectividad al compuesto i (metano, CO₂ y C₂₊ en este estudio), y donde n_i son los moles generados de producto “i”, y n_j son los moles de reactivo consumido (monóxido de carbono en este estudio).

2.5 Revisión bibliográfica

2.6 Hidrogenación de CO sobre catalizadores monometálicos

La reacción de metanación de CO ha sido estudiada en una gran variedad de catalizadores, encontrándose que los catalizadores metálicos del grupo VIII son activos para esta reacción como también para la síntesis de Fischer-Tropsch. Específicamente, Vannice [4] estudió el comportamiento de distintos metales del grupo VIII soportados en sílice, bajo las siguientes condiciones: 1 atm, $H_2/CO=3$ y conversión de CO debajo del 8% (ajustando la temperatura entre 203-275°C). De acuerdo a las velocidades específicas reportadas (expresada por átomos de metal expuesto) estableció que estas velocidades se correlacionaban de buena forma con el calor de la adsorción de CO molecular en las superficies catalíticas medido hasta ese año (1977), observándose una curva “en forma de volcán” como se muestra en la figura 2.1 (a). Dentro de los catalizadores estudiados se encuentra uno de 4% Co/SiO₂ y 2 catalizadores de 16.7% Ni/SiO₂, el catalizador más activo de todos los metales utilizados resultó ser el de cobalto con una TOF de metano de 0.2 s⁻¹ a 275°C, una energía aparente de 133 kJ/mol para la generación de metano y de 95.4 kJ/mol para el consumo de CO. El catalizador de níquel resultó ser menos activo que el de cobalto (0.03 s⁻¹), pero al analizar la distribución de productos de la hidrogenación de CO a 220°C, se obtuvo para el catalizador de cobalto un 72.5% molar de C₁ y un 6.1% molar de C₅₊, siendo este catalizador el que generó el mayor porcentaje de C₅₊ comparado con el resto de los metales, en cambio los catalizadores de níquel demostraron ser muy selectivos para la reacción de metanación (92% molar de C₁ y 0% de C₅₊).

Con respecto a la curva “en forma de volcán” de la figura 2.1 (a), Bligaard et al. [12] encontraron una tendencia similar (ver figura 2.1 (b)), cuando relacionaban la actividad para la reacción de metanación con la energía de la adsorción disociativa de CO en la superficie metálica (calculadas por DFT). Sin embargo, Bligaard et al. no encontraron una clara tendencia entre las mediciones de actividad y la energía de adsorción molecular de CO (calculada usando DFT). Estas discrepancias, específicamente

si la energía de adsorción molecular o la energía de adsorción disociativa de CO es la barrera que determina la velocidad de reacción del proceso, impulsa nuevas investigaciones relacionadas con la reacción de metanación.

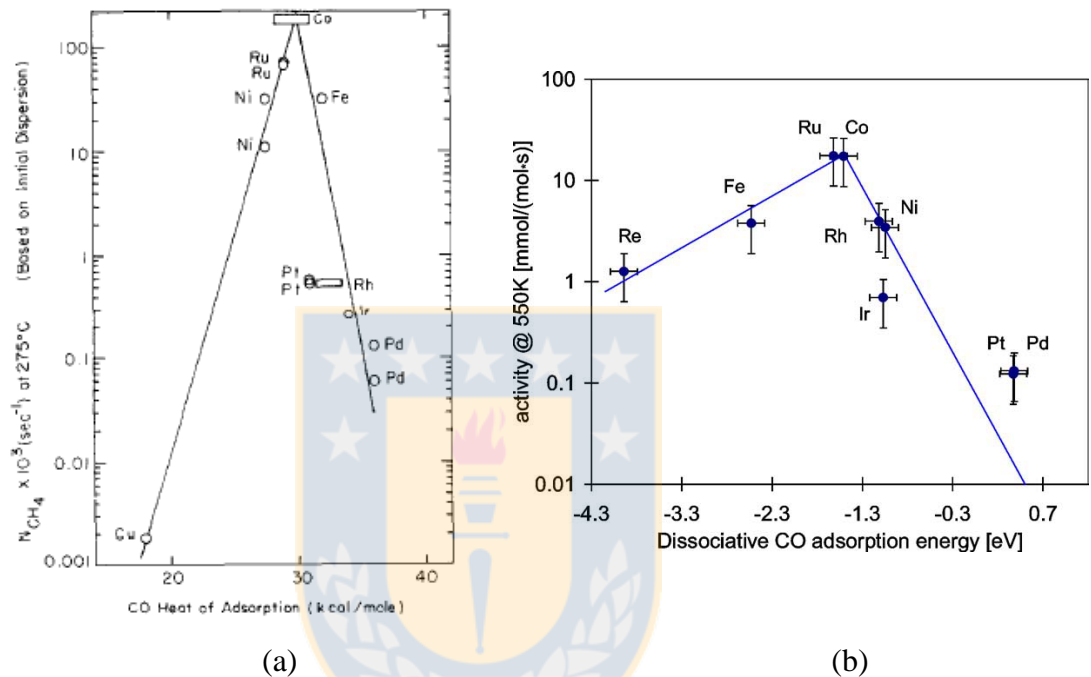


Figura 2.1: (a): Relación entre la actividad para la metanación de CO y el calor de adsorción de CO [4] (b): Relación entre la actividad de catalizadores para la reacción de metanación de CO y la energía de adsorción disociativa de CO. [12]

Por otro lado, Palmer y Vroom [5] estudiaron la cinética de la síntesis de metano en catalizadores de láminas de cobalto y níquel. Durante el proceso de metanación, observaron agua en cantidades comparables al metano, y sólo pequeñas cantidades de CO_2 cuando se utilizó hidrógeno en exceso. Para calcular una energía de activación aparente, mantuvieron una razón H_2/CO de 40:1 y midieron la generación de metano; los valores obtenidos a temperaturas menores a 327°C pudieron ser repetidos con el mismo catalizador, es decir, no hubo desactivación. En cambio, al fijar temperaturas más altas, las velocidades iniciales de metano disminuyeron lentamente a medida que ocurría la reacción hasta valores en estado estacionario mucho más bajos. Esta disminución fue irreversible, es decir, no lograron las mismas velocidades iniciales cuando repitieron los

experimentos con el catalizador ya usado. Por lo tanto, a temperaturas sobre 327°C las actividades iniciales sólo pudieron ser recuperadas tras la exposición del cobalto a oxígeno, seguido por una reducción en H₂ a 330°C. Esto lo atribuyen a que, para temperaturas sobre 327°C, la formación de grafito se vuelve importante debido a la aparición de la reacción de Boudouard. Por lo tanto, suponen que la desactivación de los catalizadores se debe a la formación de una capa de grafito estable. Un argumento a favor de esta suposición fue que al analizar por AES los catalizadores usados a temperaturas mayores a 327°C, se encontraron niveles de carbono entre el 1-3%.

Los autores [5] reportan valores de TOF para la formación de metano mayores (aproximadamente un orden de magnitud) para el catalizador de cobalto comparado con el catalizador de níquel a las mismas condiciones. A 277°C, analizaron el efecto de las concentraciones de CO e H₂ sobre la generación de metano para el catalizador de cobalto. Al aumentar la concentración de CO hasta 0.6%, la velocidad de generación de metano parece ser de primer orden con respecto a la concentración de CO, luego desde 0.6% hasta 4% parece ser de orden 0. Para valores sobre 4% de CO hubo una disminución irreversible y rápida en la velocidad; así, para estas concentraciones decidieron utilizar los valores de actividad alcanzados después de 1 h de haber fijado las condiciones de reacción, siendo este un estado pseudo-estacionario. Cuando la concentración de CO alimentado se fijó sobre el 20% y se esperó alcanzar el estado pseudo-estacionario, la generación de metano continuó incluso cuando se eliminó el CO en la alimentación y se dejó alimentando sólo H₂. Por lo tanto, esto establece que para concentraciones sobre el 4% CO, se depositaron grandes cantidades de carbono en el catalizador, y por lo tanto, los autores recomiendan una razón de H₂/CO mayor a 20 para evitar esta deposición de carbono. Además, otra evidencia de este tipo de desactivación se observó en un experimento en el que se cambió la mezcla de H₂/CO (luego de alcanzado el estado pseudo-estacionario) por oxígeno, provocándose una fuerte producción de CO y CO₂ que persistió por un largo período.

Con respecto a la mejora de selectividad a metano por parte de los catalizadores de cobalto, Yang et al. [13] realizaron una revisión bibliográfica del efecto que tienen las distintas variables de operación sobre la actividad de metano en condiciones de FTS para

catalizadores de cobalto. Los autores establecen que la selectividad a metano disminuye con el aumento de la conversión de CO entre el rango de 20-80%, acompañado por un aumento de la selectividad a CO₂ debido a altas presiones parciales de agua. Además, mencionan que cuando la conversión de CO excede el 80%, parte del cobalto es oxidado, cuya causa la atribuyen a la alta presión parcial de agua ($P_{H_2O}/P_{H_2} > 0.9$). Con respecto a la temperatura, en este artículo se menciona que un aumento de esta variable (hasta 340°C) genera un aumento de la selectividad a metano debido a las buenas propiedades de hidrogenación del cobalto.

En relación al efecto del tiempo de uso del catalizador, los autores [13] describen que, en general, la selectividad a metano aumenta cuando el catalizador se desactiva, atribuido principalmente a una disminución de la conversión de CO. Cuantitativamente, establecieron que una disminución del 30% de la conversión de CO genera un aumento de sólo el 7% en la selectividad a metano. Finalmente, con respecto a la presión, este documento establece que un aumento de esta variable disminuye la selectividad a metano para catalizadores de cobalto, pero el efecto de esta variable no es tan fuerte comparada con la temperatura.

2.7 Desempeño de catalizadores bimetálicos Ni-Co

Yu et al. [7] estudiaron el desempeño de una serie de catalizadores bimetálicos de Ni-Co soportados en SiC para la reacción de metanación de CO. Estos autores probaron varias proporciones Ni/Co y compararon su actividad catalítica con respecto a catalizadores monometálicos de Ni y Co. Finalmente, encontraron que todos los catalizadores bimetálicos mostraron una mayor actividad de metanación comparado con los monometálicos. El catalizador bimetálico que presentó la mayor actividad fue el catalizador 6Ni4Co/SiC (ver figura 2.2), que además, presentó una excelente estabilidad durante la reacción de metanación. Un comportamiento similar con respecto la razón Ni/Co, fue reportado por Ishihara et al. para la velocidad de consumo de CO en catalizadores bimetálicos operados a condiciones de FTS [14].

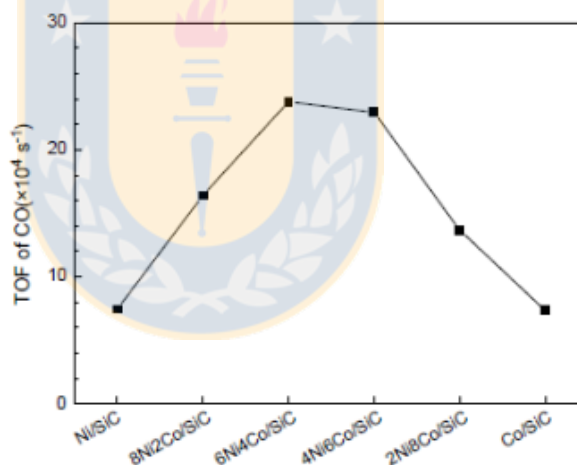


Figura 2.2: Actividad catalítica para los catalizadores monometálicos de Co y Ni y catalizadores bimetálicos de distintas razones Ni/Co. Condiciones de reacción: 230°C, 2 MPa, GSV=4500 h⁻¹ y H₂/CO=3. [7]

2.8 Efecto del tamaño de partícula de cobalto

El efecto del tamaño medio de las partículas de cobalto, y en consecuencia el grado de coordinación de los átomos metálicos, en la actividad catalítica para la hidrogenación de CO ha sido estudiado tanto en condiciones de síntesis de Fischer-Tropsch como para condiciones de metanación.

Para la primera, Iglesia [15] estableció que la TOF de consumo de CO para varios catalizadores de cobalto a condiciones típicas de FTS (selectividad a $C_{5+} > 80\%$, presiones cercanas a 20 atm, temperaturas entre 200-220°C), es independiente de la dispersión (tamaño de partícula) de cobalto para el rango de dispersión de 0.01-0.12 (diámetros de 9-200 nm), como también es independiente de la identidad del soporte.

Para el caso del efecto del tamaño de catalizadores con partículas menores a 9 nm, Prieto et al. [16] utilizaron una nueva técnica para preparar catalizadores de Co/ITQ-2 con altas reducibilidades y distribuciones estrechas de tamaño de partícula de cobalto, combinando micelas reversas de cobalto con zeolitas delaminada ITQ-2 superficialmente sililadas. Usando estos catalizadores con rango de cobalto entre 5 a 11 nm, Prieto et al. llevaron a cabo un estudio detallado del efecto de tamaño de partícula de cobalto. Bajo condiciones de FTS: 220°C, 2 MPa y $H_2/CO=2$, encontraron que la TOF aumentó desde 1.2×10^{-3} a $8.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ al aumentar el tamaño medio de partícula de cobalto desde 5.6 a 10.4 nm (ver figura 2.3 (a)). Mientras que la TOF de consumo de CO para un catalizador de Co/SiO₂ con un tamaño de partícula mucho mayor (141nm) fue de $8.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bajo las mismas condiciones de reacción. Así, los autores concluyen que un aumento del tamaño de cobalto desde 10.4 a 141 nm no afecta significativamente la TOF de consumo de CO.

A través *in situ* FTIR alimentando CO como también CO+H₂, Prieto et al. [16] demostraron que existe una severa reconstrucción superficial hacia planos de cristal más abiertos y/o sitios defectuosos sobre los catalizadores de cobalto en condiciones de FTS. Sugieren que los átomos de carbono adsorbido (especies carbídicas superficiales), derivadas de la disociación de CO son los agentes restructurantes. Bajo condiciones de FTS, esta reconstrucción superficial de cobalto ocurre de forma similar

independientemente del tamaño de partícula de metal. Además, un aumento en la proporción de sitios $\text{Co}^{\delta+}$ en la interfase Co-SiO₂ (banda de Co-CO a 2060 cm⁻¹), ocurre específicamente en las partículas pequeñas de cobalto (5.6 nm) probablemente como consecuencia de un aplastamiento de las nanopartículas (ver figura 2.3 (b)). Y son estos sitios interfaciales los que fueron propuestos tentativamente como los responsables de la disminución de la TOF observada para diámetros de cobalto menores a 10 nm, pero se requieren aún más estudios para confirmar este hecho.

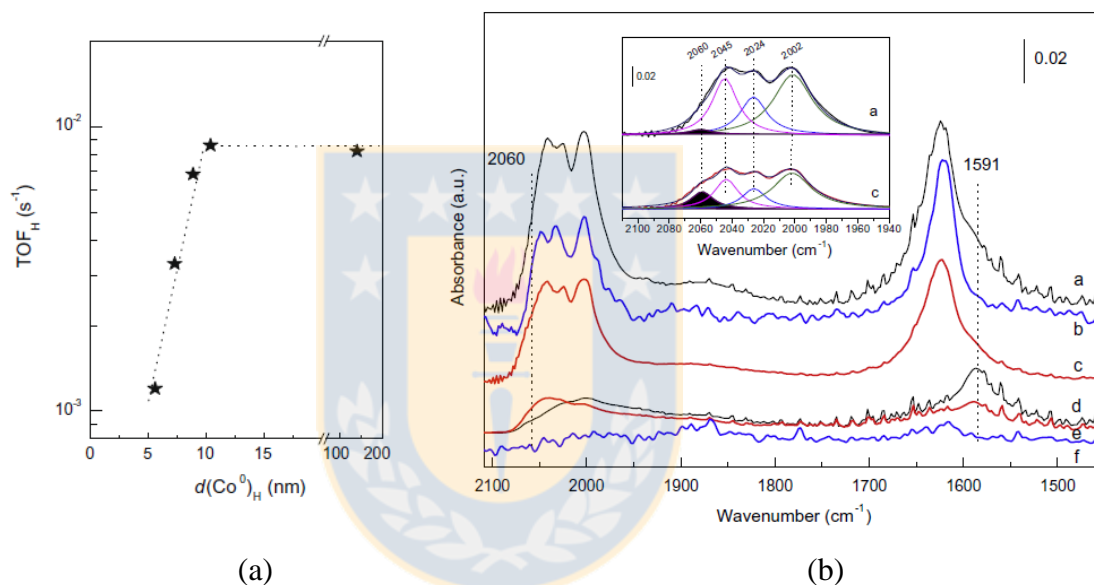


Figura 2.3: (a): Evolución de la TOF de consumo de CO (basado en la dispersión medida por quimisorción de H₂) con el tamaño de partícula de cobalto. Condiciones de reacción: 220°C, 2 MPa, X_{CO}=10%. (b): Espectros IR a-c: después de 4 horas en condiciones de FTS (220°C, 1 atm) catalizadores de 10.4, 141 y 5.6 nm respectivamente. Espectros d-f: evacuación a 25°C después de haber sometido a condiciones de FTS, a los catalizadores de 10.4, 5.6 y 141 nm respectivamente. [16]

Para el caso de condiciones que favorecen un poco más la generación de metano en catalizadores de cobalto H₂/CO=10, pero 1.85 bar y 210°C, den Breejen et al. [17] demostraron que existe un aumento de la actividad catalítica al aumentar el diámetro de partícula hasta 6 nm (acompañada con una disminución en la selectividad a metano) para luego mantenerse constante para partículas mayores a 6 nm. Además, la misma tendencia fue observada por estos autores para mediciones de actividad catalítica para experimentos de síntesis de Fischer-Tropsch (ver figura 2.4 (a)) realizados a 1 y 35 bar (H₂/CO=2) [18],

lo que permite concluir que los resultados usando condiciones de metanación en [17] son relevantes para condiciones de Fischer-Tropsch a 1 bar, como también para las condiciones industriales de Fischer-Tropsch a 35 bar. El aumento de la selectividad a metano para partículas menores a 6 nm (ver figura 2.4 (b)), lo atribuyeron a una mayor cobertura de hidrógeno para estas partículas (demostrada por SSITKA o “Análisis cinético transitorio isotópico en estado estacionario”). Y la disminución de la TOF de consumo de CO para partículas más pequeñas de cobalto (< 6nm) podría ser atribuida a un mayor tiempo de residencia de las especies CH_x y una menor cobertura superficial. Además, encontraron una cantidad significativa de CO enlazado irreversiblemente en las partículas más pequeñas de cobalto, causando probablemente un bloqueo de las superficies de cobalto, y por lo tanto también contribuyendo a la disminución de la actividad al disminuir el tamaño de partícula de metal.

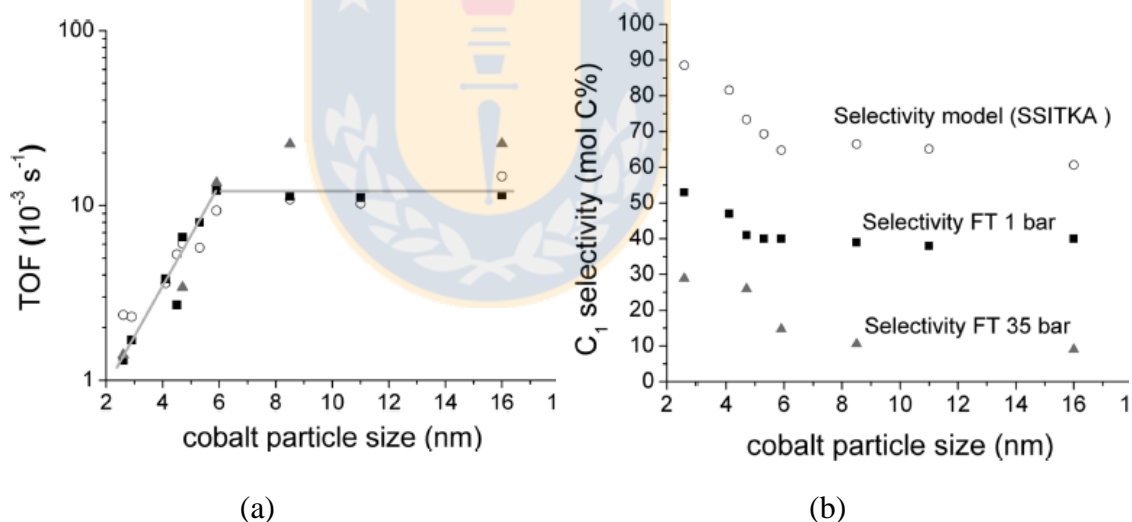


Figura 2.4: (a): Relación entre el tamaño de partícula de cobalto y la TOF de consumo de CO encontrada para $H_2/CO=2$: (■) 1 bar, 220°C y (▲) 35 bar, 210°C; y $H_2/CO=10$ (o) 1.85 bar, 210°C. (b): Selectividad a metano medida para condiciones de FTS ($H_2/CO=2$) y selectividad a metano modelada basado en los experimentos SSITKA ($H_2/CO=10$). [17]

2.9 Mecanismo de reacción para la reacción de metanación de CO

El comportamiento de la actividad catalítica mostrada en las figuras 2.1 (a) y (b), está íntimamente relacionado con el mecanismo de reacción de la metanación de CO, donde inicialmente el CO y H₂ son adsorbidos en la superficie activa y entonces ocurre la reacción superficial entre las especies adsorbidas, causando la ruptura del enlace C-O y la hidrogenación hasta la formación de metano.

La identificación del paso cinéticamente relevante (RDS) en la reacción de hidrogenación de CO para producir hidrocarburos y especialmente metano sobre varios catalizadores, es un tema que sigue siendo altamente discutido.

2.9.1 Catalizadores de cobalto

Para el caso de catalizadores de cobalto, Ojeda et al. [19] combinaron análisis cinéticos y teóricos de los pasos elementales de la reacción usando superficies de cobalto saturadas con CO quimisorbido, para comprender los detalles mecanísticos de la formación del monómero para la síntesis de Fischer-Tropsch y su ruta de eliminación de oxígeno. Los autores mostraron sólidas evidencias de que el paso cinéticamente relevante para catalizadores de cobalto en condiciones típicas de Fischer-Tropsch corresponde a la activación de CO asistida por hidrógeno, además de descartar el paso cinéticamente relevante aceptado anteriormente que corresponde a la disociación directa de CO junto con pasos elementales de hidrogenación del carbono quimisorbido. Debido a que los catalizadores de cobalto, remueven el oxígeno de la superficie predominantemente en forma de H₂O y no de CO₂, se confirma la preponderancia de las rutas de disociación de CO asistida por hidrógeno. Pero, lo encontrado por Ojeda et al. fue analizado a condiciones típicas de FTS, donde la cobertura de CO quimisorbido es alta, a diferencia de las condiciones de metanación en donde los valores de cobertura de hidrógeno comienzan a acercarse a los de cobertura de CO [20].

Con respecto a los efectos de variar desde condiciones de FTS a condiciones de metanación, Yang et al. [20] confirmaron a través de una combinación de estudios SSITKA y DFT, que existen dos vías de producción de metano que difieren principalmente en sus intermediarios distintos (reservas de carbono), que correspondían concretamente CH_2O^* y CH_x^* . Los autores establecieron que la vía de reacción para la formación de metano predominante depende de las condiciones de operación, siendo la concentración de hidrógeno superficial el parámetro clave para determinar la reactividad del CO adsorbido y la vía de reacción para la formación de metano. Por otro lado, en este mismo estudio [20], pese a usar condiciones que favorecen la producción de metano confirmaron lo que había establecido Ojeda et al. [19], es decir, que el paso cinéticamente relevante es la segunda adición de hidrógeno de acuerdo a la ruta de disociación de CO asistida por hidrógeno.

2.9.2 Catalizadores de níquel

Para el caso de catalizadores de níquel, una revisión de las numerosas fuentes relacionadas con estos catalizadores, sugiere que la metanación de CO no incluye especies adsorbidas oxigenadas (CHO , HCOH , HCOO^-) como intermediarios. El mecanismo que procede a través de la formación de carbono superficial parece ser el más probable, ya que esta especie se forma típicamente en catalizadores de metanación industrial y reacciona muy lentamente con hidrógeno [21] [22]. En cambio, intermediarios oxigenados puede ser importantes en la formación de hidrocarburos más pesados en la síntesis de Fischer-Tropsch.

Así, se ha reportado que la disociación del enlace C-O es el paso cinéticamente relevante sobre un catalizador de Ni/ZrO_2 [23, 24], mientras que resultados para condiciones similares de reacción en un catalizador de Ni/SiO_2 indican que la adición de H^* al intermediario de reacción CH^* es el paso cinéticamente relevante [25], demostrando una evidente contradicción, y que da pie a la generación de nuevas investigaciones.

2.10 Desactivación de catalizadores de cobalto, níquel y Ni-Co

2.10.1 Catalizadores de cobalto

Tsakoumis et al. [26] realizaron una revisión de las principales causas de la desactivación de los catalizadores de cobalto en condiciones de FTS, estableciendo que estas son: envenenamiento, re-oxidación de los sitios activos de cobalto, formación de especies superficiales de carbono, reconstrucción superficial, sinterización y reacciones entre el soporte y el metal.

Respecto a la sinterización, las altas temperaturas y la presencia de vapor de agua aceleran el proceso. La sinterización suele ser un fenómeno irreversible, pero a veces un proceso de reducción-oxidación-reducción a ciertas condiciones puede permitir recuperar la dispersión y la actividad inicial, pero como consecuencia se obtiene una velocidad de desactivación mayor [26]. Específicamente para un catalizador de cobalto soportado en sílice operado en un reactor de lecho fijo, a temperaturas de 200 y 210°C, presión de 20 bar y razón $H_2/CO=1, 2$ y 3, la adición de agua generó una sinterización detectable sólo a la menor proporción H_2/CO , confirmado por: XRD, quimisorción de hidrógeno y XPS [27]. Por otro lado, Bian et al. [28] establecieron que para catalizadores de Co/SiO_2 operando a temperaturas consideradas altas para la FTS como 240°C, sólo las partículas de menor tamaño de cobalto (6-10 nm) sufren sinterización.

Con respecto a la desactivación por especies superficiales de carbono, en el caso de condiciones exclusivas para la metanación, es decir, 200-400°C, presión atmosférica y 0.1-20% CO en H_2 , Agrawal et al. [29] detectaron la formación de carburo de cobalto en un catalizador de Co/Al_2O_3 . Según los autores, el CO es dissociado en la superficie, resultando en especies de carbono que pueden ser hidrogenados a metano o moverse por difusión al interior del cobalto para formar carburos o especies superficiales de grafito. Además, los autores establecieron que la carburación de cobalto y la formación de carbono en forma de grafito en la superficie de cobalto son responsables de la desactivación del

catalizador para las condiciones de metanación estudiadas. Una prueba de la formación de carbono es que luego de ser utilizado el catalizador, se caracterizó por AES detectándose carbono.

Con respecto al efecto del agua en la desactivación de catalizadores de cobalto, Storsæter et al. [30] observaron un comportamiento que depende del soporte. Para el caso de un catalizador de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 15.2 nm de tamaño medio de cobalto, este se desactivó cuando se añade agua en condiciones de FTS. En cambio, para un catalizador de Co/SiO_2 de 18.1 nm, la velocidad de reacción aumentó al añadir agua a bajas concentraciones, pero comenzó a desactivarse rápidamente cuando se fijaron altas concentraciones de agua. Este último comportamiento también se observó en otro catalizador de Co/SiO_2 [31].

Con respecto a la desactivación por oxidación del cobalto, van de Loosdrecht et al. [32] realizaron un análisis termodinámico, que sugiere que cristales esféricos de cobalto con diámetros menores a 4.4 nm son más probables a oxidarse bajo condiciones de FTS. En cambio, partículas de cobalto más grandes debiesen ser estables en estas condiciones. Así, ellos establecen que el tamaño de partícula y la razón $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ parecen ser parámetros esenciales en la oxidación del cobalto.

2.10.2 Catalizadores de níquel

Dentro de las principales formas de desactivación para catalizadores de níquel en metanación de CO se encuentran: reacciones vapor-sólido, sinterización y deposición de carbono.

Para el caso de las reacciones de vapor-sólido, la formación de carbonilos de níquel gaseosos ocurre a temperaturas bajo 230°C aproximadamente [33]. Debido a la baja actividad a temperaturas menores a 250°C para la metanación, estas temperaturas son generalmente evitadas. La reacción vapor-sólido que conduce a carbonilos de níquel puede ser descrita como: $\text{Ni}(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g}) = \text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$. De acuerdo a esta ecuación el níquel (sólido) entra a la fase vapor a través de la formación de tetracarbonilo de níquel.[33]

Con respecto a la sinterización, este es un problema especialmente en los reactores de lecho fijo adiabáticos debido a la presencia de puntos calientes. La sinterización del catalizador conduce a una pérdida del área superficial, y por lo tanto, una disminución de la actividad catalítica. Dependiendo del catalizador, temperaturas sobre 500°C deben ser evitadas para no provocar la desactivación por sinterización [34].

Por otro lado, el ensuciamiento por deposición de carbono es uno de los mayores desafíos en cuanto a la desactivación de catalizadores de níquel. Para evitar la deposición de carbono, se puede añadir agua o aumentar la razón H_2/CO , ya que el agua y el hidrógeno reaccionan con el carbono e inhiben la formación de carbono estable [33].

2.10.3 Catalizadores de Ni-Co

En general, la literatura relacionada con catalizadores bimetálicos de Ni-Co es escasa, ya sea en condiciones de metanación o de síntesis de Fischer-Tropsch, esto pues la utilización y preparación correcta de catalizadores bimetálicos es un tema reciente en la catálisis heterogénea. El aumento actual en la investigación de catalizadores bimetálicos se debe a que gracias a cálculos teóricos se ha logrado predecir qué tipo de aleación bimetálica generaría mejoras en la actividad catalítica para una cierta reacción. De esta forma, este nuevo enfoque (“diseño de catalizadores”) entrega recomendaciones y directrices para así preparar catalizadores más activos y/o selectivos.

Con respecto a catalizadores bimetálicos Ni-Co, Yu et al. [7] estudiaron el desempeño de una serie de catalizadores de Ni-Co soportados en SiC para la reacción de metanación de CO. Los autores, realizaron un estudio de estabilidad a un catalizador de $6Ni_4Co/SiC$ expuesto a 310°C-20 atm con una alimentación de $H_2/CO=3$, sin gas diluyente. Los autores obtuvieron que el catalizador mantuvo su actividad desde una conversión de CO inicial de 98% hasta una conversión de 94% al transcurrir 200h, lo que muestra la gran estabilidad de este catalizador bimetálico. La selectividad a CH_4 también se mantuvo estable, siendo inicialmente 88% para luego disminuir a 83% después de 200h.

2.11 Espectroscopia de infrarrojo asociada a la hidrogenación de CO

2.11.1 Catalizadores de cobalto:

Con respecto a la utilización de espectroscopia de infrarrojo en catalizadores de cobalto, Khodakov et al. [35] midieron la reducibilidad del cobalto soportado en sílice a través de *in situ* XRD, *in situ* EXAFS y realizaron espectroscopia FTIR usando monóxido de carbono. En esta última, se concluyó que el CO adsorbido en los sitios de cobalto metálicos muestra un número de onda de 2025 cm^{-1} ; aquellos adsorbidos en iones Co^{+2} de la fase cristalina de CoO muestran un número de onda de 2143 cm^{-1} ; y para las especies Co^{+n} de la fase amorfa, el CO adsorbido muestra un número de onda de 2181 cm^{-1} . Con respecto a la banda de CO adsorbido en cobalto metálico, se presentó un desplazamiento del pico que lo atribuyeron a la cobertura, en donde la señal aparece en 2025 cm^{-1} a $\theta_{\text{CO}}=1$, pero a bajas coberturas, θ_{CO} cercanas a 0, la banda se movió a menores frecuencias de $2000\text{-}2005\text{ cm}^{-1}$. Además, concluyeron que para los catalizadores de Co/SiO_2 de mayor tamaño de partícula (20 nm), la reducción es prácticamente completa al pasar hidrógeno a 450°C .

Smith et al. [36] estudiaron el desempeño de tres catalizadores: Cu/SiO_2 , Co/SiO_2 y CuCo/SiO_2 a través de la técnica DRIFTS. En el caso de los catalizadores de Co/SiO_2 y CuCo/SiO_2 , éstos requirieron temperaturas sobre la ambiental para lograr la visualización de CO adsorbido. A los catalizadores se les realizó un pretratamiento reductor de 10 mL/min de H_2 a 400°C por 1 h y los experimentos fueron llevados a cabo a presión ambiente. Se hicieron experimentos de adsorción y desorción de CO con $1\%\text{CO}$ diluido en He; en el caso del catalizador con $3\%\text{ Co/SiO}_2$, no se observaron las señales de adsorción de CO a temperatura ambiente como se mencionó anteriormente. Luego, los autores realizaron experimentos de adsorción de CO, con un flujo total de 60 mL/min de $0.8\%\text{CO}$ y $1.6\%\text{H}_2$ completados con He. En este caso se observaron picos de CO(ads) a 200°C , con un número de onda de 2070 cm^{-1} , que no pudieron atribuirlo a CO adsorbido

en Co^0 ya que este tipo de sitio muestra, según la literatura, un número de onda entre 2000-2050 cm^{-1} , dependiendo de la cobertura. Cuando los autores aumentaron la temperatura desde a 200°C a 300°C, el pico de CO(ads) se desplazó desde 2070 cm^{-1} hasta llegar a 2038 cm^{-1} .

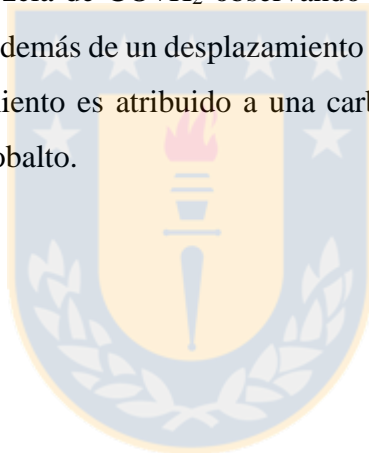
Para entender el origen de la banda infrarroja (2070 cm^{-1}) que aparecía a 200°C, los autores realizaron un experimento en donde alimentaron sólo CO gaseoso y comenzaron a aumentar la temperatura desde temperatura ambiente. La banda ubicada a 2070 cm^{-1} volvió a aparecer, pero sólo al alcanzar una temperatura de 300°C. Una vez alcanzada esa temperatura se agregó un flujo de H_2 , provocando que la banda de CO(ads) creciera en intensidad, se ensanchara y se moviera a 2038 cm^{-1} (posición original del experimento de hidrogenación de CO). En general, los autores atribuyeron este movimiento de la banda a una reducción de sitios de cobalto parcialmente oxidados denominados $\text{Co}^{+\delta}$.

En el año 2015, Paredes-Nuñez et al. [37] realizaron una investigación con el objetivo de analizar la naturaleza y reactividad de las especies superficiales en un catalizador 15% Co/Siralox (Siralox formado por 5% sílice y 95% alúmina) de un tamaño de partícula medio de Co de 12 nm, medido por XRD. La técnica utilizada fue *operando-DRIFTS*. Las condiciones de reacción fueron: 1 atm, 220°C y un flujo de alimentación de 30 mL/min, compuesto de 30% CO y 60% H_2 en argón.

Se observó que la superficie tenía un carácter más metálico que carbídico debido a que el pico de CO adsorbido (CO(ads)) se encontraba a bajo número de onda (2044-2036 cm^{-1}). Por otro lado, observaron bandas de grupos metilenos ($-\text{CH}_2-$), típicos de alcanos de cadenas largas, entre 2926 y 2855 cm^{-1} , atribuidas a la existencia de ceras, que se depositan en zonas de la celda de baja temperatura. Con respecto a los grupos metilo (2960 cm^{-1}), se observaron bandas apenas visibles.

Los autores, llevaron a cabo experimentos transitorios en donde se demostró que los distintos tipos de CO(ads) (lineal y puente) muestran una reactividad aparentemente uniforme. La banda asimétrica de CO(ads) observada tiene su pico a 2044 cm^{-1} , que es típico de CO lineal adsorbido en cobalto. Además, esta banda de CO(ads) se extiende

hasta 1750 cm^{-1} indicando la presencia de CO(ads) tipo puente. Luego de 22 h, el pico de la banda se movió desde 2044 cm^{-1} hasta 2036 cm^{-1} , con un aumento de intensidad, lo que es inesperado debido a que una mayor cobertura (aumento de intensidad) debería generar números de onda mayores. Ellos sugieren que esto se debe ya sea a: la formación de nuevos sitios de cobalto debido al rompimiento o carburación de los sitios, o a la reducción de partículas de óxidos de cobalto que no fueron reducidas en el pretratamiento. Con respecto a la actividad catalítica, la conversión de CO a 220°C disminuyó lentamente desde 3 a 1.5% durante las 22 h de reacción, siendo el producto principal metano que se detectó por espectroscopia de masa. Por otro lado, realizaron un experimento donde removían el H_2 de la mezcla de $\text{CO}+\text{H}_2$ observando la producción de CO_2 debido a la reacción de Boudouard, además de un desplazamiento de la banda de CO(ads) desde 2034 a 2063 cm^{-1} , este corrimiento es atribuido a una carburización de las superficie de las partículas metálicas de cobalto.



Capítulo 3: Hipótesis y objetivos

3.1 Hipótesis del trabajo

1. El efecto del tamaño de nanopartícula de cobalto sobre la actividad en la hidrogenación de CO, expresada por sitio expuesto de cobalto, se debe a la variación de la composición de sitios con el tamaño de nanopartícula.
2. La reacción de metanación de CO sobre catalizadores monometálicos de cobalto, de níquel y sobre catalizadores bimetálico de cobalto-níquel, se desarrolla a través de un mecanismo de disociación asistida con hidrógeno del enlace C-O y su cinética puede ser bien representada a través de un modelo del tipo Langmuir-Hinshelwood competitivo.
3. La actividad expresada por sitio expuesto para la reacción de hidrogenación de CO sobre catalizadores bimetálicos cobalto-níquel, refleja una sinergia al ser comparada con catalizadores de cobalto y níquel con diámetros de partícula similares.

3.2 Objetivo general

Estudiar en condiciones de reacción las propiedades físico-químicas de catalizadores de cobalto, níquel y cobalto-níquel soportados en SiO₂ y su relación con la actividad y selectividad para la metanación de monóxido de carbono.

3.3 Objetivos específicos

1. Evaluar el efecto del tamaño de nanopartícula de cobalto en la adsorción de CO, como también en los parámetros cinéticos y termodinámicos asociados con el modelo cinético ajustado.
2. Analizar y cuantificar el efecto de la temperatura y presiones parciales de H₂ y CO sobre la actividad y selectividad en la reacción CO+H₂ sobre catalizadores de cobalto, níquel y cobalto-níquel soportados, para proponer un mecanismo de reacción y validar un modelo cinético consistente.
3. Estudiar la influencia de fases bimetálicas Co-Ni sobre la actividad y selectividad durante la reacción de hidrogenación de CO en condiciones de metanación.



Capítulo 4: Metodología

4.1 Preparación de catalizadores de cobalto

Para evaluar el efecto del tamaño de partícula sobre la actividad y selectividad para la reacción de metanación de CO, se prepararon tres catalizadores de cobalto a través de las siguientes metodologías:

a) Catalizadores de Co/SiO₂ reducidos a 500°C [38]

Se prepararon dos catalizadores a través del método de impregnación por humedad incipiente de Co(NO₃)₂·6H₂O (Sigma Aldrich) en un soporte de SiO₂ (Alfa Aesar), de acuerdo al siguiente procedimiento. Primero, se empapó el sólido poroso (sílice) con una solución que contiene el precursor (en la concentración deseada) hasta que el sólido no admite más líquido. Después de la impregnación, las muestras fueron secadas a temperatura ambiente durante 3 días y luego peletizadas para obtener tamaños de granos entre 150 y 360 μm. En seguida, se redujo el catalizador en un flujo de 50 mL/min de H₂ a 500°C durante una hora con velocidades de calentamiento diferentes para cada catalizador, 1 y 5 °C/min. La cantidad de cobalto superficial y, por lo tanto, la dispersión (D) de cada catalizador preparado de esta forma fue cuantificada a través de quimisorción de H₂ asumiendo una estequiometría de Co/H=1, que además permite obtener un diámetro de partícula promedio [38], el que fue comparado con la información derivada de caracterizaciones TEM y XRD. Las variables más importantes relacionadas con estos catalizadores y su preparación se detallan en la Tabla 4.1. Con respecto a la sílice utilizada, su área superficial BET y su radio medio de poros fueron medidos anteriormente [39] en los laboratorios de CarboCat. Los valores respectivos obtenidos fueron de 88 m²/g y 39 Å, lo cual confirma la naturaleza mesoporosa de la sílice.

b) Catalizador de Co/SiO₂ reducido a 350°C

Un catalizador de 15% de cobalto soportado en sílice, fue preparado por impregnación a humedad incipiente. Luego, este fue calcinado a 350°C en aire, para después ser reducido en hidrógeno a 350°C por 4 horas, con una velocidad de calentamiento de 1°C/min. El objetivo de este catalizador es obtener un valor de tamaño de partícula de cobalto entre los dos valores de los catalizadores anteriores. Es importante hacer notar que los tres catalizadores preparados para el estudio del tamaño de partícula, contienen, deliberadamente, diferentes porcentajes másicos de Co, esta variable, junto con la velocidad de reducción de los materiales, fueron las modificadas para lograr tamaños medios de clúster de Co significativamente diferentes. Evidentemente, el contenido másico de Co en el catalizador no es una variable importante cuando se compara su actividad expresada por sitio expuesto del metal en superficie.

Los diámetros de partículas de cobalto fueron medidos, paralelamente, a través de los siguientes métodos: quimisorción de hidrógeno, difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión.

Tabla 4.1: Propiedades fisicoquímicas y otros parámetros de los catalizadores de cobalto.

Soporte	Sílice comercial, SiO ₂		
Metal	Cobalto		
Método de preparación	Impregnación húmeda con solución acuosa de nitrato de cobalto (II) hexahidratado		
Designación de catalizador	Co-4nm	Co-33nm	Co-13nm
Velocidad de tratamiento térmico	1°C/min	5°C/min	1°C/min
Temperatura máxima y tiempo a esa temperatura de reducción	500°C, 1 h.	500°C, 1 h.	350°C, 4 h.
% másico de Cobalto	4.8	10	15

4.2 Preparación de catalizadores de níquel y níquel-cobalto

El catalizador monometálico de Ni(5)/SiO₂, y los bimetálicos NiCo(1-4), NiCo(2.5-2.5) y NiCo(4-1) fueron preparados a través del método de impregnación por humedad incipiente (los valores en paréntesis corresponden al porcentaje másico de Ni y Co respectivamente). Una vez impregnados los soportes de sílice, las muestras se secaron en una estufa a 120°C por 24 h, luego fueron peletizadas para obtener tamaños de granos entre 100 y 380 μm y finalmente se redujeron de acuerdo al siguiente procedimiento: para el catalizador Ni(5)/SiO₂, se redujo en H₂ a 400°C por 2 h con una velocidad de calentamiento de 2°C/min, para el caso de los bimetálicos, se redujeron en H₂ a 500°C por 2h con una velocidad de calentamiento de 2°C/min [40].

4.3 Caracterización por XRD

La mayoría de los catalizadores contienen sólidos cristalinos, gran cantidad de óxidos, metales soportados, sales, entre otros. Así, la difracción de rayos X (XRD) se convierte en una técnica fundamental para identificar las fases cristalinas que se forman en el seno del sólido, evaluar su concentración en el sólido y estimar tamaños de cristales [41]. Para ello, se hace incidir un haz de rayos X sobre la muestra, que al entrar en contacto con el cristal, se divide en varias secciones debido a su simetría y a la distribución de sus átomos. La geometría de las direcciones de difracción entrega información sobre las fases cristalinas, mientras que la intensidad de los rayos difractados está íntimamente relacionada a la naturaleza de los átomos y su posición en la red cristalina.

Cuando el haz monocromático de rayos X incide en la muestra, se producen simultáneamente todas las difracciones posibles. Si la orientación de las partículas cristalinas en la muestra es realmente al azar, para cada familia de planos atómicos, existen muchas partículas cuya orientación es tal que forman el ángulo apropiado con el rayo incidente, propio de cada sustancia y que satisface la ley de Bragg. Del difractograma generado por el equipo XRD, se puede estimar el diámetro promedio de los cristales a través de la ecuación de Scherrer [9]:

$$d_p = \frac{K\lambda}{B \cos(\theta)} \quad (4.1)$$

Donde:

d_p : Diámetro de partícula medio del cristal

λ : Longitud de onda de radiación $\text{CuK}\alpha=0.1542 \text{ nm}$

B: Ancho integral del pico (rad)

θ : Ángulo del pico (rad)

K: Constante de Scherrer (adimensional)

4.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La Microscopía electrónica de transmisión (TEM) es empleada para obtener información submicrométrica acerca de la forma, tamaño de partículas y distribución, homogeneidad y presencia de fases amorfas o cristalinas en la superficie de un catalizador [42]. En la imagen proyectada, una partícula aparece más oscura que el fondo. Así, partículas de gran número atómico serán más fácil de detectar que las partículas de los elementos más livianos. Pequeños clústeres que contienen unos pocos átomos serán difíciles de detectar particularmente si su dispersión es manchada por las dispersiones más fuertes. Sin embargo, la mayor limitación de esta técnica es que la imagen TEM es una proyección de la estructura en el plano perpendicular al haz de electrones, esto quiere decir, que una partícula siempre aparecerá en 2D [10].

Se puede obtener una distribución completa del tamaño de partículas basado en el conteo de partículas. Así, se puede estimar el diámetro promedio de partículas, mediante la siguiente relación matemática:

$$d_p = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (4.2)$$

A partir del diámetro promedio y bajo la suposición de que las partículas son hemisféricas, es posible calcular la dispersión (fracción del total de átomos que se encuentra expuesto en superficie) a través de la ecuación:

$$D = \frac{6 v_m}{a_m d_p} \quad (4.3)$$

Donde v_m es el volumen ocupado por un átomo en el seno del metal y a_m es el área ocupada por un átomo en la superficie cristalina. En el caso del cobalto, estos valores son 11.00 \AA^3 y 6.59 \AA^2 , respectivamente. Para el níquel con estructura fcc, estos valores son: 10.95 \AA^3 y 6.51 \AA^2 , respectivamente. [10]

La caracterización se realizó en un microscopio electrónico de transmisión marca Jeol, modelo JEM-1200E ubicado en el Centro de Espectroscopia y Microscopía de la Universidad de Concepción.

4.5 Reducción a temperatura programada

La reducción térmica programada (TPR) consiste en la exposición de una muestra a un flujo de gas reductor (típicamente un pequeño volumen de hidrógeno, $TPR-H_2$, o de monóxido de carbono, $TPR-CO$, diluido en nitrógeno o argón) sujeto a una rampa lineal de calentamiento. El objetivo de este procedimiento es observar y asegurar que los pretratamientos de reducción de los catalizadores para los estudios cinéticos y *operando* son satisfactorios para catalizadores de distinto metal y/o tamaño de partícula de metal.

Los ensayos TPR se llevaron a cabo en el Laboratorio de CarboCat del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción con la ayuda de un analizador ChemBET-3000 TPR/TPD (Quantachrome Instrument), equipado con un detector de conductividad térmico (TCD) que permite cuantificar los cambios en la composición de la corriente gaseosa que se pone en contacto con la muestra en análisis. El procedimiento experimental aplicado en este trabajo fue el siguiente:

Se depositaron entre 50 a 100 mg de catalizador, sobre un pequeño soporte mecánico de lana de cuarzo dentro de un reactor con forma de U. Antes de pasar el gas reductor por la muestra, se realizó limpieza en Argón calentando desde temperatura ambiente hasta 150°C para eliminar compuestos adsorbidos y luego, se enfrió hasta regresar a la temperatura inicial. Posteriormente, el flujo de Argón fue sustituido por 30ml/min de una mezcla gaseosa 9,8% H_2/Ar . Una vez que la señal TCD se estabilizó,

se inició el programa de calentamiento, que consistió en un aumento lineal de temperatura, de 2°C/min, desde temperatura ambiente hasta 800°C.

Este equipo cuenta con un software que permite obtener los datos inmediatamente terminadas las etapas.

4.6 Ensayos catalíticos en reactor de lecho fijo (RLF)

Para medir la actividad y selectividad de los catalizadores en la hidrogenación de CO, se llevarán a cabo ensayos catalíticos en el sistema horno-reactor de lecho fijo que se esquematiza en la Figura 4.1.

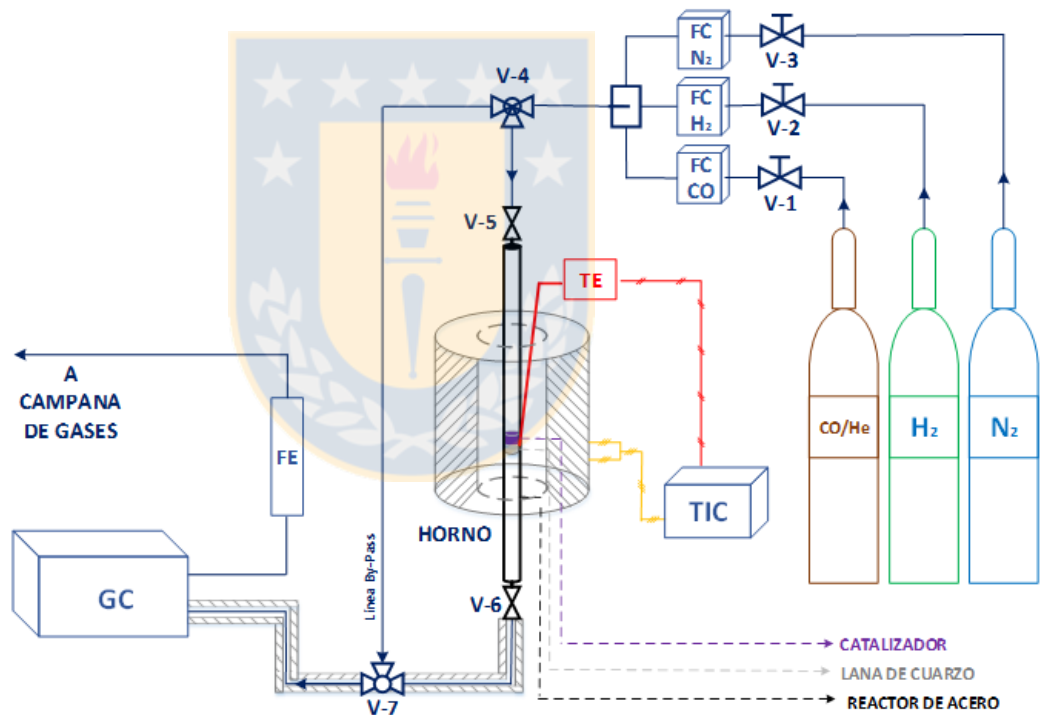


Figura 4.1: Esquema del sistema a utilizar para los ensayos catalíticos de lecho fijo. Adaptado de [43]

Las partes principales de este sistema son:

- Reactor de acero inoxidable: Tubo de acero en cuyo interior se coloca el lecho empacado de catalizador entre trozos de lana de cuarzo.

- Horno con controlador de temperatura: Sistema que genera el calor para controlar la temperatura del reactor y las transiciones entre cada temperatura de reacción.
 - Cromatógrafo de gases (GC): Perkin-Elmer modelo Clarus 580, equipado con una columna empacada 100/120 Porapak Q de 6' de largo y 2.1 mm de diámetro interno, junto con un detector de ionizador de llama (FID) que opera a 350°C. El GC permite la cuantificación de las concentraciones de CO, CH₄ y CO₂ a la salida del reactor de lecho fijo. La operación del GC es controlada a través del software TotalChrom, lo que permite la programación de la captura automática de datos de concentración; el programa diseñado permite una frecuencia de captura de aproximadamente una medición cada 30 minutos.
 - Bombonas de CO/He, H₂ extrapuro y N₂ extrapuro (Airliquide S.A.)
El procedimiento de operación utilizado se detalla a continuación.
- 1) *Carga del reactor*: Se diluye una masa conocida de catalizador (5 o 10 mg) en un inerte (sílice, Alfa Aesar) en una razón catalizador/sílice de 1:9, con el objetivo de evitar gradientes térmicos debido a la exotermicidad de la reacción de metanación. Luego, esta mezcla se deposita en una “cama” de lana de cuarzo que se fija en la zona media del tubo de acero.
 - 2) *Montaje y test de fuga*: Se monta el reactor de acero en el sistema de la Figura 4.1 a través de los conectores V-5 y V-6, se fija un flujo de 100 mL/min de H₂, y se comprueba a través del medidor de flujo (FE), que el flujo sea el establecido, en caso contrario, se corta el flujo y se desmonta el reactor, y se repite el procedimiento hasta que el sistema no de señales de fugas.
 - 3) *Pretratamiento de reducción en H₂*: Con el fin de eliminar óxidos superficiales que se forman producto del contacto del catalizador con el ambiente, se fija un flujo de 50 mL/min de H₂ y se aumenta la temperatura hasta 400°C, con una velocidad de calentamiento de acuerdo a la especificada en la preparación de cada catalizador. El catalizador se mantiene a 400°C por 1 hora, y luego se enfría hasta la temperatura del ensayo catalítico correspondiente (manteniendo el flujo de 50 mL/min de H₂).

- 4) *Bypass*: Con las válvulas V-4 y V-7 (Figura 4.1) en posición de bypass, se establecen los flujos de CO, H₂ y N₂ que se requieran, y se toma la primera medición de esta mezcla gaseosa en el cromatógrafo de gases. Se fija un flujo total, necesario para asegurar la condición de reactor diferencial (conversiones de CO menores al 15%).
- 5) *Reacción*: Una vez que se comprueba a través del cromatógrafo de gases la concentración de CO de la mezcla de gases alimentada, se cambia la posición de las válvulas V-4 y V-7 (Figura 4.1), permitiendo el ingreso de la mezcla de gases al reactor. Luego, se van midiendo las concentraciones de CO, CH₄ y CO₂ a la salida del reactor en el cromatógrafo de gases, para obtener conversión de CO, selectividades y TOFs.
- 6) *Repetición bypass*: Un vez que se alcanza un estado estacionario o pseudo-estacionario en donde las selectividades y actividades no varían significativamente, se procede a cambiar V-4 y V-7 (Figura 4.1) en posición de bypass, para realizar una repetición del bypass.
- 7) *Cambio de concentraciones*: Luego de la repetición del bypass, se colocan nuevas concentraciones de CO, H₂ y N₂ y se repiten los pasos 4-7.
- 8) *Cambio de temperatura*: Una vez finalizado la etapa 7 se procede a fijar una nueva temperatura a través del controlador de temperatura (TIC), utilizando una velocidad de calentamiento adecuada para evitar la sinterización del catalizador.

Las concentraciones de CO, CH₄ y CO₂ obtenidas con la lectura de los cromatogramas permiten determinar conversión, selectividades, velocidades de reacción y TOF, las cuales se calculan de acuerdo a lo presentado en la sección 3.1. Además, como se puede realizar un bypass, es posible calcular el consumo de CO y con este la concentración de compuestos denominados “C₂₊” que corresponden a productos que contienen carbono que no pueden ser identificados por el cromatógrafo.

4.7 Estudio de espectroscopia de transmisión *operando-FTIR*

Con el propósito de estudiar el comportamiento de especies adsorbidas y/o presentes en el catalizador, en las mismas condiciones de reacción utilizadas en el reactor diferencial de lecho fijo (RLF), se utilizará la espectroscopia de infrarrojo *in situ*, a través de la técnica “*operando*” que corresponde a espectroscopia infrarroja acoplada con un espectrómetro de masa, a través del sistema experimental que se esquematiza en la figura 4.2.

Un detalle del sistema “Celda-FTIR” se muestra en la figura 4.3, que consta de una celda-reactor infrarrojo, de la compañía *In-Situ Research & Instruments (USA)*, que se coloca en la cámara de un espectrómetro Nicolet iS10, permitiendo que el rayo infrarrojo traspase las ventanas de la celda y se genere un espectro en el computador que muestra la parte de la frecuencia de la radiación infrarroja que fue absorbida.

A la “Celda-FTIR” entran una mezcla de gases provenientes de los siguientes cilindros: 9.57% CO diluido en Helio, Helio extrapuro, Argón e Hidrógeno extrapuro, cuyos flujos son fijados a través de controladores de flujo másico, como se detalla en la figura 4.2.

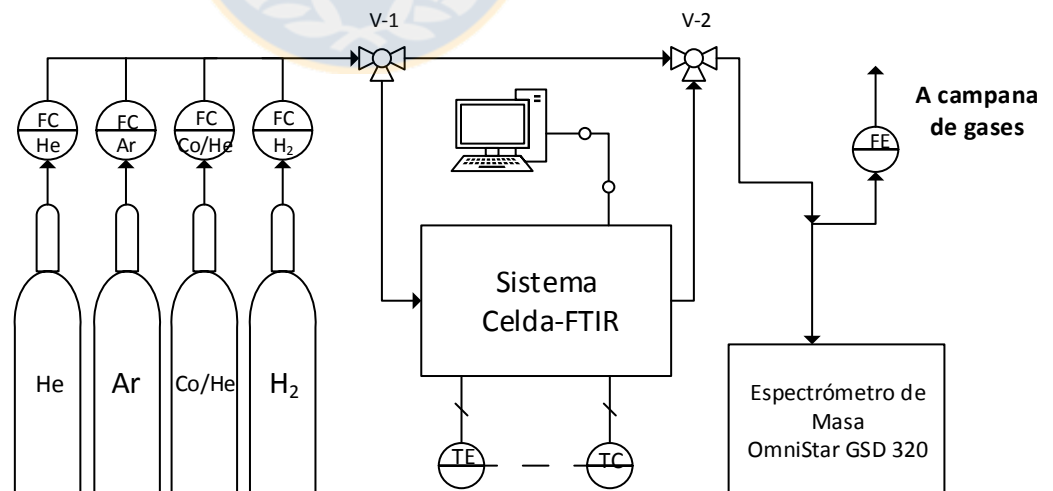


Figura 4.2: Esquema del sistema utilizado para experimentos *operando-FTIR*.

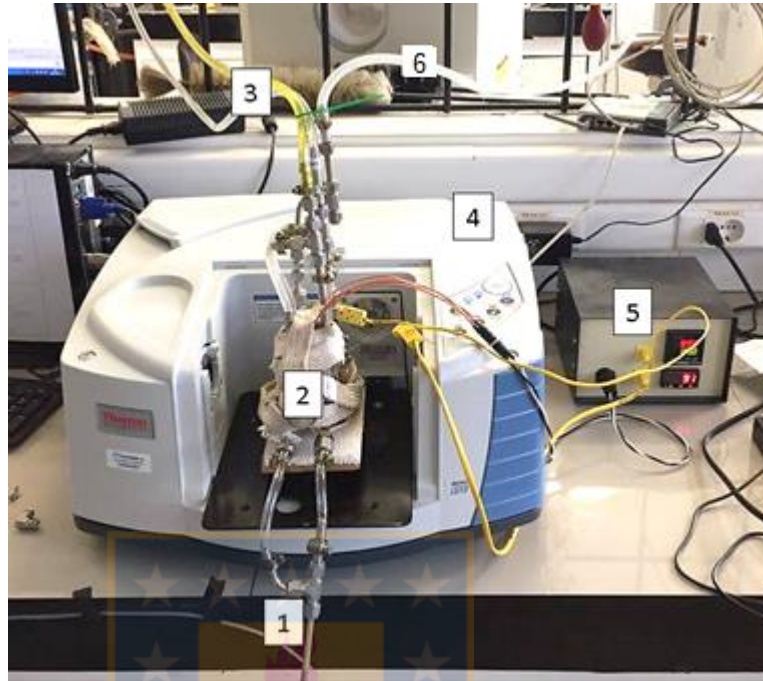


Figura 4.3: Detalle del sistema Celda-FTIR. (1): Entrada de gases al reactor, (2): Reactor IR, (3): Sistema de enfriamiento del reactor IR, (4): Espectrómetro FT-IR Thermo Scientific Nicolet iS 10, (5): Controlador de temperatura del reactor IR, (6): Línea de salida de los gases desde el reactor.

El procedimiento con el cual se realizan los experimentos se detalla a continuación:

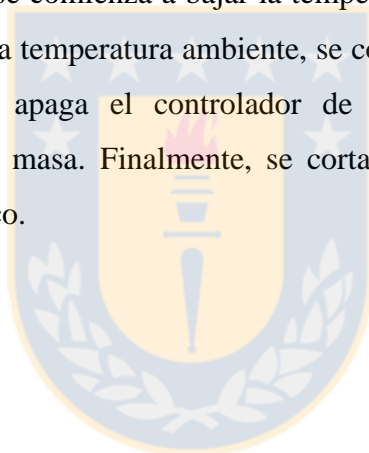
- 1) *Preparación de la pastilla de catalizador*: Tomar una cierta cantidad del catalizador y con la ayuda de una prensa crear una pastilla (o disco), presionando el polvo de catalizador a 3000 psi por 5 min.
- 2) *Encendido de programa OMNIC*: la herramienta informática asociada al espectrómetro, se denomina OMNIC, a través de esta se observan los espectros capturados y se analizan, calculando por ejemplo el área de los picos. El icono del software se encuentra en el escritorio del computador destinado a la utilización del equipo, y al hacer doble clic sobre el mismo, el programa está disponible para ser utilizado.

- 3) *Montaje de la celda-FTIR*: Una vez formada la pastilla de catalizador, abrir la celda-FTIR, e introducir la pastilla en el soporte que posee la celda. Luego, se cierra la celda-FTIR y se monta en la cámara del espectrómetro. Se conectan las líneas de entrada y salida de gases, las líneas de agua de refrigeración, se introducen los calentadores de la celda-FTIR y se conectan las termocuplas al controlador de temperatura (ver Figura 4.3). Luego, se procede a encender el controlador. Una vez montada la celda, se le agrega una cinta de aislación térmica y se acomoda la celda para que la señal medida por el espectrómetro visualizado en el programa OMNIC sea la mayor posible.
- 4) *Ejecución espectrómetro de masa*: se enciende el espectrómetro de masa, presionando - *OK* → *function* → *open inlet valve* -. Luego, se abre el programa *MYQUADERA* en el computador dispuesto para ejecutarlo, se selecciona el ítem de metanación, después se enciende el filamento y SEM, y se comienza a capturar las señales presionando el botón - *running* -.
- 5) *Pretratamiento de reducción*: Se fija un flujo de 50 mL/min de H₂ pasando por la celda y se verifica este valor con la ayuda del medidor de flujo (comprobación de ausencia de fugas). Si se detecta alguna fuga, se deben apretar las conexiones existentes en el sistema y volver a realizar el procedimiento. Paralelamente, se analizan las señales del espectrómetro de masa asociadas a N₂ (28) y O₂ (32), comparando su comportamiento entre bypass y paso a través de la Celda-FTIR, lo que da cuenta de posibles filtraciones de aire al sistema. Una vez asegurada la ausencia de fugas o filtraciones, se hace funcionar el sistema de refrigeración y se programa el controlador de temperatura para una velocidad de calentamiento (“rampa”) dependiendo del catalizador usado, con un *setpoint* de 350°C; una vez alcanzado los 350°C, se mantiene esta temperatura por una hora, para luego bajar la temperatura de reacción, cambiando el *setpoint* en el controlador.

- 6) *Toma del fondo o “background”*: Una vez alcanzada la temperatura deseada y con el fin de establecer una referencia para los ensayos realizados a la muestra de catalizador, se mantiene el flujo de 50 mL/min de H₂ y en el programa OMNIC se selecciona la opción *-recoger-* y posteriormente *-recoger fondo*. Se recogen fondos cada 10 minutos, hasta que sean idénticos, y se guarda el último fondo. Una vez que se guarda el fondo, en el programa OMNIC se selecciona este archivo como el fondo o “background” a través de las siguientes opciones: *-recoger - seleccionar experimento - usar fondo específico - examinar y seleccionar archivo - aceptar*.
- 7) *Ingreso de mezcla gaseosa*: Se fijan los flujos de CO, H₂, Ar y He requeridos para el experimento, y se procede a seleccionar la opción *-recoger - recoger muestra*. Una vez realizados todos los pasos anteriores, el espectro aparece en la ventana principal del programa OMNIC, por lo que sólo resta guardarlo. Manteniendo los flujos de CO, H₂ y He se toman muestras (espectros) cada 10 min aproximadamente, hasta que los espectros coincidan, lo que implica que se ha alcanzado un estado estacionario en la superficie del catalizador. Para comprobar este estado estacionario, también se observa en la ventana del programa MYQUADERA del espectrómetro de masa que se haya estabilizado la concentración de los gases a la salida. Luego, se guarda la información de los últimos 80 puntos tomados, para finalmente hacer un promedio de ellos y calcular los valores de CH₄, CO₂, H₂O requeridos.
- 8) *Cambio de concentraciones*: Una vez que se alcanza el estado estacionario para el primer conjunto de concentraciones de CO, H₂ y He, se procede a cambiar los flujos máxicos de CO, H₂ y He, para generar otra combinación de concentraciones (presiones parciales) de H₂, He y CO, y se repite el paso 6.

9) *Cambio de temperatura:* Una vez que se realizan todas las combinaciones de concentraciones de H₂, He y CO a temperatura constante, se cambia la temperatura. Se comienza a variar la temperatura (velocidad de calentamiento dependiendo del catalizador a usar) a través del controlador de temperatura. Cuando se alcanza la temperatura deseada, se repiten los pasos 7 a 8.

10) *Finalización de experimentos:* Una vez que se han realizado todos los experimentos diseñados para cada sección, se procede a fijar un flujo de 50 mL/min de H₂ y se comienza a bajar la temperatura hasta temperatura ambiente. Cuando se alcanza temperatura ambiente, se corta el flujo de agua del sistema de refrigeración, se apaga el controlador de temperatura y se desconecta el espectrómetro de masa. Finalmente, se corta el flujo de H₂ con la ayuda del controlador másico.



Capítulo 5: Resultados y discusión

5.1 Efecto del tamaño de nanopartícula de Co

5.1.1 Caracterización de catalizadores de cobalto

En la Tabla 5.1 se resumen los valores de diámetro de partícula de cobalto a través de las diferentes técnicas detalladas en la metodología para cada catalizador de cobalto estudiado. De acuerdo a esta tabla, se tienen 3 catalizadores con tamaño promedio de partículas significativamente diferentes, que permiten realizar el estudio del efecto del tamaño de partícula de cobalto sobre la actividad de metanación de CO. Desde ahora en adelante, en esta tesis, los catalizadores de cobalto serán nombrados como “Co-Xnm”, donde “X” es el valor promedio de los tamaños promedio de clúster de cobalto medido a través de las 3 diferentes técnicas experimentales (Quimisorción de H₂, TEM y XRD). Con respecto al cálculo de la actividad específica “TOF” (ecuación (2.2)), se utilizó el procedimiento detallado por Jones y Bartholomew [44]. Ellos establecen que si se tiene una nanopartícula de cobalto de cierto tamaño, se puede usar la siguiente relación para estimar la dispersión: $D=96.2/(d_p \text{ nm})$, en donde se asume que las partículas de cobalto son esféricas con una densidad de sitios de 14.6 átomos/nm².

Tabla 5.1: Tamaño medio de partículas de cobalto para los 3 catalizadores de Co/SiO₂ determinados a través de las técnicas XRD, TEM y quimisorción de H₂.

% de Cobalto	Denominación	D ^a (%)	Quimisorción de H ₂	TEM	XRD
			d(Co ⁰) _H (nm)	d(Co ⁰) _T (nm)	d(Co ⁰) _X (nm)
10%	Co-33nm	2.9	46	34.7	19.0
15%	Co-13nm	7.5	n.m	15.0	11.2
4.8%	Co-4nm	23.4	4.4	4.7	3.7

a: Metal dispersión n.m: No medida

5.1.2 Experimentos *operando-FTIR*

5.1.2.1 Modelado de la superficie de cobalto basado en mediciones *Operando-FTIR*

Cuando se desarrollaron mediciones FTIR de los catalizadores de cobalto en condiciones de reacción: $P_{CO} = 1-2$ kPa, $P_{H_2} = 10-25$ kPa, $250-330^\circ\text{C}$, se obtuvieron espectros de las especies adsorbidas y gaseosas, como el que se muestra en la Figura 5.1 (catalizador Co-33nm). En ella se observa el típico pico asociado al metano en fase gaseosa a 3016 cm^{-1} y la banda correspondiente a CO_2 gaseoso en la zona de $2400-2200\text{ cm}^{-1}$, cuyo valor de área no fue cuantificada debido a que está fuertemente influenciado por el CO_2 ambiental. La banda observada en la Figura 5.1 en la zona de 2000 cm^{-1} corresponde a CO adsorbido de forma lineal sobre Co metálico, de acuerdo a [37, 45]. En la Figura 5.1 no se observa el doblete típico del CO gas a $2065-2200\text{ cm}^{-1}$ debido a que este fue sustraído usando un espectro de CO gaseoso a las temperaturas de reacción, para así calcular de mejor forma el área bajo la señal de CO(ads). Para los experimentos de *operando-FTIR* de adsorción de CO desarrollados a la temperatura de 200°C la banda de CH_4 presentaba una señal muy baja, estableciendo que la actividad era baja y por lo tanto, el equilibrio de adsorción de CO no se encontraba afectado por la reacción de metanación.

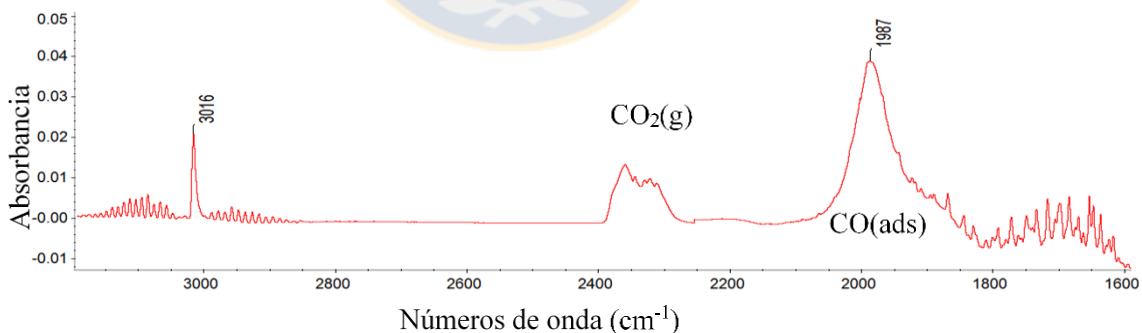


Figura 5.1: Espectro *in-situ* FTIR para el catalizador Co-4nm @ 1 kPa CO 10 kPa H_2 300°C . La señal del CO en fase gas fue sustraída.

La Figura 5.2-A muestra la evolución con la temperatura de la banda infrarroja de CO adsorbido (CO(ads)) para el catalizador Co-33nm al alimentar 2kPa CO-18kPa H₂. La presencia de hidrógeno en la alimentación responde a la necesidad de mantener una razón H₂/CO≈10 para evitar la reconstrucción superficial reportada por Couble y Bianchi [45], así las bandas de CO(ads) de la Figura 5.2-A corresponden a CO adsorbido de forma lineal en cobalto metálico “L_{Co}”, y no a CO lineal adsorbido en cobalto reconstruido superficialmente “L_{Co-C}”; además, estas condiciones de operación son consistentes con las presentes en las mediciones cinéticas. Al disminuir la temperatura desde 250°C a 150°C (Figura 5.2-A), se observa un aumento del área de la banda de CO(ads) junto con un movimiento a mayores longitudes de onda, ambos efectos atribuibles a una mayor cobertura de CO(ads) (adsorción de CO exotérmica y disminución de la actividad catalítica con la temperatura). Luego, al disminuir la temperatura desde 150°C a 100°C (Figura 5.2-A) el área bajo la banda IR de CO(ads) permanece constante; razón por la cual, esta área corresponde a la condición de saturación de los sitios que adsorben CO de forma lineal ($\theta_{CO} \approx 1$). Además, en la Figura 5.2-B se observa que el aumentar la presión parcial de hidrógeno (espectros c al e) no existe una disminución notable del área de la banda de L_{Co}. Por otro lado, en la misma Figura 5.2-B se observa que al eliminar el H₂ de la alimentación y mantener la presión parcial de CO constante (2 kPa) a 150°C, el área de la banda de CO(ads) es prácticamente la misma que cuando se alimentaba 2kPa de CO junto a 18 kPa H₂, sólo observándose un desplazamiento de la banda desde 2041 cm⁻¹ hacia 2067 cm⁻¹ atribuible a una transformación desde L_{Co} a L_{Co-C} (hecho reportado por Couble y Bianchi [45, 46]). Estas dos evidencias indican que la cobertura de CO no es afectada por cambios importantes de la P_{H2}, lo que permiten inferir que el H* no debe ser considerado una de las especies más abundantes en superficie (MASI), y que el área bajo la banda de CO(ads) del espectro (a) de la Figura 5.2-A corresponde a la cobertura total ($\theta_{CO} = 1$). Esto, además, porque no se observa la presencia de CO(ads) tipo puente a ninguna de las temperaturas trabajadas, tal y como reportó Couble y Bianchi [45, 46]; en consecuencia, la banda de CO(ads) observada corresponde a “L_{Co}”, siempre que se mantengan los 18 kPa H₂ en la alimentación.

Similar comportamiento de saturación de la superficie de cobalto metálico fue observado para el catalizador Co-4nm, pero en este caso fue necesario alimentar 3kPa CO y 18kPa H₂ para que la superficie se saturara al bajar desde 150°C a 120°C (Figura 5.3). Al comparar los espectros de Co-33nm y Co-4nm a la condición de saturación, se encontró que existe sólo una pequeña diferencia en cuanto a una mayor presencia de un hombro a alta frecuencia (ca. 2060 cm⁻¹) en el catalizador Co-4nm. La asignación de la banda IR de 2060 cm⁻¹ es controversial en la literatura y se ha propuesto que podría estar relacionado con una reconstrucción superficial (efecto del C en la adsorción de CO) [45, 47], una estructura parcialmente hidrogenada Co(H)-CO [48], CO adsorbido en sitios Co^{δ+}[16] o CO adsorbido en átomos de cobalto menos coordinados [47, 49].

Con las condiciones de saturación de cada catalizador se aplicó el procedimiento “Adsorption equilibrium infrared spectroscopy” (AIER) [46, 50-52], para estimar la cobertura experimental de la especie de CO lineal adsorbida sobre cobalto metálico a una condición de temperatura y presión parcial de CO (ecuación 5.1).

$$\theta_{CO}(T, p_{CO}) = \frac{A(T, P_{CO})}{A_M} \quad (5.1)$$

Donde $A(T, P_{CO})$ corresponde al área bajo la banda infrarroja característica de la especie de CO en modo de absorbancia a temperatura y presión parcial de CO específicas. A_M es el área bajo la banda infrarroja de la especie de CO en modo de absorbancia cuando los sitios se encuentran saturados (cobertura total). Así, usando la ecuación (5.1) se puede calcular la cobertura de CO adsorbido a diferentes condiciones de presiones parciales de CO y temperatura.

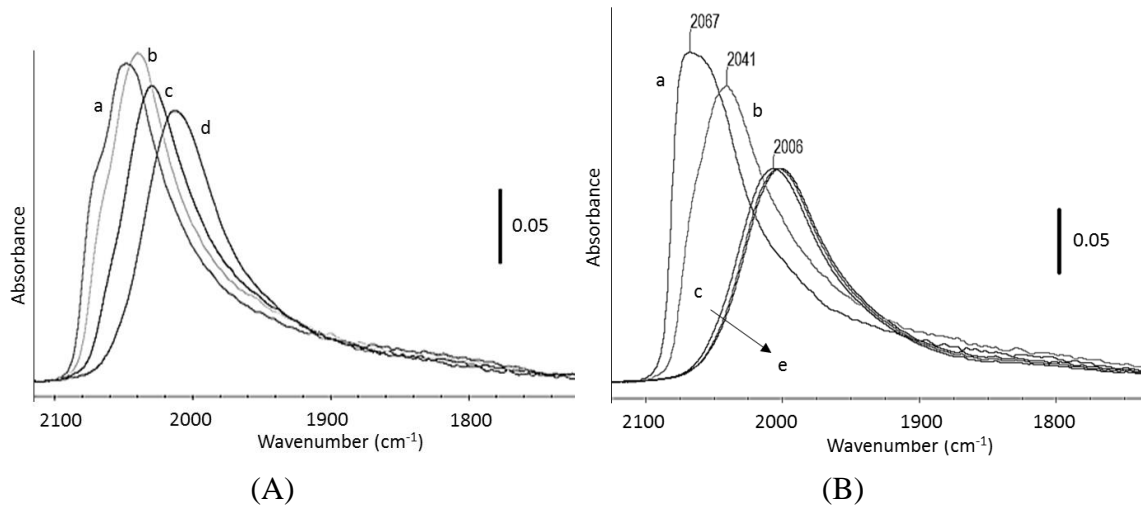


Figura 5.2: (A): Efecto de la temperatura (a) 100°C, (b) 150°C, (c) 200°C, (d) 250°C sobre la banda infrarroja de CO adsorbido en Co-33nm ante una alimentación de 2kPa CO-18kPa H₂. (B): Efecto del H₂ sobre la adsorción de CO: (a) 2kPa CO, 150°C; (b) 2kPa CO-18kPa H₂, 150°C, (c): 1kPa CO-18kPaH₂, 250°C, (d): 1kPa CO-25kPa H₂, 250°C, (e): 1kPa CO-30kPa H₂, 250°C

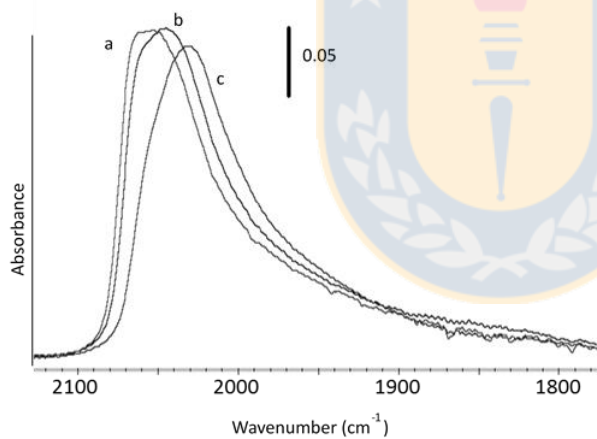


Figura 5.3: Efecto de la temperatura (a) 120°C, (b) 150°C, (c) 200°C sobre la banda infrarroja de CO adsorbido en Co-4nm ante una alimentación de 3kPa CO-18kPa H₂.

5.1.2.2 Isotermas de adsorción tipo Langmuir y tipo Temkin

Usando la ecuación (5.1) se determinó experimentalmente la cobertura de CO adsorbido lineal θ_{CO} , para distintas presiones parciales de CO a las temperaturas de 150 y 200°C. Los valores de θ_{CO} obtenidos se muestran en la Figura 5.4 A y B para el catalizador Co-33nm y Co-4 nm, respectivamente. Se mantuvo una presión parcial de 18 kPa de H₂ para evitar la reconstrucción superficial reportada por Couble y Bianchi [45] y así asegurar

que la especie adsorbida sea CO tipo lineal adsorbido en Co metálico, además de tener condiciones similares a las utilizadas en las mediciones cinéticas en RLF. La conversión de CO medida a través del espectrómetro de masas fue menor o igual al 4% (200°C), existiendo mediciones con conversiones casi cero. Lo anterior garantizó que a una temperatura menor o igual a 200°C, la reacción no afectó el equilibrio de adsorción de CO [46].

Se ajustaron las coberturas de CO experimentales a un modelo de adsorción de tipo Langmuir:

$$\theta_{CO} = \frac{K P_{CO}}{1 + K P_{CO}} \quad (5.2)$$

En la Figura 5.4 A y B se observa que el modelo Langmuir ajusta correctamente las coberturas de CO medidas a 150°C, pero no las de 200°C. Obteniéndose un coeficiente de determinación corregido $R^2 = 0.75$ y 0.57 , para Co-4nm y Co-33nm, respectivamente. Además, considerando las dos constantes de adsorción de CO (K) que entrega el modelo de Langmuir ajustado a 150 y 200°C, se utilizó la ecuación de Van't Hoff, obteniéndose un calor de adsorción de CO de 54 y 27 kJ/mol para el catalizador Co-33nm y Co-4nm, respectivamente. Estos valores se encuentran lejos de los medidos experimentalmente a través de: métodos de microcalorimetría [53-55]; desorción a temperatura programada [47]; y de los obtenidos de cálculos teóricos [19, 56-58], que establecen un intervalo de 75 a 181 kJ/mol. De esta forma, ante la imposibilidad del modelo de Langmuir de ajustar adecuadamente las mediciones experimentales y considerando los bajos calores de adsorción estimados mediante este modelo, se considera que la superficie de Co no se comporta como langmuiriana y se propone la aplicación del modelo de Temkin generalizado, que permite capturar la no idealidad de la superficie metálica [59].

El formalismo matemático del modelo de Temkin para la adsorción de un gas en una superficie heterogénea puede ser fácilmente desarrollado de acuerdo a un enfoque integral, donde se considera que los N sitios de una superficie están constituidos de m grupos de sitios distintos, donde N_i es el número de sitios que conforma cada grupo i, es

decir, $N = \sum_{i=1}^m N_i$. En cada grupo, los N_i sitios tienen las mismas propiedades de adsorción (mismo calor de adsorción: Q). De esta forma, se puede usar el modelo Langmuir de adsorción para cada grupo i , para definir una cobertura local θ_i que corresponde a la cantidad de especies adsorbidas en cada grupo i . Así, la cantidad total de especies adsorbidas en los N sitios totales, que corresponde a la cobertura de CO en la superficie está dada por:

$$\theta_{total} = \frac{\sum_{i=1}^m \theta_i N_i}{N} = \sum_{i=1}^m \frac{N_i}{N} \frac{K_i(Q_i) P_{CO}}{1 + K_i(Q_i) P_{CO}} \quad (5.3)$$

Donde K_i es la constante de adsorción de CO en el grupo de sitios “ i ” con un calor de adsorción Q_i . Si se considera una distribución continua de los sitios N , entonces $N_i = dN$ y la suma se transforma en la siguiente integral:

$$\theta_{total} = \int \frac{K(Q) P_{CO}}{1 + K(Q) P_{CO}} \frac{dN}{N} \quad (5.4)$$

Para el caso del modelo de Temkin [59] se considera una distribución de sitios en función del calor de adsorción de las especies adsorbidas de la siguiente forma:

$$\frac{dN}{N} = \frac{dQ}{\Delta Q} \quad (5.5)$$

$$\text{Con } \Delta Q = Q_0 - Q_1 \text{ y } \int_{Q_1}^{Q_0} \frac{dQ}{\Delta Q} = 1$$

Donde Q_0 y Q_1 corresponden a los calores de adsorción a baja y alta cobertura, respectivamente ($Q_0 > Q_1$). Esta distribución implica que el calor de adsorción varía linealmente con la cobertura [59], es decir, $Q = Q_0 - \Delta Q \theta$.

Para la estimación de los calores de adsorción con el modelo de Temkin generalizado, se consideró que la constante de adsorción (K en unidades de Pa^{-1}) está determinada por la termodinámica estadística asumiendo especies adsorbidas localizadas [46, 50-52] :

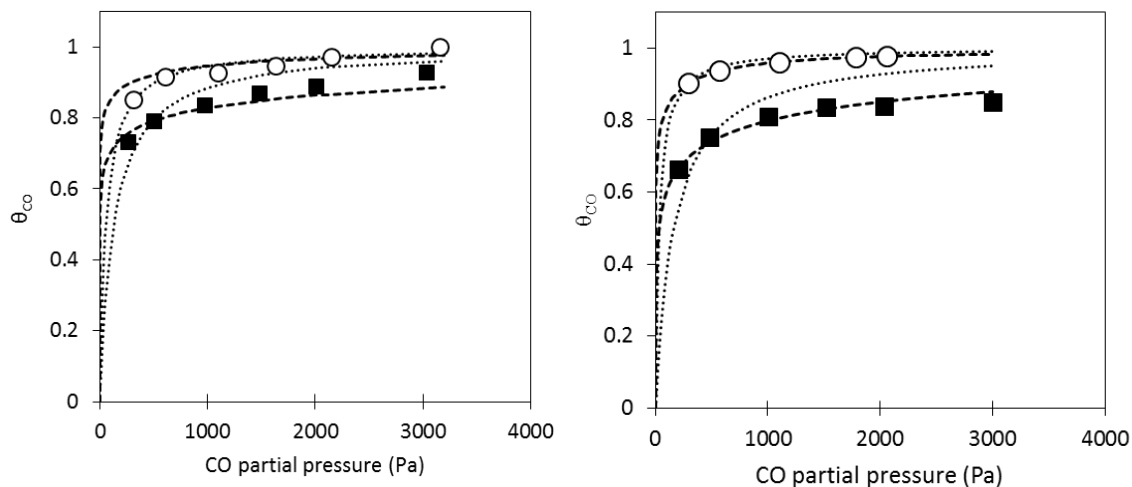
$$K(\theta) = \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2}} \frac{1}{(kT)^{5/2}} \exp\left(\frac{Q(\theta)}{RT}\right) \quad (5.6)$$

Donde h y k son las constantes de Planck y Boltzmann, R es la constante de gases ideales, T la temperatura absoluta de adsorción, m es la masa de la molécula (kg) que está siendo adsorbida, y $Q(\theta)$ el calor de adsorción a la cobertura θ .

De esta manera al integrar la ecuación (5.4) sustituida por la ecuación (5.5) y realizando un cambio de variable con la ayuda de la ecuación (5.6), se obtiene la ecuación generalizada del modelo de Temkin para la cobertura de CO:

$$\theta_{CO} = \frac{RT}{\Delta E} \ln \left(\frac{1 + K(Q_0)P_{CO}}{1 + K(Q_1)P_{CO}} \right) \quad (5.7)$$

Dado los dos calores de adsorción: a baja y alta cobertura, denotados Q_0 y Q_1 , respectivamente, es posible utilizar las ecuaciones (5.6) y (5.7) para ajustar la cobertura de CO adsorbido, θ_{CO} , medida experimentalmente sobre los catalizadores de Co-4 nm y Co-33nm en función de la presión parcial de CO en la mezcla reactiva (Figura 5.4 A y B). El modelo de adsorción de Temkin generalizado, a través del método de mínimos cuadrados, ajustó de mejor forma ($R^2=0.86$ y 0.96 para Co-4nm y Co-33nm, respectivamente) los valores experimentales de θ_{CO} tanto a 150 como 200°C comparado con el modelo de Langmuir. Del ajuste del modelo de adsorción de Temkin generalizado se obtuvieron los calores de adsorción a baja y alta cobertura detallados en la Tabla 5.2.



(A)

(B)

Figura 5.4: Coberturas experimentales de CO adsorbido a (○) 150 °C y (■) 200°C, para: (A): Catalizador Co-4nm (B): Catalizador Co-33nm. (.....): Modelo de adsorción tipo Langmuir, (- - -): Modelo de adsorción Temkin generalizado. En todas las condiciones se mantiene una presión parcial de H₂ de 18kPa.

5.1.2.3 Efecto del tamaño de clúster de Co sobre el calor de adsorción de CO

De la Figura 5.4 se observa que el modelo de Temkin generalizado, comparado con el modelo de Langmuir, ajusta de mejor forma las coberturas experimentales de CO adsorbido, indicando que la superficie de cobalto no tiene un comportamiento ideal (Langmuir), por la existencia de heterogeneidad superficial y/o efecto de la cobertura de CO en la adsorción de CO; esto es consistente con lo reportado recientemente para catalizadores de Ru [60] y Pt [50] en condiciones experimentales similares.

El ajuste del modelo de Temkin generalizado entregó calores de adsorción de CO (Tabla 5.2.) que se encuentran en el rango reportado en la literatura [19, 47, 53-58].

Tabla 5.2: Calores de adsorción de CO en nanopartículas de Co a baja (Q_0) y alta (Q_1) cobertura calculados a partir del modelo Temkin

Catalizador	Q_0 (kJ/mol)	Q_1 (kJ/mol)
Co-4nm	144	72
Co-33nm	120	75

Se observa que el calor de adsorción a alta cobertura es prácticamente constante para tamaños de partícula significativamente diferentes, en cambio, el calor de adsorción a baja cobertura aumenta al disminuir el tamaño de clúster de cobalto. Este comportamiento es atribuible a que mientras más pequeñas sean las partículas de cobalto (< 10 nm) existe una mayor proporción de átomos superficiales menos coordinados (bordes y esquinas) [61], y como se reporta en la literatura [54, 55, 62, 63] los átomos superficiales de cobalto menos coordinados presentan calores de adsorción de CO más altos. Específicamente, Papp et al. [53] midieron un calor isostérico de adsorción de CO sobre Co (0001) de 128 kJ/mol, y demostraron que este calor disminuye con la cobertura hasta 96 kJ/mol. En otros dos estudios con estructuras de cobalto con átomos menos coordinados, Papp et al. demostraron que para Co(10 $\bar{1}$ 0) [54] el calor isostérico disminuyó de 145 kJ/mol a 120 kJ/mol con la cobertura de CO y para Co(11 $\bar{2}$ 0) [55] este calor fue de 145 kJ/mol e independiente de la cobertura. Estos valores de calores de adsorción de CO concuerdan con los obtenidos en este trabajo a través del ajuste tipo Temkin generalizado para Co-4nm y Co-33nm, ya que de acuerdo a van Hardeveld y Hartog [61], mientras más pequeñas sean las partículas de cobalto, mayor es la fracción de átomos de cobalto menos coordinados en la superficie. La razón de un enlace de CO más fuerte por parte de los átomos superficiales con un bajo número de coordinación puede deberse a una mayor adaptación de los átomos de valencia. Esta adaptación genera que el “d-band center” se desplace hacia arriba, y por lo tanto, se genere una unión más fuerte de adsorbatos como CO y átomos de C y O disociados en la superficie.[17]

5.1.3 Mediciones cinéticas en Reactor de Lecho Fijo para catalizadores de Co/SiO₂.

5.1.3.1 Desactivación de catalizadores de cobalto en el reactor de lecho fijo

A modo de ejemplo se presenta el comportamiento del catalizador Co-13nm en el reactor de lecho fijo ante una condición isoterma de 300°C, se observan selectividades a CH₄ entre 66-87%, lo que asegura las condiciones de metanación y en ausencia de limitaciones de transporte (ver anexo A). En la Figura 5.5 se evidencia que el catalizador de Co-13nm se desactiva en condiciones experimentales, ya que al repetir la condición inicial (1kPa CO-18kPa H₂) transcurridas 21 h, se tiene una disminución de la TOF de consumo de CO superior al 50% de la actividad inicial. Con el propósito de tener datos cinéticos útiles para la modelación cinética, se corrigió la desactivación realizando experimentos de larga duración a una sola condición de temperatura y de presiones parciales de reactivos, en donde se obtuvo un decaimiento exponencial de la actividad, donde fue calculada la constante de desactivación (K_d) a través de la regresión del modelo con los datos experimentales; utilizando este modelo se corrigió la desactivación como se detalla en el Anexo B. Los catalizadores Co-33nm y Co-4 nm también presentaron cierto grado de desactivación, el cual fue corregido con el mismo método. Los valores de las constantes de desactivación (K) se muestran en la Tabla 5.3, en general se tiene que la constante de desactivación (K_d) aumenta con la temperatura, estudios que se desarrollan actualmente en el laboratorio CarboCat sobre catalizadores de Co y Ni a similares concentración de reactantes, muestran que esta desactivación observada a 300°C prácticamente desaparece a temperaturas menores a 270°C. Por razones de tiempo, no hemos podido abordar este punto con más detalles en esta tesis.

Los valores de TOF de consumo de CO para los catalizadores de cobalto que se presentan en las secciones siguientes corresponden a los corregidos por la desactivación.

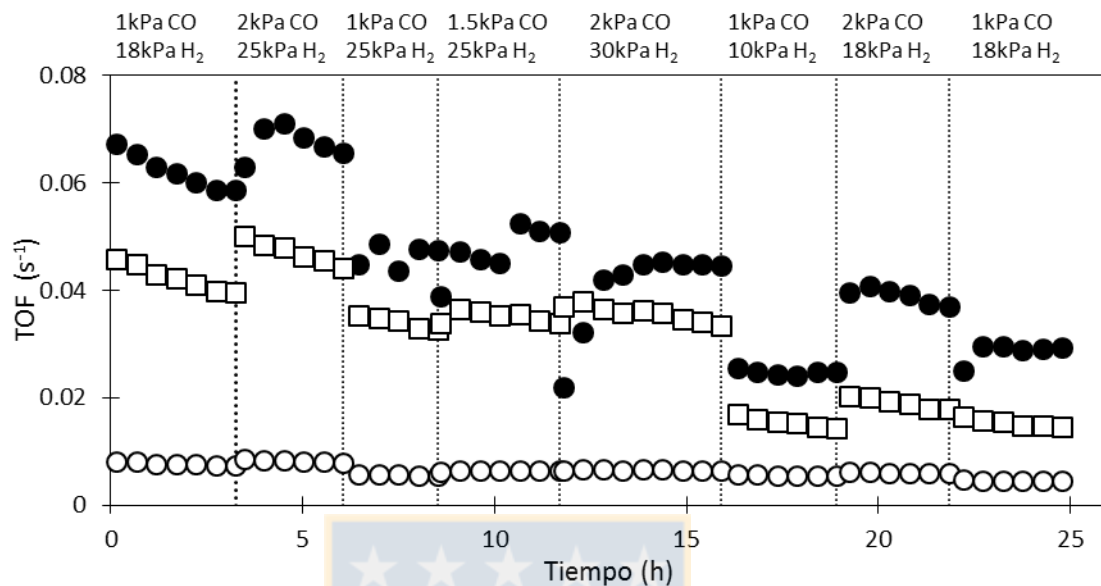


Figura 5.5: TOF de: consumo de CO (●), formación de CH₄ (□) y formación de CO₂ (○) en función del tiempo para Co-13nm en condición isothermal (300°C) y distintas presiones parciales de reactivos

Tabla 5.3: Constantes de decaimiento exponencial utilizadas para corregir la desactivación de los distintos catalizadores de cobalto.

Temperatura (°C)	Constante de decaimiento exponencial K_d (h^{-1})		
	Co-4nm	Co-13 nm	Co-33nm
250	1.77E-03	2.94E-02	3.37E-03
280	1.08E-02	3.38E-02	1.62E-02
300	9.28E-03	3.12E-02	2.92E-02

5.1.3.2 Efecto del tamaño de nanopartícula de Co en la actividad catalítica para la metanación de CO

El efecto del tamaño de partícula de cobalto sobre la actividad catalítica de consumo de CO en condiciones de metanación se resume en la Figura 5.6 para la condición de $P_{total}=1\text{atm}$ y 280°C . Se observa que la tendencia es similar a la reportada por varios autores tanto en condiciones de metanación [17, 64] como de síntesis de Fischer-Tropsch [16, 18, 64-66]; en donde existe una cierta estabilidad de la actividad específica (referida como TOF) para catalizadores con diámetro de partícula mayores a 10 nm, pero una fuerte disminución de la TOF al disminuir el diámetro de partícula bajo 10 nm, pero una fuerte disminución de la TOF al disminuir el diámetro de partícula bajo 10 nm como es el caso del catalizador Co-4nm de este trabajo. La misma tendencia se observó para las otras condiciones de temperatura (250°C y 300°C). (Anexo C)

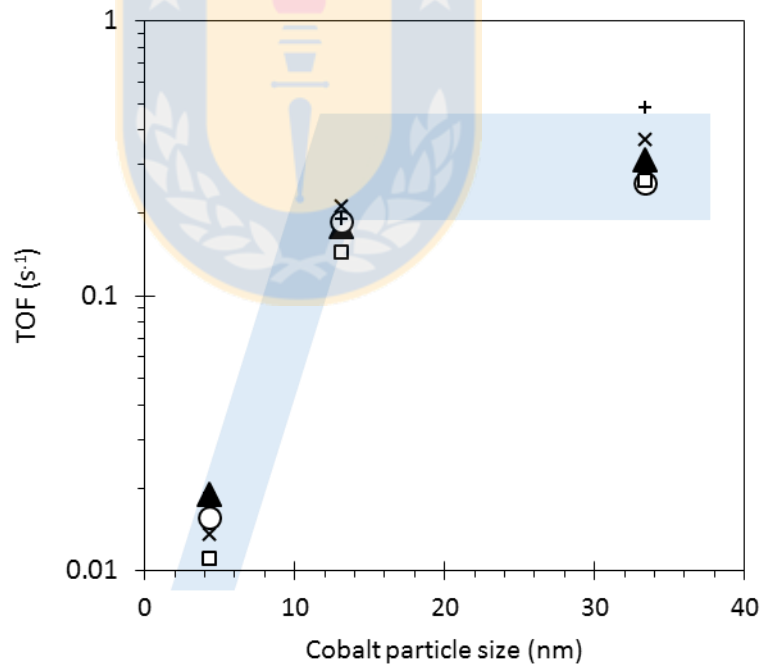


Figura 5.6: Relación entre el tamaño de nanopartícula de cobalto y TOF de consumo de CO a 280°C : (□): 1kPa CO-10kPa H₂, (○): 1kPa CO-18kPa H₂, (▲): 1kPa CO-25kPa H₂, (X): 2kPa CO-18kPa H₂, (+): 2kPa CO-25kPa H₂.

5.1.4 Mecanismo de reacción y modelo cinético para la metanación de CO en catalizadores de cobalto

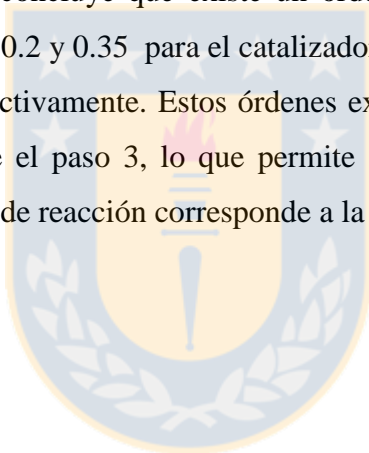
Los estudios experimentales y cálculos DFT más rigurosos concluyen que para la hidrogenación de CO en catalizadores de cobalto, el mecanismo de reacción más favorable es la disociación de CO asistida por hidrógeno y no la disociación directa [19, 67-70]. De esta forma el consumo de CO estaría determinado por la serie de pasos elementales que se muestran a continuación:

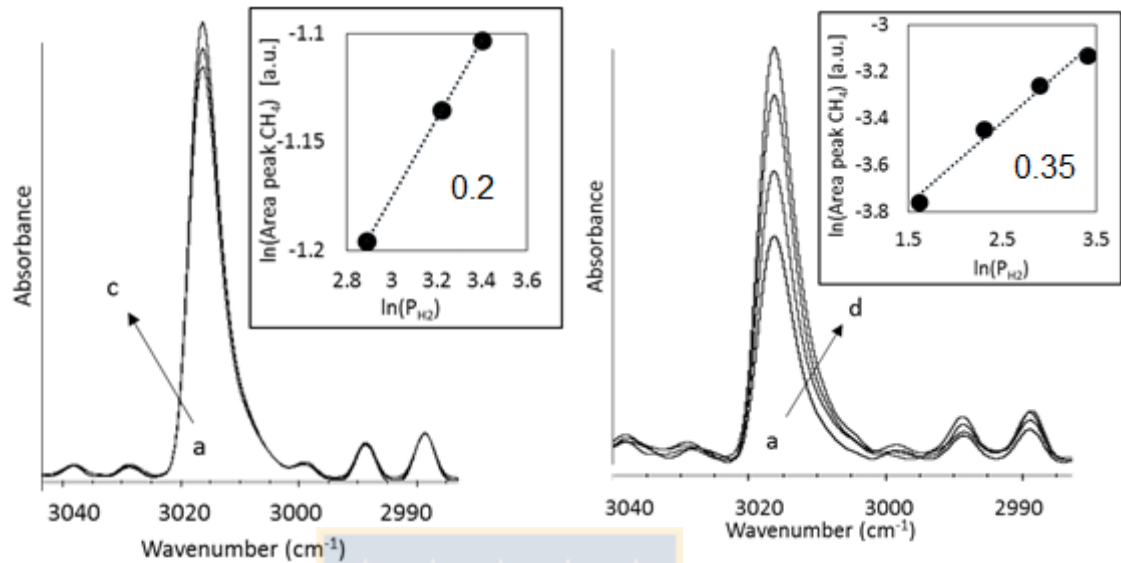
1. $\text{CO}_{(g)} + * \rightleftharpoons \text{CO}^*$
2. $\text{H}_{2(g)} + 2* \rightleftharpoons 2\text{H}^*$
3. $\text{CO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{HCO}^* + *$
4. $\text{HCO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{HCOH}^* + *$
5. $\text{HCOH}^* + * \rightarrow \text{CH}^* + \text{OH}^*$
6. $\text{CH}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_2^* + *$
7. $\text{CH}_2^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_3^* + *$
8. $\text{CH}_3^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_{4(g)} + 2*$
9. $\text{OH}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)} + 2*$
10. $\text{CO}^* + \text{HCO}^* \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{CH}^*$

Con respecto a si la primera adición (paso 3) o segunda adición de H^* (paso 4) es el paso cinéticamente relevante de la reacción, Ojeda et al. [19] obtuvieron a través de cálculos DFT en superficies de $\text{Co}(0001)$ con cobertura de CO 0.5ML, que la barrera energética del paso 3 (138 kJ/mol) era superior a la del paso 4 (90 kJ/mol), lo que implicaría que el paso 3 sería el paso cinéticamente relevante. Sin embargo, las mediciones de velocidad en condiciones de FTS realizadas por Ojeda et al. [19] establecían un orden aparente con respecto a la presión parcial de hidrógeno? de ≈ 1 , por lo que los autores establecieron que el paso 3 estaría probablemente equilibrado, basándose en que calcularon que la reacción del paso 3 era endotérmica, y por lo tanto, el paso cinéticamente relevante en este caso sería el paso 4. Por otro lado, Liu et al. [71] a través de cálculos DFT en $\text{Co}(0001)$, $\text{Co}(10\bar{1}2)$ y $\text{Co}(11\bar{2}0)$, establecieron que para la

metanación de CO el paso cinéticamente relevante corresponde al paso 3 (estudiado como la descomposición de HCO^*), sin importar la superficie considerada, ya que la hidrogenación de las especies siguientes presentan barreras energéticas menores. Lo anterior, implica un orden de 0.5 de la velocidad con respecto a la P_{H_2} .

La Figura 5.7 A y B muestra el efecto de la presión parcial de hidrógeno, manteniendo una presión parcial de CO constante, sobre la banda infrarroja de $\text{CH}_4(\text{g})$ para Co-33nm y Co-4nm, respectivamente. Tanto en la Figura 5.7 A como B se mantuvo un flujo total de alimentación constante, para que de esta forma el área de la banda de $\text{CH}_4(\text{g})$ sea proporcional al flujo molar de metano (actividad catalítica). Del recuadro de la Figura 5.7 A y B se concluye que existe un orden aparente del hidrógeno para la generación de metano de 0.2 y 0.35 para el catalizador Co-33 nm (Figura 5.7-A) y Co-4 nm (Figura 5.7-B), respectivamente. Estos órdenes experimentales son más cercanos al valor de 0.5 que predice el paso 3, lo que permite sugerir que el paso cinéticamente relevante del mecanismo de reacción corresponde a la primera adición de H^* (paso 3).





(A)

(B)

Figura 5.7: Efecto de la presión parcial de H₂ sobre la banda infrarroja de CH₄(g) para un flujo de alimentación de 50 mL/min constante. (A) Catalizador Co-33nm a 250°C 1kPa CO (a):18 kPa H₂; (b):25 kPa H₂; (c):30 kPa H₂. (B): Catalizador Co-4nm a 200°C 0.25kPa CO (a):5 kPa H₂; (b):10 kPa H₂; (c):18 kPa H₂; (d):30 kPa H₂

Así se tiene que:

$$TOF_{CO} = k_r \theta_{CO} \theta_H \quad (5.8)$$

Donde k_r es la constante cinética (s^{-1}) del paso elemental 3; θ_H y θ_{CO} son las coberturas de hidrógeno disociado (H^*) y CO molecular (CO^*) adsorbidos, respectivamente. Si la superficie de los catalizadores fuera totalmente homogénea, de acuerdo a Langmuir-Hinshelwood se podrían reemplazar las coberturas por la siguiente expresión:

$$TOF_{CO} = k_r \theta_{CO} \theta_H = k_r \frac{K_{CO} P_{CO} K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5}}{(1 + K_{CO} P_{CO})^2} \quad (5.9)$$

Donde se considera que el balance de sitios está dominado por CO(ads) y sitios vacíos, en concordancia con la Figura 5.2-B, donde se demuestra que para las condiciones

experimentales utilizadas, no se observa un efecto significativo de la presión parcial de hidrógeno sobre la cobertura de CO(ads).

Se utilizó la ecuación (5.9) que corresponde al modelo cinético tipo Langmuir de la reacción de consumo de CO, para ajustar las mediciones cinéticas a través del método de mínimos cuadrados, utilizando dos parámetros: K_{CO} y $\beta = k_r K_{CO} K_{H_2}^{0.5}$ para cada una de las temperaturas (250, 280 y 300°C). De esta manera se obtienen 3 valores de β y 3 valores de K_{CO} , con los cuales es posible examinar su dependencia con el inverso de la temperatura a través de un gráfico como el de la Figura 5.8 A y B. Para el caso del catalizador Co-33nm, el ajuste entrega un valor de $K_{CO} < 0$ a la temperatura de 300°C, lo que no tiene sentido físico y por ende se descarta junto con el respectivo valor de β a esa temperatura, así para este catalizador, en la Figura 5.8A y B sólo aparecen las constantes calculadas a 250 y 280°C. De la Figura 5.8-A, utilizando la ecuación de Van't Hoff, se calculó un calor de adsorción (Q_{CO}) asociado a las constantes $K_{CO}(T)$, y de la Figura 5.8-B, de acuerdo a la ecuación de Arrhenius, se calculó una “energía de activación aparente” (E_β) asociada al parámetro $\beta(T)$. Los valores de Q_{CO} y E_β para cada uno de los tres catalizadores se detallan en la Tabla 5.4. Se observa que los calores de adsorción Q_{CO} estimados para los tres catalizadores (12-88 kJ/mol), son significativamente menores al rango reportado en la literatura de 75 a 181 kJ/mol [19, 56-58], además, no se observa la tendencia de mayores calores de adsorción de CO para tamaños de partícula de cobalto más pequeños que establece tanto la literatura [54, 55, 62, 63] como los valores calculados en la sección 5.1.2.3.

Con respecto a la energía aparente asociada al parámetro β , $E_\beta = E_{act} - Q_{CO} - 0.5Q_{H_2}$, es difícil analizar sus valores para cada catalizador considerando que E_β depende de Q_{CO} y como se deduce del párrafo anterior, los valores de Q_{CO} obtenidos por el modelo cinético tipo Langmuir parecen erróneos.

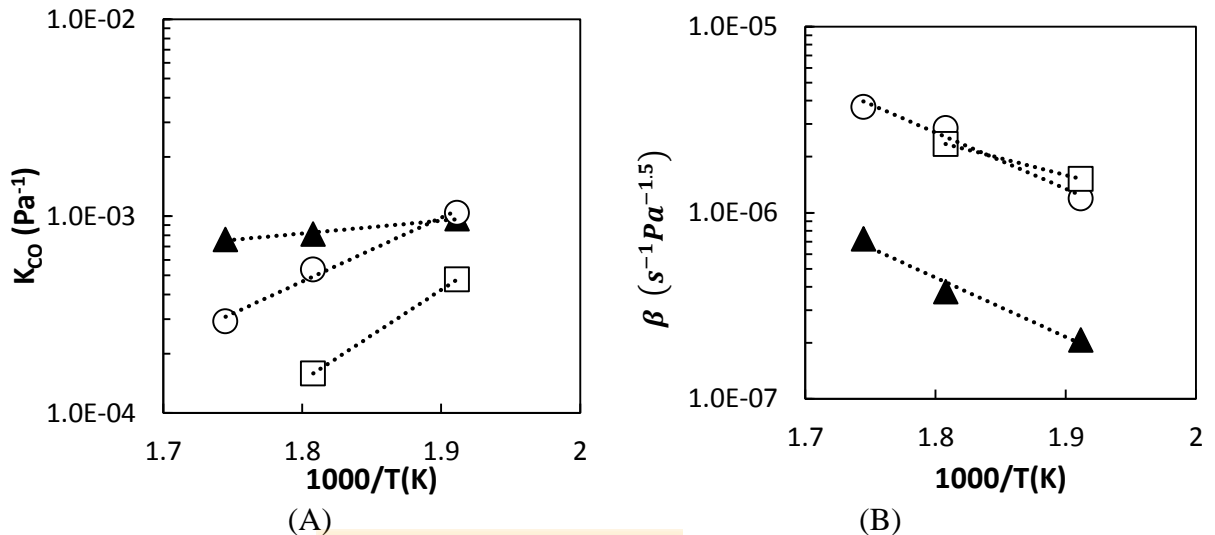


Figura 5.8: Dependencia con el inverso de la temperatura de los parámetros K_{CO} para el ajuste Langmuir (ecuación (5.9)) de la actividad catalítica de Co-4nm (▲), Co-13 nm (○), Co-33 nm (□). (B): Dependencia con el inverso de la temperatura de los parámetros β para el ajuste Langmuir (ecuación (5.9)) de la actividad catalítica de Co-4nm (▲), Co-13 nm (○), Co-33 nm (□)

Tabla 5.4 Calores de adsorción de CO (Q_{CO}) y energía de activación aparente (E_{β}) obtenidos del ajuste cinético al modelo de reacción tipo Langmuir

Parámetro	Co-4nm	Co-13nm	Co-33nm
E_{β} [kJ·mol ⁻¹]	61	58	35
Q_{CO} [kJ·mol ⁻¹]	12	62	88

Los resultados hasta aquí discutidos, incluyendo la sección 5.1.2 sugieren que la superficie metálica de los catalizadores de cobalto presenta una variación en los calores de adsorción de CO, por lo que se decidió considerar esta heterogeneidad de la superficie en el modelo cinético, a través de la ecuación 5.10.

$$TOF_{CO} = k_r \int \frac{K_{CO}(Q_{CO})P_{CO} K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5}}{(1 + K_{CO}(Q_{CO})P_{CO})^2} \frac{dN}{N} \quad (5.10)$$

Para el caso de la adsorción de H₂, la Figura 5.2-B indica que para las condiciones experimentales utilizadas en la medición de actividad catalítica, el aumento de la presión de hidrógeno dentro del rango estudiado no provoca una variación significativa de la

cobertura de CO. Por lo tanto, si se considera que los sitios vacíos permanecen constantes, se puede establecer que H* no es una de las especies más abundantes en superficie. De acuerdo a lo anterior, es posible establecer que el calor de adsorción de H₂ es constante e independiente de la cobertura (adsorción tipo Langmuir) De esta manera, se establece que K_{H_2} no depende de $\frac{dN}{N}$. Además, esta suposición basada en evidencias experimentales permite simplificar el tratamiento matemático del modelo cinético que se propone a continuación.

Así, si se considera que la heterogeneidad de la superficie está dominada por los cambios asociados a la adsorción de CO, se puede usar la siguiente ecuación:

$$\frac{dN}{N} = \frac{dQ_{CO}}{\Delta Q_{CO}} \quad (5.11)$$

Reemplazándola en la ecuación (5.10):

$$TOF_{CO} = k_r K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} \int_{Q_{CO}(1)}^{Q_{CO}(0)} \frac{K_{CO}(Q_{CO}) P_{CO}}{(1 + K_{CO}(Q_{CO}) P_{CO})^2} \frac{dQ_{CO}}{\Delta Q_{CO}} \quad (5.12)$$

Realizando un cambio de variable y considerando la ecuación (5.6), se obtiene el modelo cinético denominado en esta tesis como “**Temkin-Langmuir**” (ecuación (5.13) y (5.14)), propuesto para modelar la cinética de consumo de CO en condiciones de metanación en estado estacionario, a partir de un mecanismo de disociación de CO asistida por hidrógeno, donde la primera adición de H* a CO* es el paso cinéticamente relevante:

$$TOF_{CO} = \frac{k_r K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} (RT)}{\Delta Q_{CO}} \frac{(P_{CO}(K_{CO}^0 - K_{CO}^1))}{(1 + K_{CO}^0 P_{CO})(1 + K_{CO}^1 P_{CO})} \quad (5.13)$$

Que al utilizar la ecuación (5.6) se tiene:

$$TOF_{CO} = \frac{\alpha P_{H_2}^{0.5} (RT)}{Q(0) - Q(1)} \frac{\frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2}} \frac{1}{(kT)^{5/2}} \left(P_{CO} \left(\exp\left(\frac{Q(0)}{RT}\right) - \exp\left(\frac{Q(1)}{RT}\right) \right) \right)}{\left(1 + \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2}} \frac{1}{(kT)^{5/2}} \exp\left(\frac{Q(0)}{RT}\right) P_{CO} \right) \left(1 + \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2}} \frac{1}{(kT)^{5/2}} \exp\left(\frac{Q(1)}{RT}\right) \right)} \quad (5.14)$$

Donde h y k son las constantes de Planck y Boltzmann; R es la constante de gases ideales; T la temperatura absoluta, m es la masa de la molécula de CO; Q(0) y Q(1) son

los calores de adsorción de CO a baja y alta cobertura, respectivamente; $\alpha = k_r K_{H_2}^{0.5}$ es un parámetro dependiente de la temperatura que contiene la constante de velocidad del paso cinéticamente relevante y la constante de adsorción de hidrógeno.

Para ajustar las mediciones de consumo de CO de todas las condiciones de reacción evaluadas, el modelo determinado por la ecuación (5.14)(5.13) requiere calcular 5 parámetros a través del método de mínimos cuadrados. Estos 5 parámetros son: $\alpha(250^\circ\text{C})$; $\alpha(280^\circ\text{C})$; $\alpha(300^\circ\text{C})$; $Q(0)$; y $Q(1)$.

Así, los datos cinéticos medidos en el reactor de lecho fijo para todas las condiciones de reacción (250, 280 y 300°C, 1-2 kPa CO y 10-30 kPa H₂) se ajustaron con la ecuación (5.14) para cada catalizador de cobalto, usando el método de los mínimos cuadrados. Los valores de los parámetros obtenidos de la regresión se detallan en la Tabla 5.5. Tanto de la Figura 5.9-A como del coeficiente de determinación ajustado (R^2) detallado en la Tabla 5.5, se concluye que el modelo ajusta satisfactoriamente las mediciones experimentales. Además, en la Figura 5.9-B se aprecia una excelente linealidad para el parámetro cinético α en un gráfico tipo Arrhenius, lo que resulta en los valores de energía activación aparente (E_{app}) y cambio entrópico aparente (ΔS_{app}) que se detallan en la Tabla 5.5, obtenidos de acuerdo a la ecuación de Eyring–Polanyi.

También, se ajustaron los datos de las mediciones cinéticas a un mecanismo de reacción que considera la segunda adición de H* (paso 4), i.e. la hidrogenación de HCO*, como el paso cinéticamente relevante (Anexo D), obteniéndose R^2 menores (0.92 para Co-4nm, 0.88 para Co-13 nm, 0.80 para Co-33nm) comparados al modelo que asume la primera adición de H* (paso 3) como el RDS (ecuación (5.14)). Incluso, para el caso de Co-33nm se obtiene que $Q_{Co(0)}=Q_{Co(1)}=93$ kJ/mol, lo que resulta inconsistente con lo medido a través de los experimentos FTIR (sección 5.1.2.1), que establece que $Q_{Co(0)}>Q_{Co(1)}$ tanto para Co-4nm como para Co-33nm.

Tabla 5.5: Parámetros de ajuste de la TOF de consumo de CO con la ecuación (5.14)(5.13) para todas las condiciones de reacción evaluadas, coeficiente de determinación ajustado del modelo Temkin-Langmuir de cada catalizador y energía de activación aparente del parámetro α (Figura 5.9-B).

Parámetro	Co-4nm	Co-13nm	Co-33nm
$\alpha(250^{\circ}\text{C}) [\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-0.5}]$	8.30E-04	1.59E-03	3.25E-03
$\alpha(280^{\circ}\text{C}) [\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-0.5}]$	1.43E-03	7.54E-03	1.62E-02
$\alpha(300^{\circ}\text{C}) [\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-0.5}]$	2.69E-03	1.88E-02	5.51E-02
$Q_{\text{CO}}(0) [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	141	105	94
$Q_{\text{CO}}(1) [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	87	84	87
R^2	0.96	0.97	0.95
$E_{\text{app}} [\text{kJ mol}^{-1}]$	57	123	140
$\Delta S_{\text{app}} [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$	-209	-75	-39
$Q_{\text{CO}}(0) [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]^{\text{a}}$	144	n.m.	120
$Q_{\text{CO}}(1) [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]^{\text{a}}$	72	n.m.	75

a: Calores obtenidos a través de FTIR (sección 5.1.2.1)

n.m.: No medido.

De la Tabla 5.5 se tiene que el calor de adsorción de CO a alta cobertura ($Q_{\text{CO}}(1)$) no se ve afectado por el tamaño medio de clúster de cobalto, (valores entre 84-87 kJ/mol), en cambio el calor de adsorción de CO a bajas coberturas ($Q_{\text{CO}}(0)$) aumenta al disminuir el diámetro promedio de partícula de cobalto, que coincide con el comportamiento observado en la sección 5.1.2 para los experimentos FTIR de adsorción de CO. Además, en las últimas filas de la Tabla 5.5 se agregaron los calores de adsorción para Co-4nm y Co-33nm obtenidos de las isotermas de adsorción de CO a través de los experimentos FTIR (sección 5.1.2.1). Si se comparan estos valores con los obtenidos a través del ajuste del modelo cinético, se demuestra la coherencia de los valores de calores de adsorción y energías al obtener resultados similares para dos experimentos totalmente independientes (FTIR y RLF), lo que a su vez confirma la validez del modelo cinético propuesto (ecuación (5.14)).

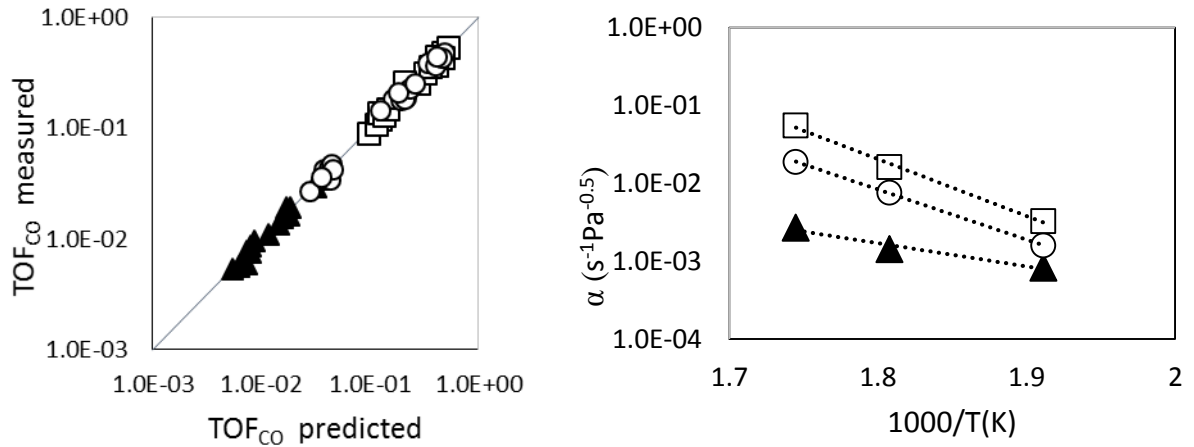


Figura 5.9: (A): TOF de consumo de CO medida y predicha (ecuación (5.12)) con los parámetros mostrados en la Tabla 5.5 para la metanación de CO(250-300°C) para los catalizadores Co-4nm (▲), Co-13nm (○), Co-33 nm (□).(B): Dependencia con la temperatura del parámetro α con la temperatura 250-300°C en Co-4nm (▲), Co-13 nm (○), Co-33 nm (□).

Estos resultados, junto a los presentados en la sección 5.1.2.1, confirman la no idealidad (o heterogeneidad) de la superficie catalítica de Co. Esta heterogeneidad superficial es atribuida a la existencia de átomos superficiales de cobalto con distintos números de coordinación. Para confirmar esta hipótesis, se decidió modelar partículas de cobalto de tamaño específicos para calcular su distribución de átomos superficiales con distinto números de coordinación. Para lo anterior, se utilizó un modelo de geometría de tipo cuboctaedro, denominado por Van Hardeveld y Hartog como “Max-B₅ cubo-octahedron”[61] que ha sido anteriormente utilizado en la literatura [17] para modelar partículas de cobalto; de acuerdo a van-Helden et al. [72], esta geometría ideal y simétrica es la más parecida a la simulación de nanocristales de cobalto FCC. Así, utilizando lo detallado por Van Hardeveld y Hartog [61] (ver Figura 5.10), se calculó, para un cierto diámetro de partícula, la fracción de átomos superficiales de cobalto con un número de coordinación bajo (menor o igual que 7) “ x_{e+c} ” (bordes y esquinas) y la fracción de átomos superficiales con un alto número de coordinación (mayor que 7) “ x_t ” (terrazas).

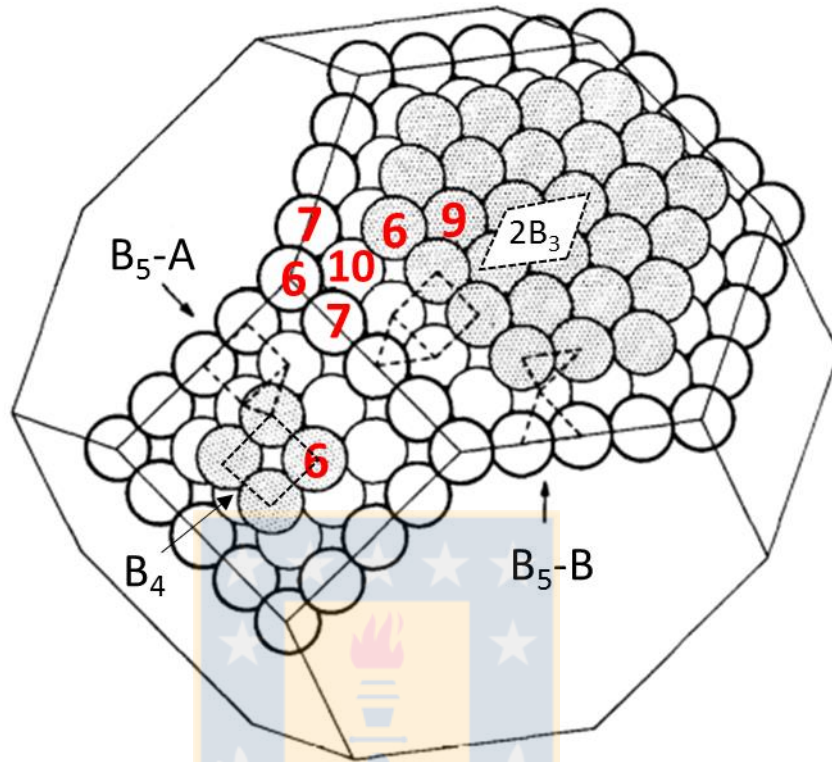


Figura 5.10: Modelo “Max-B₅ cubo-octahedron”. Adaptado de Van Hardeveld y Hartog [61]. En rojo se indican el número de coordinación de ciertos átomos de cobalto. Además, se señalizan los sitios del tipo 2B₃, B₄, B₅-A y B₅-B.

Del modelo de Van Hardeveld y Hartog se tiene que para diámetros de partícula mayores a 2 nm: $x_t > x_{e+c}$. Para estos diámetros la razón x_{e+c}/x_t está relacionada con la heterogeneidad superficial, ya que para diámetros de partícula grandes (mayores a 20 nm) la fracción de átomos en terraza es cercano a 1 y $x_{e+c}/x_t \approx 0$, que implica una heterogeneidad superficial despreciable (superficie prácticamente homogénea). Por otro lado, el modelo de Temkin-Langmuir desarrollado (ecuación (5.14)) capta la heterogeneidad superficial, con la ayuda de una relación entre los calores de adsorción a baja y alta cobertura ($Q_{CO}(0)$ y $Q_{CO}(1)$). Así, se puede establecer que la diferencia entre los calores de adsorción ($\Delta Q_{CO} = Q_{CO}(0) - Q_{CO}(1)$) es una magnitud vinculada con la heterogeneidad total de la superficie catalítica. De esta manera, se concluye que $\Delta Q_{CO} \propto (x_{e+c}/x_t)$. Una manera de adimensionalizar ΔQ_{CO} , es utilizar el calor de adsorción a cobertura total:

$Q_{CO}(1)$, que de acuerdo a lo demostrado en las secciones anteriores, este no varía con el diámetro de partícula de cobalto. Así, utilizando las fracciones de átomos superficiales (x_{e+c} y x_t) calculadas con el modelo “Max-B₅ cubo-octahedron”[61] y los calores de adsorción de CO (Tabla 5.5) obtenidos del ajuste de al modelo Temkin-Langmuir (ecuación (5.14)) se construyó la Figura 5.11. Como las fracciones de cada tipo de átomo predichas por el modelo son bastante sensibles al diámetro de partícula (en el rango trabajado), se utilizó tanto el promedio de los diámetros de partícula calculados a partir de las diferentes técnicas experimentales (Tabla 5.1), como también los valores extremos, generando las barras de error que se muestran en la Figura 5.11. En esta figura se observa que el parámetro ($\Delta Q_{CO}/Q_{CO}(1)$) para los 3 catalizadores con distintos diámetros de partícula se ajustan a una línea recta en función de la razón (x_{e+c}/x_t). Esto confirma que el origen fisicoquímico de la heterogeneidad superficial encontrada por el modelo Temkin-Langmuir radica en la existencia de átomos superficiales con distintos número de coordinación, cuya concentración superficial cambia al variar el diámetro de partícula de cobalto. También, la línea recta de la Figura 5.11 implica que el modelo de Temkin-Langmuir propuesto es capaz de capturar esta heterogeneidad superficial a través de una distribución lineal de calores de adsorción de CO.

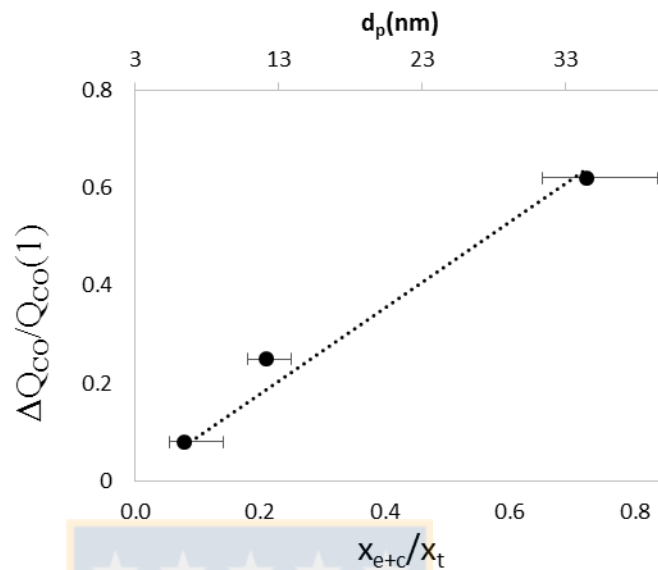


Figura 5.11: Variación de la diferencia de calores de adsorción con la proporción de átomos en bordes-esquinas y terrazas para los tres catalizadores Co-5, Co-11, Co-33 nm.

Este aumento de la proporción de átomos superficiales de cobalto menos coordinados en las partículas pequeñas, podría explicar la disminución de la actividad catalítica intrínseca (TOF) observada en la Figura 5.6. Den Breejen et al. [17] observaron a través de experimentos SSITKA, una mayor cantidad de CO adsorbido irreversiblemente al disminuir el tamaño de partícula de cobalto. Además, esta cantidad de CO adsorbido irreversiblemente concordaba con la fracción de átomos de cobalto en bordes y esquinas, estableciendo que estos átomos de cobalto permanecían bloqueados por el CO, disminuyendo la cantidad de sitios activos disponibles para la reacción de metanación de CO. Sin embargo, den Breejen et al. [17] establecieron que esta disminución de átomos de cobalto disponibles no permite explicar la disminución de un orden de magnitud en la actividad intrínseca (referida como TOF).

De la misma forma, el catalizador Co-4nm mostró una TOF cercana al 5% de la TOF medida para Co-33 nm (Figura 5.6), mientras que el valor de la fracción de átomos en bordes y esquinas calculados (x_{e+c}) corresponde a 42 y 7% para los catalizadores Co-4 nm y Co-33nm, respectivamente. Así, el aumento de un 35% de los átomos en bordes y

esquinas no explica cuantitativamente la disminución de un 95% de la TOF al comparar el catalizador Co-4nm con respecto al catalizador Co-33nm, similar conclusión que la expuesta por den Breejen et al. [17].

Otra hipótesis que podría explicar cuantitativamente esta disminución de actividad catalítica, indica que la disminución de TOF para menores tamaños de clúster podría estar relacionada con la variación de la concentración de los sitios considerados activos para la adsorción y activación del CO, al cambiar el diámetro de partícula de cobalto.

La dependencia de la concentración de sitios con el diámetro de partícula de cobalto fue recientemente estudiada a través de cálculos teóricos por van Helden et al. [72], en donde definieron 5 tipos de sitios: $2B_3$, B_4 , B_5-A , B_5-B , B_6 y se analizó su variación con el aumento del diámetro de partícula, pero sólo hasta 8 nm. Van Helden et al. [72] establecieron que el porcentaje de sitios B_5-B aumenta al aumentar el diámetro de partícula (desde 0.7nm) hasta estabilizarse en 8 nm, con un valor de 6%. Así, Van Helden et al. [72] proponen que son estos sitios B_5-B los considerados activos para la reacción en estudio y su concentración superficial podría explicar el comportamiento de la actividad catalítica con el tamaño de partícula de cobalto mostrado en la literatura [16-18, 64-66] y en esta tesis. Además, van Helden et al. [72] compararon sus datos de composición de sitios con los que se obtienen al utilizar el modelo de Van Hardeveld y Hartog “Max- B_5 cubo-octahedron” [61], observando porcentajes similares de composiciones de sitios, pero diferentes tendencias en función del diámetro de partícula de cobalto. El modelo “Max- B_5 cubo-octahedron” de Van Hardeveld y Hartog permite calcular la composición de sitios para todo el rango de diámetros de partícula utilizados en esta tesis, a diferencia de la simulación de van Helden et al. [72], que tiene una cota superior de 8 nm. Por lo anterior, se utilizó el modelo “Max- B_5 cubo-octahedron” de Van Hardeveld y Hartog y se calculó la composición de sitios a distintos diámetros de partícula de cobalto (Figura 5.12) considerando los 4 sitios que permite este modelo: $2B_3$, B_4 , B_5-A y B_5-B (ver Figura 5.10). En la Figura 5.12 se observa que para diámetros de partícula mayores a 15 nm la fracción de sitios B_5-B es cercana a cero, lo que podría implicar que no existan los sitios B_5-B en partículas de cobalto reales con diámetros mayores a 15 nm.

Lo anterior es apoyado por las predicciones de “Wulff FCC shapes” para el equilibrio en partículas grandes [72], en donde sólo se obtienen sitios $2B_3$ y B_4 .

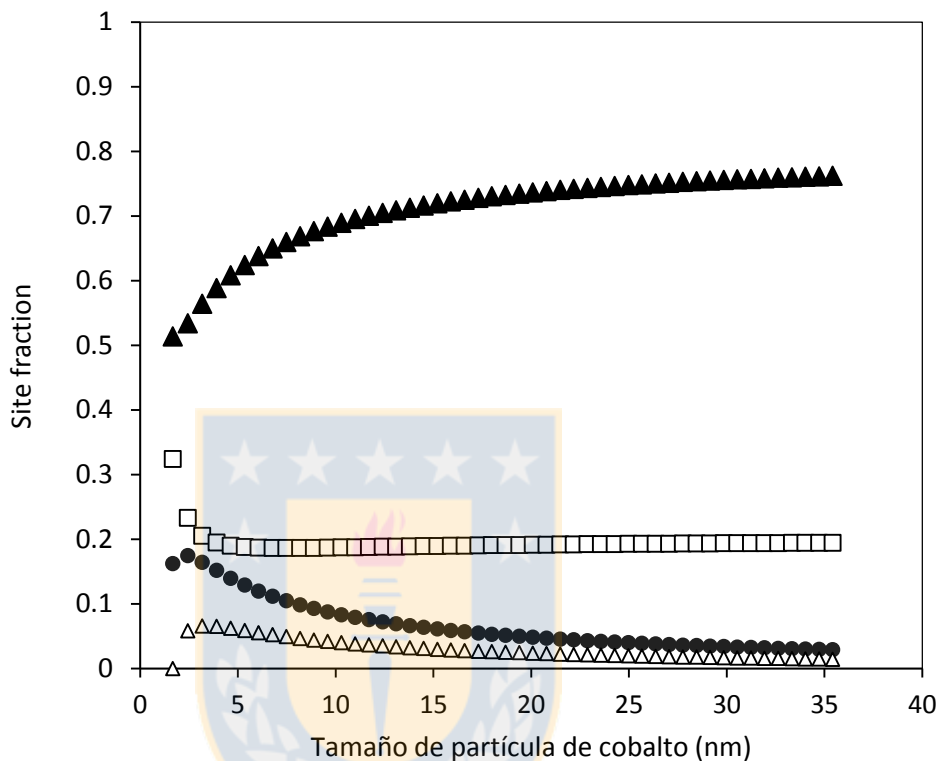


Figura 5.12: Dependencia de los sitios con el tamaño de nanopartícula de cobalto para la estructura “Max-B₅ cubo-octahedron” [61] (▲): Sitio $2B_3$, (□): B_4 , (●): B_5 -A, (△) B_5 -B.

Por otro lado, si se analiza la variación de E_{app} de la Tabla 5.5, que corresponde a la energía de activación aparente relacionada con el parámetro $\alpha = k_r K_{H_2}^{0.5}$, se puede concluir que $E_{app} = E_r + \frac{\Delta H_{H_2}}{2}$, donde E_r corresponde a la energía de activación del paso cinéticamente relevante del mecanismo de reacción propuesto en la sección 5.1.4, y $\Delta H_{H_2} < 0$ corresponde a la entalpía de adsorción disociativa de H_2 en cobalto. De acuerdo a cálculos teóricos realizados por Zhuo et al. [73] la entalpía de adsorción de hidrógeno en Co(0001) para sitios fcc tipo “hollow” (sitio más estable) disminuye desde -116 kJ/mol a -64 kJ/mol al agregar la presencia de una cobertura de 1/3ML de CO, esta entalpía está asociada a una cobertura de hidrógeno de 1/9 ML similar a la obtenida

experimentalmente por den Breejen et al. [17] para catalizadores de cobalto en condiciones de metanación similares a las de esta tesis. Más aún, Ojeda et al. [19] establecieron a través de cálculos teóricos una entalpía de adsorción disociativa de H₂ en Co(0001) de -15 kJ/mol ante la presencia como espectador de una cobertura de CO de 0.5ML. Esta cobertura de CO lineal es similar a la medida experimentalmente en esta tesis a través de FTIR para 2kPa CO-18kPa H₂ a 250°C cuyo valor fue de 0.7ML (Anexo E). Con los antecedentes anterior se decidió estimar un valor de ΔH_{H_2} de -15 kJ/mol, obteniéndose valores de E_r de 65, 131 y 148 kJ/mol para los catalizadores Co-4nm, Co-13 nm y Co-33nm, respectivamente.

De una revisión bibliográfica de cálculos teóricos (DFT) de la reacción de hidrogenación de CO en cobalto, se tiene que:

- Para el caso de **estructuras planas** con átomos de cobalto con alto número de coordinación (similitud con sitios tipo terraza): Ojeda et al. [19] realizaron cálculos teóricos en una estructura plana Co(0001) con una cobertura de CO (espectador) de 0.5ML. Ojeda et al. [19] obtuvieron que la reacción elemental del paso 3 (CO* + H* → HCO* o COH* + *) es endotérmica con una energía de activación de 138 kJ/mol si se obtiene como producto HCO*, y exotérmica con una energía de activación de 125 kJ/mol si se genera COH*. Ojeda et al. [19] se decidieron por el intermediario HCO* debido a que requerían que el paso 3 estuviera equilibrado (por el orden de reacción aparente de H₂), en cambio como la reacción de COH* es exotérmica no estaría equilibrada.

- Para el caso de **estructuras “abiertas”**, i.e., con átomos de cobalto con menor número de coordinación (sitios tipo “step” o escalón), Shetty y van Santen [74] establecieron a través de cálculos teóricos que en una superficie de $Co(10\bar{1}0)B$, los sitios B₆ tendrían una energía de activación para la disociación directa de CO de 68 kJ/mol y una barrera energética de formación de HCO* de sólo 59 kJ/mol. Por otro lado, van Helden et al. [75] compararon el mecanismo de disociación de CO asistida por hidrógeno y el mecanismo de disociación directa sobre un sitio B₅ expuesto en una superficie fcc-Co(211). Van Helden et al. [75] establecieron que en el sitio B₅ el rompimiento del enlace

CO sería favorecido por una vía asistida por hidrógeno (HCO como intermediario) con una barrera energética para la formación de HCO* de 65 kJ/mol.

En síntesis, varios autores [74-77] han reportado que sitios en estructuras “**abiertas**” formados por varios átomos de cobalto, ya sea del tipo B₅-A, B₅-B o B₆, presentan energías de activación menores para la disociación de CO (ya sea directa o asistida por hidrógeno) comparados con los sitios 2B₃ y B₄ asociados a estructuras planas.

Si se recuerda que la energía de activación del paso cinéticamente relevante calculada en esta tesis para el catalizador Co-4nm corresponde a $E_r = 65$ kJ/mol, se tiene que este valor es cercano a la barrera energética determinada a través de cálculos teóricos en **estructuras “abiertas”** (valores de 59-68 kJ/mol). Lo anterior permite establecer que para partículas pequeñas (menores a 10 nm) es probable que la disociación de CO se lleva a cabo sólo en los sitios B₅-A y/o B₅-B ya que ofrecen una vía favorable energéticamente y se encuentran en una fracción considerable del total de sitios, e.g., 20% para una partícula de 4 nm (ver Figura 5.12). En cambio, el bajo porcentaje o quizás inexistencia de sitios B₅-A y B₅-B en partículas grandes, e.g. 33nm, (ver Figura 5.12) provoca que la disociación de CO se lleve a cabo en los sitios 2B₃ y B₄, que pese a presentar una barrera energética mayor (125-138 kJ/mol de [19]), se encuentran en mayor abundancia (o son los únicos existentes). Esto último se condice de buena forma con la energía de activación del paso cinéticamente relevante calculada en esta tesis para el catalizador Co-33nm ($E_r = 148$ kJ/mol).

Finalmente, la aparición de sitios con rutas energéticas más favorables para partículas menores a 10 nm podría implicar que la actividad medida corresponda sólo a los átomos de cobalto de estos sitios y no a todos los átomos expuestos. De esta forma, la fuerte disminución de los valores de TOF (Figura 5.6), tendría su origen en la definición de esta variable, ya que en este trabajo para normalizar la actividad catalítica se consideró que todos los átomos de cobalto expuestos son activos. La existencia o no de sitios B₅-A y B₅-B en partículas grandes debe ser corroborado por simulaciones de nanopartículas como las realizadas por van Helden et al. [72], pero para partículas mayores a 8 nm.

5.2 Catalizadores Bimetálicos Ni-Co

5.2.1 Caracterización por XRD

Los patrones XRD de los catalizadores reducidos preparados se muestran en la Figura 5.13. Se incluyen los resultados obtenidos para el catalizador de Co-4nm, para completar la serie mono-bimetálica con el objetivo de realizar una comparación más amplia. Las fases detectadas corresponden a Co_3O_4 , NiO , Ni , Co .

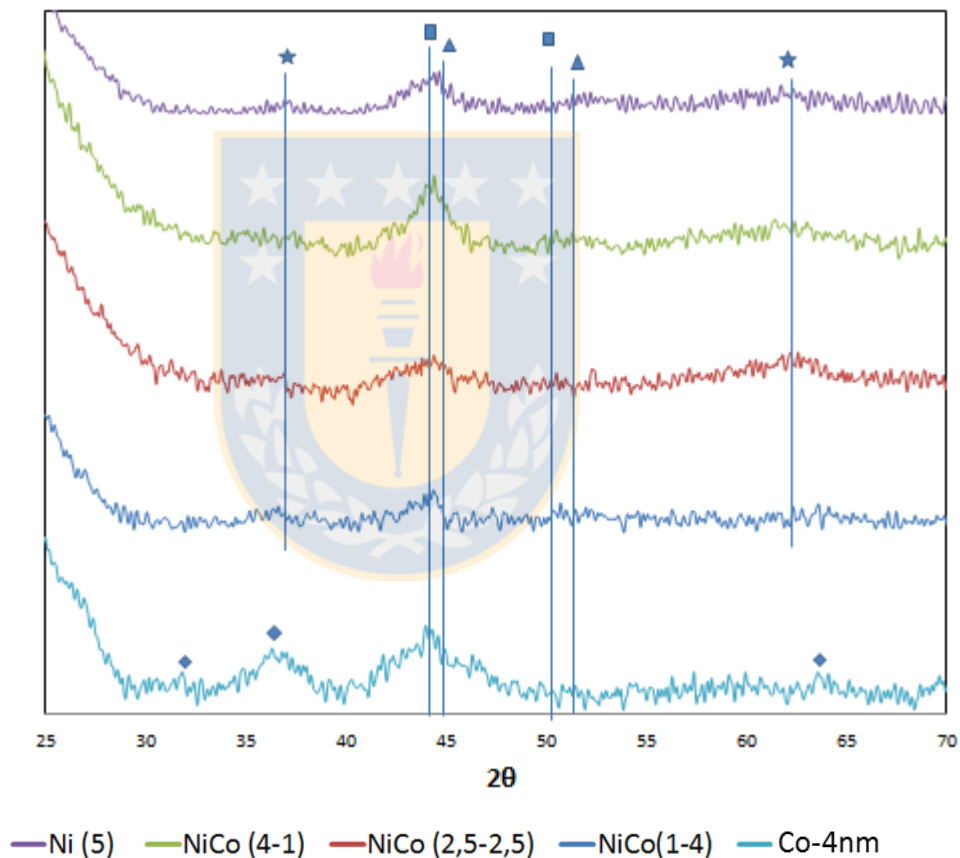


Figura 5.13: Perfiles XRD de los catalizadores reducidos (\blacklozenge): Co_3O_4 , (\star): NiO , (\blacktriangle): Ni , (\blacksquare): Co

El pico de difracción observado a $2\theta = 37,2^\circ$ y $62,3^\circ$ es atribuido a la presencia de NiO en los catalizadores, así como el pico de difracción a $36,8^\circ$ fue asociado al Co_3O_4 junto a su respectiva secuencia como se observa para el catalizador de Cobalto soportado. Asimismo, con el objetivo de distinguir los picos de difracción de los metales de Níquel

y Cobalto, se realiza un acercamiento para un rango más estrecho para ángulos 2θ entre 42° y 48° (Figura 5.14). Se observa que los picos de difracción para catalizadores bimetálicos se encuentran en la posición intermedia entre las fases metálicas $Co(111)$ y $Ni(111)$ y, además, el aumento en la posición 2θ del pico de difracción va en el mismo sentido que el cambio en la razón Níquel/Cobalto. Este cambio desde un ángulo de $43,96^\circ$ para Cobalto, hasta $44,63^\circ$ para el Níquel, parece indicar que la aleación del metal Ni-Co se ha formado a lo largo de los catalizadores bimetálicos. [7, 78].

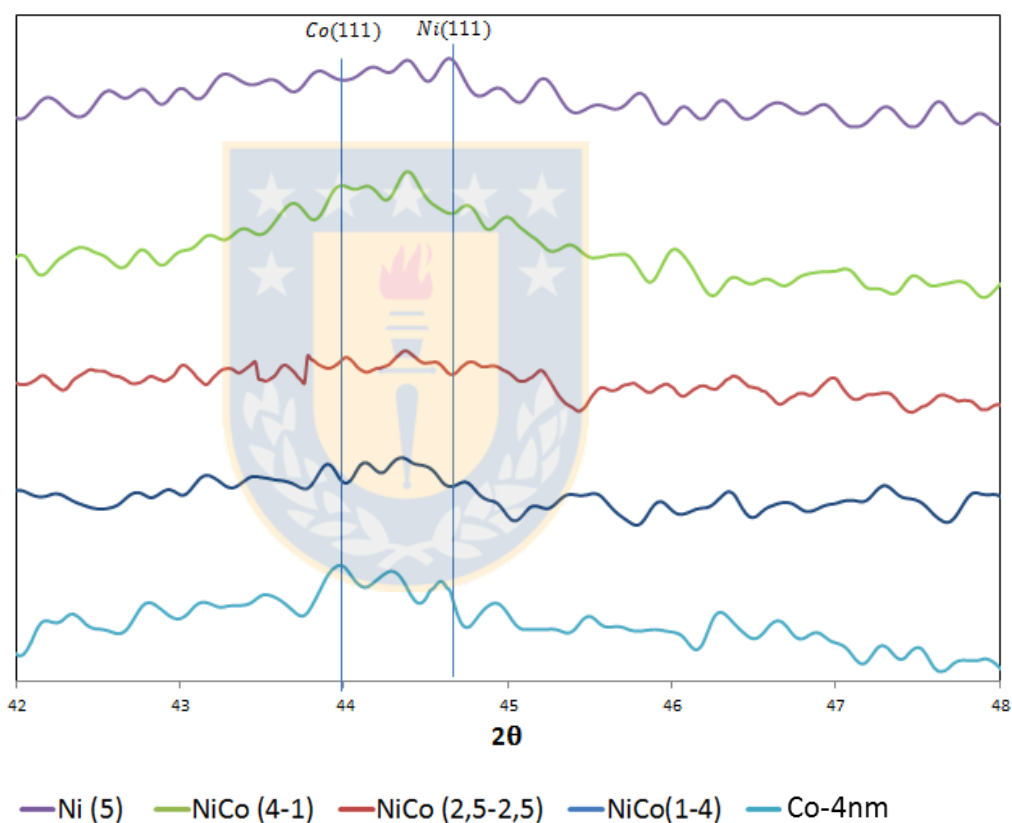


Figura 5.14: Perfiles XRD de los catalizadores reducidos para un rango 2θ entre 42° y 48° .

5.2.2 Diámetro de partícula y experimentos de reducción a temperatura programada (TPR)

La Tabla 5.6, muestra un resumen del diámetro de partícula y la dispersión metálica, estimada mediante las técnicas de XRD y TEM obtenidas de [40]. De acuerdo a esta tabla se establece que el catalizador monometálico de Co apto para ser comparado corresponde al catalizador Co-4nm, debido a que posee un diámetro de partícula similar a los catalizadores bimetálicos y al catalizador Ni(5). Es importante notar que el catalizador NiCo(1-4) presenta un diámetro de partícula mayor (9.1 nm) y este valor puede ser la razón que explique su comportamiento fuera de la “tendencia” observada en los resultados que se muestran más adelante.

Tabla 5.6: Diámetro de partículas y dispersión de catalizadores obtenidos mediante difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) de [40]

Catalizador	XRD		TEM	
	Diámetro de partículas (nm)	Dispersión (%)	Diámetro de partículas (nm)	Dispersión (%)
Ni(5)	4,3	23	8,7	12
NiCo(4-1)	5,6	18	4,6	22
NiCo(2,5-2,5)	5,0	20	4,0	25
NiCo(1-4)	9,1	11	n.d.	n.d.
Co-4nm	3,7	26	4,7	21

La reducibilidad de los catalizadores monometálicos y bimetálicos se estudió mediante la técnica TPR. Los perfiles TPR-H₂ para los catalizadores sintetizados por impregnación se muestran en la Figura 5.15. Se puede observar que los óxidos formados en los catalizadores bimetálicos son más difíciles de reducir a medida que el porcentaje de cobalto aumenta en el catalizador. Se observa un desplazamiento del pico de temperatura desde 288°C para Níquel hasta ~380°C para Cobalto.

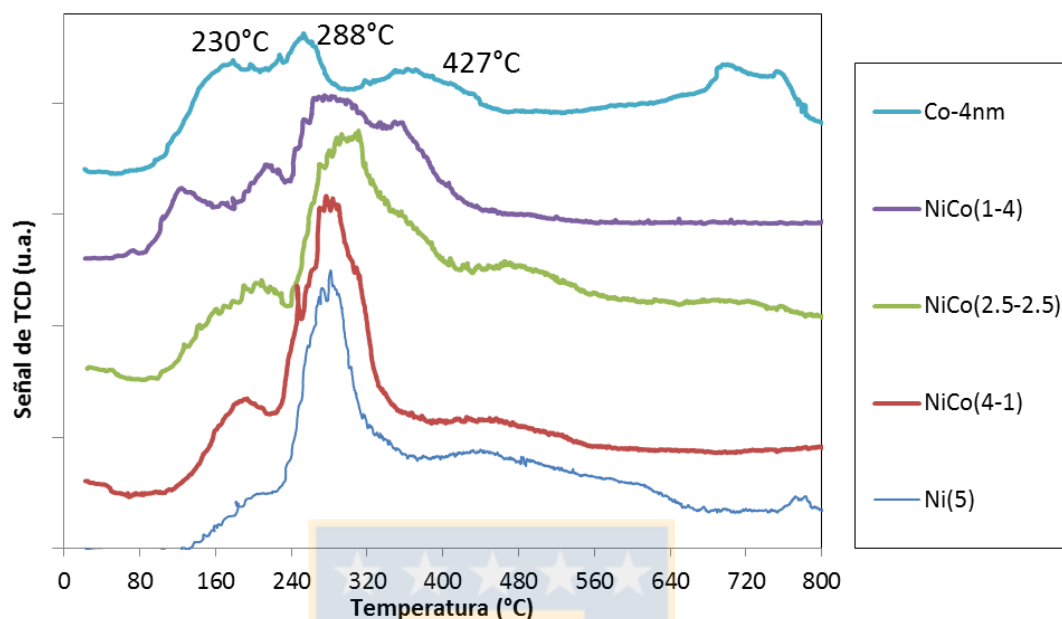


Figura 5.15: Perfiles TPR-H₂ para catalizadores monometálicos y bimetálicos. 30 mL/min de 5% H₂/Ar, 5°C/min.

Para el catalizador Ni(5) se observa un efecto del soporte y la ampliación del perfil de temperatura, formando así tres posibles picos a ~230°C, 288°C y 427°C. El primer pico (230°C) puede ser asignado a la reducción de óxido de Níquel (III), proveniente de la formación del compuesto Ni_2O_3 en el catalizador [79]. El segundo pico (288°C), se produce a una temperatura similar que el óxido de Níquel no soportado y, por lo tanto, se debe probablemente a grandes cristalitas de óxido de Níquel (NiO) que apenas interactúan con el soporte de sílice, el cual sólo actúa como agente dispersante [79]. El último pico de temperatura (427,4°C), al estar a una temperatura más elevada que el NiO disperso, puede deber a la formación de especies Ni(II) más difícil de reducir, las cuales probablemente correspondan a silicatos de Níquel en superficie o a la presencia de pequeñas partículas de NiO [79]. Cabe destacar que las proporciones y la posición de estos picos de temperatura, es altamente sensible a las condiciones de preparación del catalizador, especialmente con el pH [80].

Para el catalizador Co-4nm, se observan dos consumos principales de H₂ en el rango de 200°C a 450°C, los cuales de acuerdo a la literatura [16] corresponden a la

reducción en dos pasos de Co_3O_4 : $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ (pico entre las temperaturas 250-300°C) y $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$ (306°C a 440°C). La presencia de estos óxidos tiene su origen en el contacto con el oxígeno ambiental de los catalizadores.

Para los catalizadores bimetalicos se observa un desplazamiento del pico alrededor de 300°C con la temperatura a temperaturas mayores respecto a los catalizadores monometalicos lo que podría apoyar la sinergia de la formación de una fase bimetalica. Pero por otro lado, se observa que los picos de reducción de los catalizadores bimetalicos no son completamente simétricos, lo cual sugiere que puede existir más de un compuesto en reducción. Por lo tanto, se propone como trabajo futuro una caracterización más profunda para asegurar la existencia de una fase bimetalica, como TEM-EDS.

5.2.3 Ensayos en reactor de lecho fijo: Estabilidad de catalizadores

Se estudió la actividad del catalizador de Ni(5) y de los catalizadores bimetalicos: NiCo(4-1), NiCo(2.5-2.5) y NiCo(1-4) para la hidrogenación de CO. Se evaluó su estabilidad durante ensayos catalíticos por periodos prolongados en condiciones de reacción, el efecto de la temperatura (280-330°C) y las presiones parciales de reactantes.

La Figura 5.16, muestra un ejemplo de resultados obtenidos durante un ensayo realizado para el catalizador NiCo(4-1) a 300 °C.

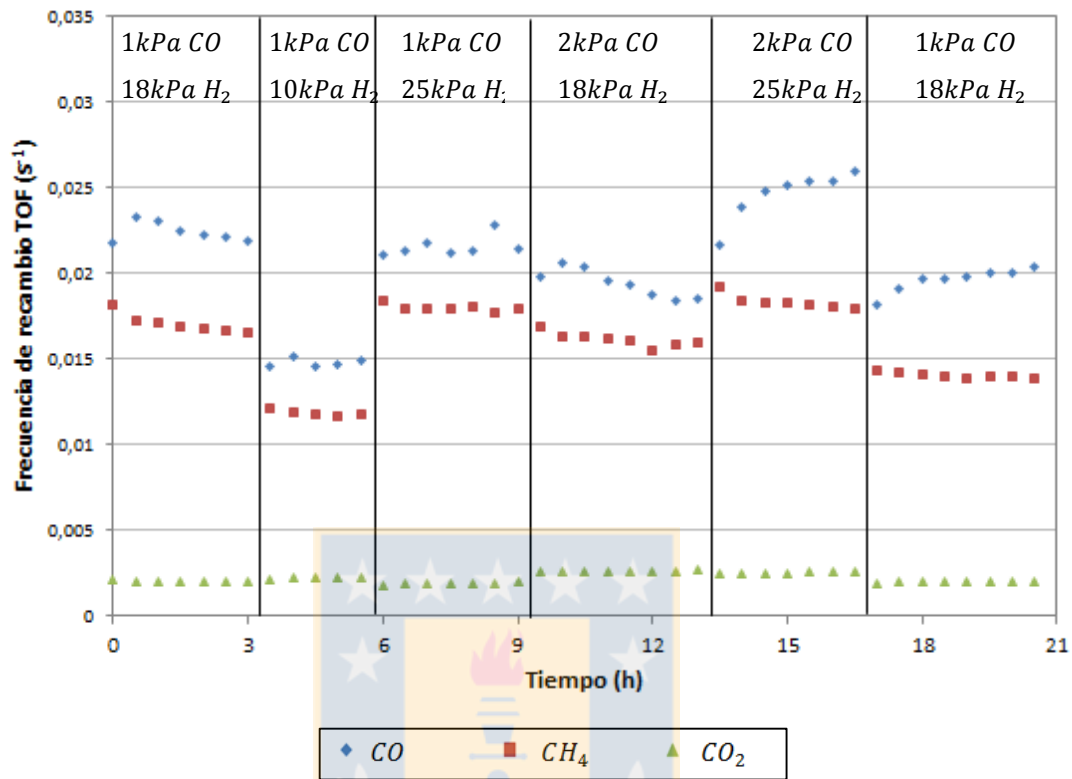


Figura 5.16: TOF de consumo de CO y formación de CH_4 y CO_2 en función del tiempo para diferentes concentraciones de H_2 y CO a $300^\circ C$; Catalizador NiCo(4-1)

Para cada condición experimental establecida (P_{CO} - P_{H_2}), se desarrolló el ensayo catalítico hasta que se alcanzó el estado estacionario. Luego, con el objetivo de evaluar la desactivación a lo largo del ensayo catalítico, se realizó un último ensayo repitiendo la condición inicial (1kPa CO – 18kPa H₂) y comparando las frecuencia de recambio (TOF) de CO y CH₄.

La Figura 5.16, indica una importante estabilidad del catalizador, expuesto por más de 20 horas a las condiciones de reacción, así, la TOF de consumo de CO presentó una diferencia menor al 10% entre el primer (0,022 s⁻¹) y último (0,020 s⁻¹) estado estacionario a la misma condición de reacción, mientras que la TOF de formación de CH₄ varió desde 0,016s⁻¹ a 0,014 s⁻¹. En los ensayos catalíticos realizados a 280 °C y 330 °C se obtuvieron diferencias del mismo orden de magnitud, evidenciando que la actividad del catalizador NiCo(4-1) se mantiene estable para las condiciones realizadas. Similar estabilidad se observó en los catalizadores Ni(5), NiCo(2.5-2.5) y NiCo(1-4). En

consecuencia, lo anterior aseguró la confiabilidad de los resultados obtenidos y la validez de los datos cinéticos para ser usados en la modelación.

5.2.4 Ensayos en reactor de lecho fijo: Comparación entre catalizadores

De la Figura 5.17-A se tiene que la selectividad a CH_4 y CO_2 de los distintos catalizadores no sigue una tendencia muy clara al variar la composición de los catalizadores. Específicamente a 280°C , para una condición de $1\text{kPa CO}-18\text{kPa H}_2$ existe un máximo de selectividad a CH_4 para el catalizador $\text{NiCo}(2.5-2.5)$, pero para una condición de $2\text{kPa CO}-25\text{kPa H}_2$ este mismo catalizador presenta la menor selectividad a CH_4 . En general, el trabajar en condiciones diferenciales aumenta el error para medir las selectividades, pero como los valores de selectividad a CH_4 se encuentran entre $60-95\%$, se puede asegurar que se trabajó en condiciones de metanación. Con respecto a la selectividad a CO_2 , de la Figura 5.17-A se observa una ligera tendencia a su disminución al aumentar el porcentaje de cobalto en el catalizador bimetálico.

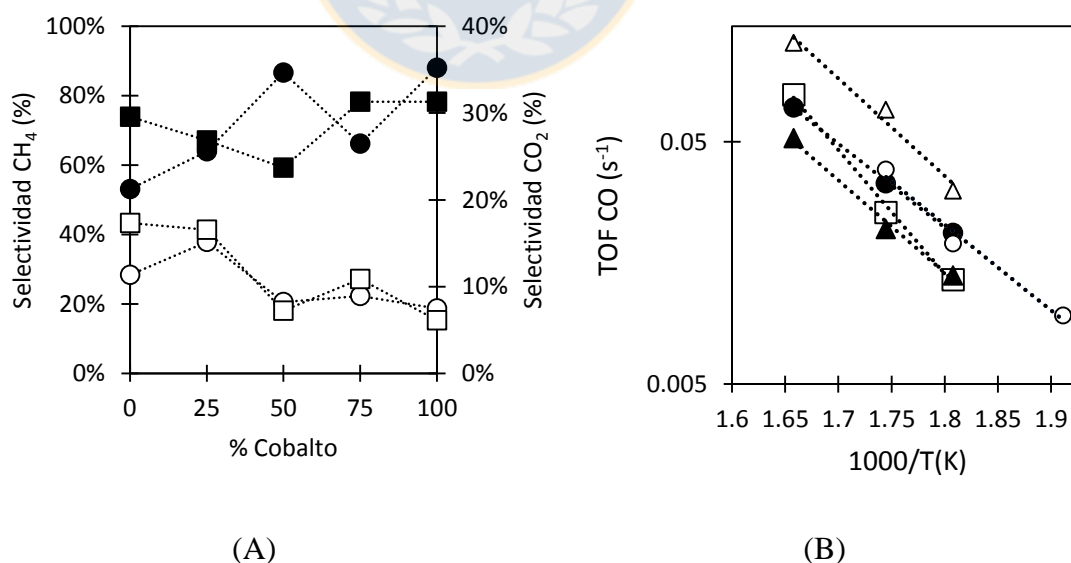


Figura 5.17: (A) Selectividad a CH_4 para (\bullet): $1\text{kPa CO}-18\text{kPa H}_2$ y (\blacksquare): $2\text{kPa CO}-25\text{kPa H}_2$. Selectividad a CO_2 para (\circ): $1\text{kPa CO}-18\text{kPa H}_2$ y (\square): $2\text{kPa CO}-25\text{kPa H}_2$, todas las selectividades medidas a 280°C . Figura (B): Gráfico tipo Arrhenius del consumo de CO a una

presión parcial de 1kPa CO-25kPa H₂ para los catalizadores: (□): Ni(5), (▲): NiCo(4-1), (●): NiCo(2.5-2.5), (Δ): NiCo(1-4), (○): Co-4nm

Del gráfico tipo Arrhenius de la Figura 5.17-B se tiene que al comparar tanto catalizadores monometálicos como bimetálicos, el catalizador más activo (referido como TOF de consumo de CO) corresponde al catalizador NiCo(1-4), y el menos activo es NiCo(4-1).

Tabla 5.7: Energías de activación aparente para el consumo de CO calculadas a partir de la pendiente de la Figura 5.17-B

Catalizador	E _{app} (kJ/mol)	R ²
Ni(5)	98	1.00
NiCo(4-1)	73	0.99
NiCo(2.5-2.5)	66	1.00
NiCo(1-4)	77	0.98
Co-4nm	68	0.98

Por otro lado, en la Figura 5.18-A se realiza una comparación de la actividad a 300°C entre los catalizadores monometálicos de Co-4nm y Ni(5) con los bimetálicos NiCo(4-1), NiCo(2.5-2.5) y NiCo(1-4). Se observan mayores TOF de consumo de CO sobre el catalizador NiCo(1-4), pero si se recuerda que este catalizador presenta un diámetro de partícula mayor (9 nm de la Tabla 5.6) es posible que la mayor actividad específica esté influenciada por un efecto de tamaño de partícula, similar a lo que ocurre con los catalizadores monometálicos de cobalto (sección 5.1.3.2). De esta manera, en la Figura 5.18-B se compara la actividad de los catalizadores a 280°C pero sin incluir el catalizador NiCo(1-4), obteniéndose una tendencia similar a la reportada por Yu et al. [7] y Ishihara et al. [14], en donde los catalizadores bimetálicos con composiciones cercanas al 50% de Ni y 50% de Co son los más activos. Además, en la Tabla 5.7 se observa que para una presión parcial de 1kPa CO-25kPa H₂, la menor energía de activación aparente corresponde a la del catalizador NiCo(2.5-2.5). Por otro lado, en la Tabla 5.7 se tiene que no existe una tendencia de disminución o aumento de la energía de activación al aumentar

el porcentaje de cobalto, lo que sirve como evidencia para proponer la existencia de una fase bimetalica, con características fisicoquímicas distintas.

Al comparar la actividad catalítica específica de los dos catalizadores monometálicos (Ni(5) y Co-4nm), se tiene que tanto en la Figura 5.18-A como B, el catalizador de cobalto es más activo que el de níquel, este comportamiento también fue observado por Ishihara et al. [14]. El efecto contrario fue observado por Yu et al. [7], aunque en este último artículo los autores reportan una diferencia en la dispersión de los catalizadores con valores de 7% para Ni y de 4% para Co, nuevamente destacando la importancia del tamaño de partícula al comparar entre catalizadores.

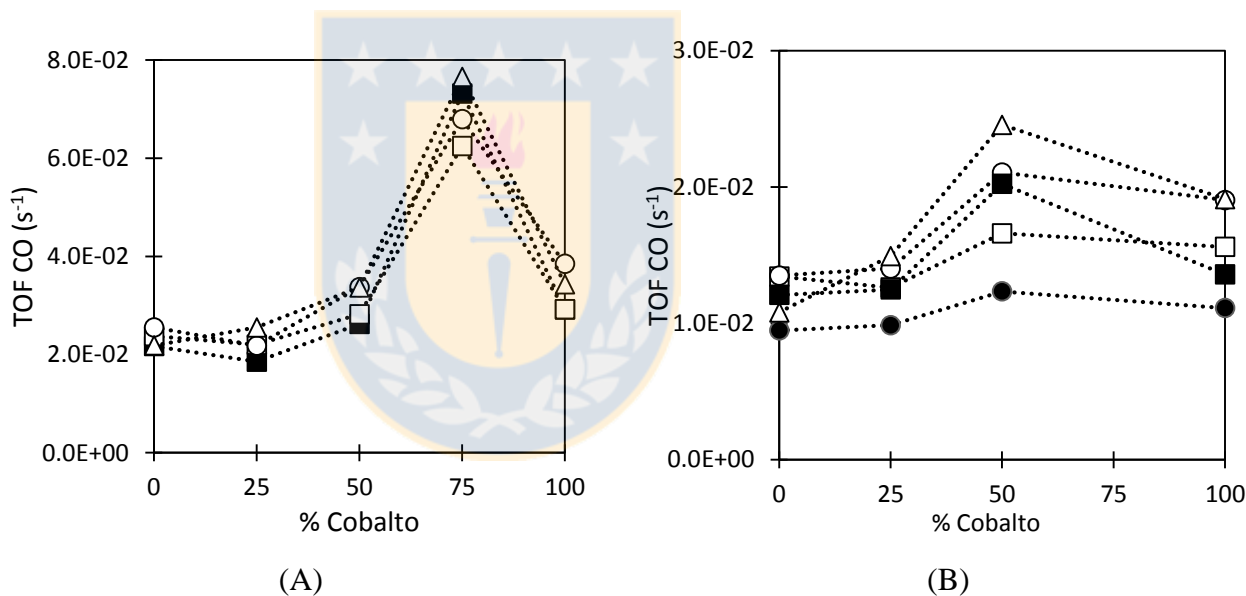


Figura 5.18: Variación de la actividad catalítica con el % de cobalto en catalizadores monometálicos y bimetalicos Ni-Co ante una presión parcial de (●): 1kPa CO-10kPa H₂, (□): 1kPa CO-18kPa H₂, (○): 1kPa CO-25kPa H₂, (■): 2kPa CO-18kPa H₂, (Δ): 2kPa CO-25kPa H₂. Para las temperaturas de (A): 300°C y (B): 280°C.

5.2.5 Análisis cinético de los catalizadores de Ni y bimetalicos

Se utiliza una ley de potencia de la forma $TOF_{CO} = k P_{CO}^n P_{H_2}^m$, para obtener el orden aparente de reacción con respecto a la presión parcial de hidrógeno. Para ello, se grafica el logaritmo natural de la TOF_{CO} versus el logaritmo natural de la presión parcial de H₂, manteniendo la presión parcial de CO constante (Figura 5.19). A 300 °C los valores

obtenidos para m fueron entre 0,14 y 0,51 (Tabla 5.8). Al realizar el mismo análisis a 280°C y 330°C se observaron las mismas tendencias. Lo anterior, confirma que la disociación del monóxido de carbono absorbido requiere de la asistencia del hidrógeno absorbido, en particular, los valores cercanos a 0,5 pueden soportar la primera o segunda adición de H^* como pasos cinéticamente relevantes que involucren la disociación del enlace CO. Por lo tanto, se proponen los mecanismos tipo Langmuir-Hinshelwood de disociación asistida del enlace C-O de la misma forma como se realizó con los catalizadores monometálicos de cobalto (ver sección 5.1.4).

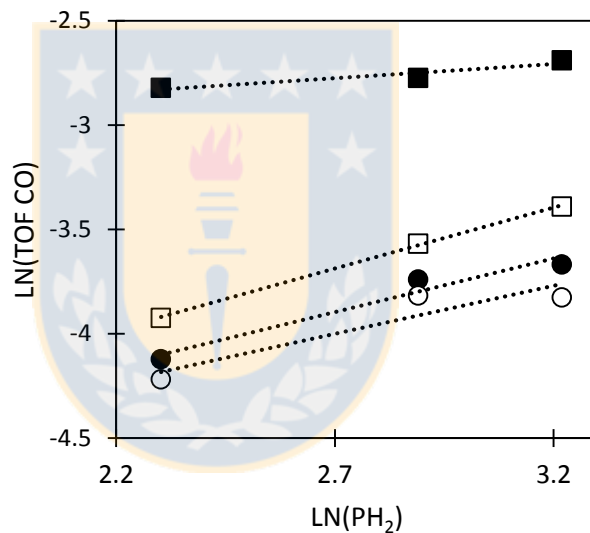


Figura 5.19: Efecto de la presión parcial de H_2 (10, 18 y 25 kPa) en la TOF de consumo de CO (300°C y presión parcial de CO de 1kPa) para los catalizadores: (●): Ni(5), (○): NiCo(4-1), (□): NiCo(2.5-2.5), (■): NiCo(1-4)

Tabla 5.8: Orden aparente de la presión parcial de H₂ sobre la TOF_{CO} a 300°C y 1kPa CO a partir de la Figura 5.19

Catalizador	Orden aparente H ₂	R ²
Ni(5)	0.51	0.95
NiCo(4-1)	0.46	0.86
NiCo(2.5-2.5)	0.58	1.00
NiCo(1-4)	0.14	0.9

A continuación, a manera de ejemplo se presentan los resultados del ajuste de la actividad catalítica al modelo cinético tipo Langmuir-Hinshelwood para el catalizador más activo con diámetro de partícula 5nm, i.e., NiCo(2.5-2.5), ya que para los otros catalizadores se obtienen similares conclusiones. Además, se asume que la especie superficial más abundante es el CO* y los sitios vacíos son significativos, obteniéndose para el caso de la primera adición de H* como paso cinéticamente relevante la ecuación (5.9) de la sección 5.1.4. De la Tabla 5.9, se tiene que el modelo de primera adición de H* es el modelo que mejor ajusta los datos cinéticos con R² superiores al modelo cinético de segunda adición de H* como paso cinéticamente relevante.

Tabla 5.9: Parámetros que se obtienen al ajustar las mediciones de actividades catalítica de NiCo(2.5-2.5) al modelo cinético que considera como RDS: la primera adición de H* o la segunda adición de H*

Temperatura (°C)	Primera adición H*			Segunda adición de H*		
	$\beta(\text{s}^{-1} \text{kPa}^{-1.5})$	$K_{\text{CO}} (\text{kPa}^{-1})$	R ²	$\beta(\text{s}^{-1} \text{kPa}^{-2})$	$K_{\text{CO}} (\text{kPa}^{-1})$	R ²
280	7.34E-03	3.74E-01	96.2	1.78E-03	4.33E-01	73.2
300	1.86E-02	6.82E-01	94.1	4.30E-03	7.24E-01	62.3
330	5.17E-02	9.57E-01	82.6	1.18E-02	9.86E-01	81.3

Tras ajustar un modelo cinético se debe proceder a validarlo, es decir, comprobar que éste tenga sentido físico. Para esto, se aplica la forma diferencial de la ecuación de Van't Hoff (ecuación (5.15)) a los resultados de la constante de equilibrio K_{CO} en función de la temperatura.

$$\ln(K_{CO}) = \frac{Q_{CO}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{-\Delta S_{CO}}{R} \quad (5.15)$$

De la Figura 5.20 se observa que K_{CO} y β presentan un comportamiento exponencial con el inverso de la temperatura tal y como establece la ecuación de Van't Hoff y la ecuación de Arrhenius, respectivamente. Pero para el caso de K_{CO} se tiene que existe un aumento de esta valor con la temperatura, contrario a lo que establece la ecuación de Van't Hoff y la característica de que la adsorción de CO es exotérmica ($Q_{CO} > 0$ o en otras palabras $-\Delta H_{ads} > 0$). Por lo tanto, el modelo no tiene sentido físico pues de la Figura 5.20 se calcula un calor de adsorción negativo: $Q_{CO} = -51 \text{ kJ/mol}$.

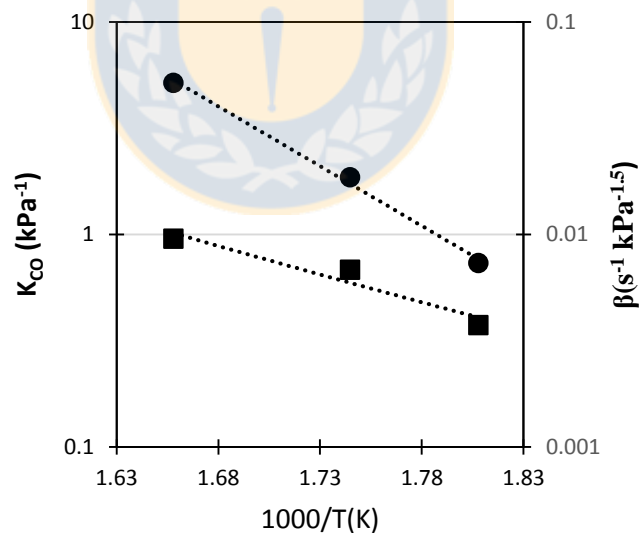


Figura 5.20: Dependencia con el inverso de la temperatura de los parámetros K_{CO} (■) y β (●) para el ajuste Langmuir (ecuación (5.9)) de la actividad catalítica de NiCo(2.5-2.5)

Ante la imposibilidad del modelo tipo Langmuir-Hinshelwood de obtener un calor de adsorción positivo, se propone utilizar el modelo Temkin-Langmuir utilizado con los catalizadores monometálicos de cobalto en la sección 5.1.4 (ecuación (5.14)). Como

valores iniciales de calores de adsorción a baja y alta cobertura se ingresan los valores obtenidos para el catalizador Co-4nm. Realizando el ajuste de forma análoga a cómo se realizó con los catalizadores de cobalto, se obtienen los parámetros que se detallan en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10: Parámetros para ajustar la TOF de consumo de CO experimental de acuerdo a la ecuación (5.14), coeficiente de determinación ajustado del modelo Temkin-Langmuir de cada catalizador y energía de activación aparente del parámetro α (Figura 5.21).

Parámetro	Ni(5)	NiCo (1-4)	NiCo(2.5-2.5)	NiCo(4-1)	Co-4nm
$\alpha(280^{\circ}\text{C}) [\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-0.5}]$	2.04E-03	1.76E-03	2.65E-03	4.19E-03	1.43E-03
$\alpha(300^{\circ}\text{C}) [\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-0.5}]$	2.76E-03	2.72E-03	3.75E-03	8.33E-03	2.69E-03
$\alpha(330^{\circ}\text{C}) [\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-0.5}]$	6.89E-03	6.04E-03	6.83E-03	1.62E-02	No medido
$Q_{CO}(0) [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	159	163	167	161	141
$Q_{CO}(1) [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	97	76	82	80	87
R^2	0.99	0.97	0.94	0.94	0.96
$E_{app} [\text{kJ mol}^{-1}]$	69	69	53	75	57
$\Delta S_{app} [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$	-186	-187	-213	-169	-209

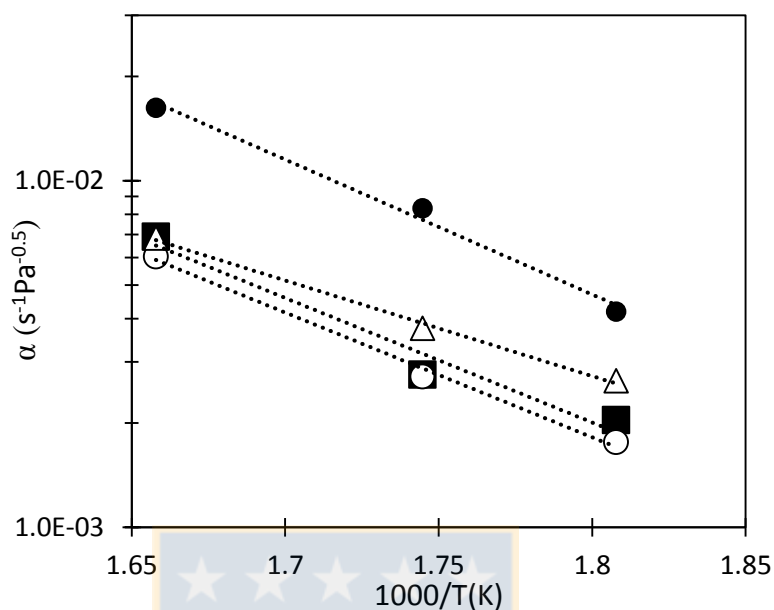


Figura 5.21: Dependencia con la temperatura del parámetro α con la temperatura 280-300°C en el catalizador: (■): Ni(5), (○): NiCo(4-1), (Δ): NiCo(2.5-2.5), (●): NiCo(1-4).

Con respecto a los calores de adsorción de CO, no existe una clara tendencia que permita establecer el origen de la diferencia de actividad para los catalizadores bimetalicos. Con respecto a la energía de activación del parámetro α (si no se considera el NiCo(1-4) de mayor diámetro de partícula), se tiene que mientras menor es esta energía mayor es la actividad del catalizador, por lo tanto es probable que la actividad este asociada a la concentración de un sitio específico en el catalizador bimetalico. Con respecto al catalizador NiCo(1-4) la mayor energía de activación comparada con los otros catalizadores puede ser atribuida al mayor tamaño de partícula (comportamiento similar a los catalizadores de cobalto monometalicos).

Capítulo 6: Conclusiones

Se demostró mediante dos tipos de ensayos, *operando* FTIR y RLF, que los catalizadores de Co presentan una heterogeneidad superficial que pudo ser explicada a través de un modelo tipo Temkin para la adsorción de CO y un modelo “**Temkin-Langmuir**” para la hidrogenación de CO. La fuerte disminución del valor de TOF para partículas menores a 10 nm fue explicada con evidencia experimental (a través del modelo de Temkin-Langmuir) acoplada a cálculos teóricos de literatura. La explicación subyace en la aparición de sitios con rutas energéticas más favorables para diámetros de partícula menores a 10 nm, que implicaría que la actividad medida corresponda a sólo los átomos de estos sitios y no a todos los átomos expuestos. La existencia o no de sitios B₅ en partículas grandes debe ser corroborado por simulaciones de nanopartículas como las realizadas por van Helden et al. [72], pero para partículas mayores a 10 nm.

Para el caso de los catalizadores bimetálicos NiCo, se observó una mejora de la actividad catalítica (medida como TOF) comparado con los respectivos monometálicos de Ni y Co con diámetro de partícula de metal similares.

Las mediciones cinéticas de los catalizadores bimetálicos y los monometálicos Ni y Co no pudieron ser ajustadas a un modelo tipo Langmuir-Hinshelwood. Este alejamiento de la idealidad para el rango de condiciones experimentales pudo ser explicado a través de un modelo denominado Temkin-Langmuir, que capta el efecto de una heterogeneidad superficial y/o un efecto de la cobertura de CO. Un comportamiento similar, es decir, desviación de los valores predichos por un modelo Langmuir-Hinshelwood fue reportado recientemente por Liu et al. [60] para catalizadores de Ru en condiciones de reacción similares a las de esta tesis. Liu et al. establecieron que este comportamiento no ideal podría deberse a una densificación de la adsorción de CO que provoca un aumento de la actividad específica para el consumo de CO.

Bibliografía

1. Energía, C.N.d. *Anuario Estadístico de Energía 2005-2015*. 2015 [visitado 2017 23-01]; Disponible en: https://www.cne.cl/wp-content/uploads/2016/07/AnuarioCNE2015_vFinal-Castellano.pdf.
2. España, G.d., *Factores de emisión de CO₂ y coeficientes de paso a energía primaria de diferentes fuentes de energía ginal consumidas en el sector de edificios en España*, E.y.T. Ministerio de Industria, Editor. 2014. p. 31.
3. Zwart, R.W.R., H. Boerrigter, and A. van der Drift, *The Impact of Biomass Pretreatment on the Feasibility of Overseas Biomass Conversion to Fischer–Tropsch Products*. *Energy & Fuels*, 2006. **20**(5): p. 2192-2197.
4. Vannice, M.A., *The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂CO mixtures over the Group VIII metals: V. The catalytic behavior of silica-supported metals*. *Journal of Catalysis*, 1977. **50**(2): p. 228-236.
5. Palmer, R.L. and D.A. Vroom, *Mass-spectrometric measurements of enhanced methanation activity over cobalt and nickel foils*. *Journal of Catalysis*, 1977. **50**(2): p. 244-251.
6. Mills, G.A. and F.W. Steffgen, *Catalytic Methanation*. *Catalysis Reviews*, 1974. **8**(1): p. 159-210.
7. Yu, Y., et al., *Synthesis of natural gas from CO methanation over SiC supported Ni–Co bimetallic catalysts*. *Catalysis Communications*, 2013. **31**: p. 5-10.
8. Suárez, L.M.C., *Introducción a la catálisis heterogénea*. 2002: Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería.
9. Vannice, M.A., *Kinetics of Catalytic Reactions*. 2005: Springer US.
10. Ertl, G., H. Knözinger, and J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 1997: Wiley-VCH.
11. Fogler, H.S., *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. 2001: Pearson Educación.
12. Bligaard, T., et al., *The Brønsted–Evans–Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis*. *Journal of Catalysis*, 2004. **224**(1): p. 206-217.
13. Yang, J., et al., *Fischer–Tropsch synthesis: A review of the effect of CO conversion on methane selectivity*. *Applied Catalysis A: General*, 2014. **470**: p. 250-260.
14. Ishihara, T., et al., *Effect of alloying on CO hydrogenation activity over SiO₂-supported Co□Ni alloy catalysts*. *Journal of Catalysis*, 1992. **136**(1): p. 232-241.
15. Iglesia, E., *Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, 1997. **161**(1): p. 59-78.
16. Prieto, G., et al., *Cobalt particle size effects in Fischer–Tropsch synthesis: structural and in situ spectroscopic characterisation on reverse micelle-synthesised Co/ITQ-2 model catalysts*. *Journal of Catalysis*, 2009. **266**(1): p. 129-144.

17. den Breejen, J.P., et al., *On the Origin of the Cobalt Particle Size Effects in Fischer–Tropsch Catalysis*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(20): p. 7197-7203.
18. Bezemer, G.L., et al., *Cobalt Particle Size Effects in the Fischer–Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(12): p. 3956-3964.
19. Ojeda, M., et al., *CO activation pathways and the mechanism of Fischer–Tropsch synthesis*. Journal of Catalysis, 2010. **272**(2): p. 287-297.
20. Yang, J., et al., *Reaction mechanism of CO activation and methane formation on Co Fischer–Tropsch catalyst: A combined DFT, transient, and steady-state kinetic modeling*. Journal of Catalysis, 2013. **308**: p. 37-49.
21. Araki, M. and V. Ponc, *Methanation of carbon monoxide on nickel and nickel-copper alloys*. Journal of Catalysis, 1976. **44**(3): p. 439-448.
22. Klose, J. and M. Baerns, *Kinetics of the methanation of carbon monoxide on an alumina-supported nickel catalyst*. Journal of Catalysis, 1984. **85**(1): p. 105-116.
23. Betta, R.A.D. and M. Shelef, *Heterogeneous methanation: Absence of H₂ □ D₂ kinetic isotope effect on Ni, Ru and Pt*. Journal of Catalysis, 1977. **49**(3): p. 383-385.
24. Shelef, M. and R. Dalla Batta, *Reply to comments on heterogeneous methanation: Absence of H₂ □ D₂ kinetic isotope effect on Ni, Ru, and Pt*. Journal of Catalysis, 1979. **60**(1): p. 169-170.
25. van Nesselrooij, P.F.M.T., et al., *Hydrogen/deuterium kinetic isotope effect in the methanation of carbon monoxide on a nickel-silica catalyst*. Applied Catalysis, 1983. **6**(3): p. 271-281.
26. Tsakoumis, N.E., et al., *Deactivation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts: A review*. Catalysis Today, 2010. **154**(3–4): p. 162-182.
27. Zhou, W., et al., *The deactivation of Co/SiO₂ catalyst for Fischer–Tropsch synthesis at different ratios of H₂ to CO*. Fuel Processing Technology, 2006. **87**(7): p. 609-616.
28. Bian, G.-Z., et al., *Investigations on the structural changes of two Co/SiO₂ catalysts by performing Fischer–Tropsch synthesis*. Applied Catalysis A: General, 2003. **252**(2): p. 251-260.
29. Agrawal, P.K., J.R. Katzer, and W.H. Manogue, *Methanation over transition metal catalysts*. Journal of Catalysis, 1981. **69**(2): p. 312-326.
30. Storsæter, S., et al., *Study of the effect of water on Fischer–Tropsch synthesis over supported cobalt catalysts*. Journal of Catalysis, 2005. **231**(2): p. 405-419.
31. Li, J., et al., *Fischer–Tropsch synthesis: effect of water on the catalytic properties of a Co/SiO₂ catalyst*. Applied Catalysis A: General, 2002. **236**(1–2): p. 67-76.
32. van de Loosdrecht, J., et al., *Cobalt Fischer-Tropsch synthesis: Deactivation by oxidation?* Catalysis Today, 2007. **123**(1–4): p. 293-302.
33. Rönsch, S., et al., *Review on methanation – From fundamentals to current projects*. Fuel, 2016. **166**: p. 276-296.

34. Zhang, G., et al., *A comparison of Ni/SiC and Ni/Al₂O₃ catalyzed total methanation for production of synthetic natural gas*. Applied Catalysis A: General, 2013. **462**: p. 75-81.
35. Khodakov, A.Y., et al., *Reducibility of Cobalt Species in Silica-Supported Fischer–Tropsch Catalysts*. Journal of Catalysis, 1997. **168**(1): p. 16-25.
36. Smith, M.L., N. Kumar, and J.J. Spivey, *CO Adsorption Behavior of Cu/SiO₂, Co/SiO₂, and CuCo/SiO₂ Catalysts Studied by in Situ DRIFTS*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(14): p. 7931-7939.
37. Paredes-Nunez, A., et al., *Nature and reactivity of the surface species observed over a supported cobalt catalyst under CO/H₂ mixtures*. Catalysis Today, 2015. **242, Part A**: p. 178-183.
38. Pavez, C., *Preparación y estudio fisicoquímico de catalizadores de cobalto soportado en sílice para medición preliminar de su desempeño catalítico en hidrogenación de CO*, in *Departamento de Ingeniería Química*. 2015, Universidad de Concepción. p. 73.
39. Karelovic, A., *Preparación, caracterización y ensayos preliminares de catalizadores de Ti y Zr sobre sílice con adición de Rh preparados por grafting para la oxidación parcial de metano*, in *Departamento de Ingeniería Química*. 2007, Universidad de Concepción.
40. Rodriguez, G., *Síntesis y evaluación de catalizadores bimetalicos Ni-Co para la metanación de CO_x*, in *Departamento de Ingeniería Química*. 2017, Universidad de Concepción.
41. Schanke, D., et al., *Study of Pt-Promoted Cobalt CO Hydrogenation Catalysts*. Journal of Catalysis, 1995. **156**(1): p. 85-95.
42. Leofanti, G., et al., *Catalyst characterization: characterization techniques*. Catalysis Today, 1997. **34**(3): p. 307-327.
43. Melo, P., *Activación de un residuo siderúrgico para su uso como catalizador en base a hierro en la hidrogenación de CO*, in *Departamento de Ingeniería Química*. 2016, Universidad de Concepción. p. 71.
44. Jones, R.D. and C.H. Bartholomew, *Improved flow technique for measurement of hydrogen chemisorption on metal catalysts*. Applied Catalysis, 1988. **39**: p. 77-88.
45. Couble, J. and D. Bianchi, *Experimental Microkinetic Approach of the Surface Reconstruction of Cobalt Particles in Relationship with the CO/H₂ Reaction on a Reduced 10% Co/Al₂O₃ Catalyst*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(28): p. 14544-14557.
46. Couble, J. and D. Bianchi, *Heats of adsorption of linearly adsorbed CO species on Co²⁺ and Co⁰ sites of reduced Co/Al₂O₃ catalysts in relationship with the CO/H₂ reaction*. Applied Catalysis A: General, 2012. **445-446**: p. 1-13.
47. Weststrate, C.J., J. van de Loosdrecht, and J.W. Niemantsverdriet, *Spectroscopic insights into cobalt-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis: A review of the carbon monoxide interaction with single crystalline surfaces of cobalt*. Journal of Catalysis, 2016. **342**: p. 1-16.

48. Heal, M.J., E.C. Leisegang, and R.G. Torrington, *Infrared studies of carbon monoxide and hydrogen adsorbed on silica-supported iron and cobalt catalysts*. Journal of Catalysis, 1978. **51**(3): p. 314-325.
49. Beitel, G.A., et al., *A Combined in-Situ PM-RAIRS and Kinetic Study of Single-Crystal Cobalt Catalysts under Synthesis Gas at Pressures up to 300 mbar*. The Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(20): p. 4035-4043.
50. Couble, J. and D. Bianchi, *Experimental microkinetic approach of the CO/H₂ reaction on Pt/Al₂O₃ using the Temkin formalism. 2. Coverages of the adsorbed CO and hydrogen species during the reaction and rate of the CH₄ production*. Journal of Catalysis, 2017. **352**: p. 686-698.
51. Couble, J. and D. Bianchi, *Experimental microkinetic approach of the CO/H₂ reaction on Pt/Al₂O₃ using the Temkin formalism. 1. Competitive chemisorption between adsorbed CO and hydrogen species in the absence of reaction*. Journal of Catalysis, 2017. **352**: p. 672-685.
52. Derrouiche, S. and D. Bianchi, *Heats of adsorption of the linear and bridged CO species on a Ni/Al₂O₃ catalyst by using the AEIR method*. Applied Catalysis A: General, 2006. **313**(2): p. 208-217.
53. Papp, H., *The chemisorption of carbon monoxide on a Co(0001) single crystal surface; studied by LEED, UPS, EELS, AES and work function measurements*. Surface Science, 1983. **129**(1): p. 205-218.
54. Papp, H., *The Chemisorption of Carbon Monoxide on a Co(10 $\bar{1}$ 0) Single Crystal Surface. Studied by LEED, UPS, EELS, AES and Work Function Measurements*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1982. **86**(6): p. 555-562.
55. Papp, H., *Chemisorption and reactivity of carbon monoxide on a Co(11 $\bar{2}$ 0) single crystal surface; Studied by LEED, UPS, EELS, AES and work function measurements*. Surface Science, 1985. **149**(2): p. 460-470.
56. Li, B., et al., *Vacancy-mediated diffusion of carbon in cobalt and its influence on CO activation*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12**(28): p. 7848-7855.
57. Pick, Š., *Density-functional study of the CO adsorption on the ferromagnetic fcc Co (0 0 1) film surface*. Surface Science, 2010. **604**(3-4): p. 265-268.
58. Jenkins, S.J. and D.A. King, *Theory of CO adsorption on Co{10 $\bar{1}$ 0}*. Surface Science, 2002. **504**: p. 138-144.
59. Temkin, M.I., *The Kinetics of Some Industrial Heterogeneous Catalytic Reactions*, in *Advances in Catalysis*, D.D. Eley, H. Pines, and P.B. Weez, Editors. 1979, Academic Press. p. 173-291.
60. Liu, J., D. Hibbitts, and E. Iglesia, *Dense CO Adlayers as Enablers of CO Hydrogenation Turnovers on Ru Surfaces*. Journal of the American Chemical Society, 2017. **139**(34): p. 11789-11802.
61. Van Hardeveld, R. and F. Hartog, *The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals*. Surface Science, 1969. **15**(2): p. 189-230.

62. Reboredo, F.A. and G. Galli, *Size and structure dependence of carbon monoxide chemisorption on cobalt clusters*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(15): p. 7979-7984.
63. Liao, K., et al., *Single-crystal adsorption calorimetry and density functional theory of CO chemisorption on fcc Co {110}*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(11): p. 4059-4065.
64. Liu, J.-X., et al., *Particle size and crystal phase effects in Fischer-Tropsch catalysts*. Engineering, 2017. **3**(4): p. 467-476.
65. Borg, Ø., et al., *Fischer-Tropsch synthesis: Cobalt particle size and support effects on intrinsic activity and product distribution*. Journal of Catalysis, 2008. **259**(2): p. 161-164.
66. Xiong, H., et al., *Correlating the preparation and performance of cobalt catalysts supported on carbon nanotubes and carbon spheres in the Fischer-Tropsch synthesis*. Journal of Catalysis, 2011. **278**(1): p. 26-40.
67. Ralston, W.T., et al., *Evidence of Structure Sensitivity in the Fischer-Tropsch Reaction on Model Cobalt Nanoparticles by Time-Resolved Chemical Transient Kinetics*. Angewandte Chemie International Edition, 2017. **56**(26): p. 7415-7419.
68. Herranz, T., et al., *Influence of the cobalt particle size in the CO hydrogenation reaction studied by in situ X-ray absorption spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry B, 2009. **113**(31): p. 10721-10727.
69. Tuxen, A., et al., *Size-dependent dissociation of carbon monoxide on cobalt nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(6): p. 2273-2278.
70. Liu, J.-X., et al., *Crystallographic dependence of CO activation on cobalt catalysts: HCP versus FCC*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(44): p. 16284-16287.
71. Liu, J.-X., H.-Y. Su, and W.-X. Li, *Structure sensitivity of CO methanation on Co (0001), (1 0 $\bar{1}$ 2) and (1 1 $\bar{2}$ 0) surfaces: Density functional theory calculations*. Catalysis Today, 2013. **215**: p. 36-42.
72. van Helden, P., I.M. Ciobîcă, and R.L.J. Coetzer, *The size-dependent site composition of FCC cobalt nanocrystals*. Catalysis Today, 2016. **261**: p. 48-59.
73. Zhuo, M., A. Borgna, and M. Saeys, *Effect of the CO coverage on the Fischer-Tropsch synthesis mechanism on cobalt catalysts*. Journal of Catalysis, 2013. **297**: p. 217-226.
74. Shetty, S. and R.A. van Santen, *Hydrogen induced CO activation on open Ru and Co surfaces*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12**(24): p. 6330-6332.
75. van Helden, P., J.-A. van den Berg, and I.M. Ciobîcă, *Hydrogen-assisted CO dissociation on the Co (211) stepped surface*. Catalysis Science & Technology, 2012. **2**(3): p. 491-494.
76. Ge, Q. and M. Neurock, *Adsorption and activation of CO over flat and stepped Co surfaces: a first principles analysis*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(31): p. 15368-15380.

77. Petersen, M.A., et al., *Revisiting CO Activation on Co Catalysts: Impact of Step and Kink Sites from DFT*. ACS Catalysis, 2017. **7**(3): p. 1984-1992.
78. Li, L., et al., *Silica-encapsulated bimetallic Co–Ni nanoparticles as novel catalysts for partial oxidation of methane to syngas*. Catalysis Communications, 2012. **26**: p. 72-77.
79. Mile, B., et al., *The location of nickel oxide and nickel in silica-supported catalysts: Two forms of “NiO” and the assignment of temperature-programmed reduction profiles*. Journal of Catalysis, 1988. **114**(2): p. 217-229.
80. Clause, O., L. Bonneviot, and M. Che, *Effect of the preparation method on the thermal stability of silica-supported nickel oxide as studied by EXAFS and TPR techniques*. Journal of Catalysis, 1992. **138**(1): p. 195-205.
81. Fogler, H.S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*. 1999: Prentice Hall PTR.
82. Froment, G.F., K.B. Bischoff, and J. De Wilde, *Chemical Reactor Analysis and Design, 3rd Edition*. 2010: John Wiley & Sons, Incorporated.
83. Haynes, W.M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 92nd Edition*. 2011: CRC Press.
84. Fuller, E.N., P.D. Schettler, and J.C. Giddings, *NEW METHOD FOR PREDICTION OF BINARY GAS-PHASE DIFFUSION COEFFICIENTS*. Industrial & Engineering Chemistry, 1966. **58**(5): p. 18-27.

ANEXOS

A.1 Verificación de limitaciones de transferencia de masa

Para asegurar mediciones de velocidad cinéticas intrínsecas, todos los experimentos debieron ser llevados a cabo en ausencia de limitaciones de transferencia de materia. A continuación se verifican estos supuestos.

Transferencia de masa externa

El criterio de Mears para ausencia de limitación de transferencia de masa externa fue utilizado. En este se establece que [81]:

$$C_{Mears} = \frac{r_{CO}\rho_b n}{k_c a_c \varepsilon_b C_{CO,b}} < 0.15$$

El caso más desfavorable corresponde al catalizador más activo (Co-33 nm), a la máxima temperatura de reacción (300°C=573K). El orden de reacción aparente del reactivo limitante (CO) se estima en 1. La densidad aparente del lecho se midió experimentalmente obteniéndose un valor de 0.58 g/cm³.

El valor de área superficial específica (a_c), se estima suponiendo partículas esféricas [82], i.e.:

$$a_c = \frac{6}{d_p}$$

Los pellets de catalizadores se tamizaron obteniéndose un tamaño de pellet de 150 μ m. La porosidad del lecho se estima utilizando la densidad de la sílice amorfa [83] de 2.196 g/cm³, de la siguiente forma:

$$\varepsilon_b = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} = 1 - \frac{580}{2196} = 0.74$$

Así, se tiene la siguiente tabla:

Tabla A. 1: Parámetros principales relacionados con la transferencia de masa

r_a	Velocidad de consumo del reactivo limitante (CO)	$1.67 \times 10^{-2} \text{ [mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}]$
ρ_b	Densidad del lecho catalítico	$580 \text{ [kg}_{\text{cat}} \text{ m}^{-3}]$
n	Orden de reacción	1
d_p	Diámetro de pellet de catalizador	$1.5 \times 10^{-4} \text{ [m]}$
a_c	Área superficial específica	$4 \times 10^4 \text{ [m}^2 \text{ m}^{-3}]$
ε_b	Porosidad del lecho	0.74

Para calcular el coeficiente de transferencia de masa es necesario calcular el Re, de acuerdo a:

$$Re = \frac{\rho_{mix} u_s d_p}{\mu_{mix}}$$

$$\rho_{mix} = \sum_i y_i C_{tot} M_i, \quad \text{con } C_{tot} = \frac{p_{tot}}{RT}$$

Considerando que la mayor actividad catalítica se da para la condición 1kPa CO-13kPa H₂- 87 kPa N₂ 300°C-200 mL/min, se obtiene

Tabla A. 2 Parámetros fisicoquímicos relacionados con la verificación de limitaciones difusionales

p_{tot}	Presión total del sistema	101325 [Pa]
R	Constante de los gases ideales	$8.314 \text{ [m}^3 \text{ Pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$
T	Temperatura en el reactor	573 [K]
C_{tot}	Concentración total de la fase gaseosa	$21.3 \text{ [mol m}^{-3}]$
ρ_{mix}	Densidad de la mezcla gaseosa	$0.524 \text{ [kg m}^{-3}]$

Con respecto a la velocidad superficial se tiene que, el reactor es de 316S (40S) de 3/8", por lo tanto, su área transversal para el flujo es de $1.23 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. De esta manera

$$u_s = \frac{F^{in} T p^0}{A_r \varepsilon_b p T^0} = 7.08 \times 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$$

Considerando:

Tabla A. 3: Parámetros relacionados con la verificación de limitaciones difusionales

F^{in}	Flujo volumétrico alimentado a condiciones estándar	$3.33 \times 10^{-6} \text{ [m}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$
A_r	Área transversal del reactor	$1.23 \times 10^{-4} \text{ [m}^2\text{]}$
T^0	Temperatura estándar	298 [K]
p^0	Presión estándar	101325 [Pa]

Como el gran porcentaje de gas es N_2 , se supone una viscosidad dinámica igual a la del N_2 a 300°C , i.e. $\mu_{mix} = 2.86 \times 10^{-5} \text{ Pa s}$.

Así,

$$Re = \frac{\rho_{mix} u_s d_p}{\mu_{mix}} = \frac{0.524 \times 7.08 \times 10^{-2} \times 1.5 \times 10^{-4}}{2.86 \times 10^{-5}} = 0.19$$

Como $Re < 2300$, el flujo es laminar y se puede utilizar la siguiente correlación para obtener el coeficiente de transferencia de masa, k_c [81]:

$$Sh = \frac{k_c d_p}{D_{AB}} = 2 + 0.6 Re^{0.5} Sc^{0.33}$$

La difusividad de CO en N_2 (componente más abundante) se calcula utilizando [84]: $D_{AB} = 6.43 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Luego,

$$Sc = \frac{\mu_{mix}}{\rho_{mix} D_{AB}} = \frac{2.86 \times 10^{-5}}{0.524 \times 6.43 \times 10^{-5}} = 0.85$$

Y por lo tanto, $Sh = 2.25$ y $k_c = 9.65 \times 10^{-1} \text{ m s}^{-1}$.

Ahora la concentración en el seno del fluido del reactante limitante (CO), se puede aproximar por:

$$C_{CO,b} = y_{CO}^{in} C_{tot} \left(1 - \frac{X_{CO}}{2}\right) = 0.01 \times 21.3 \left(1 - \frac{0.15}{2}\right) = 1.97 \times 10^{-1} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

Finalmente,

$$C_{mears} = \frac{r_a \rho_b n}{k_c a_c \varepsilon_b C_{CO,b}} = \frac{1.67 \times 10^{-2} \times 580 \times 1}{9.65 \times 10^{-1} \times 4 \times 10^4 \times 0.74 \times 1.97 \times 10^{-1}} = 0.00174$$

$$< 0.15$$

Demostrando, que las limitaciones de transferencia de masa externa pueden ser despreciadas.

Transferencia de masa interna

Para verificar si existen limitaciones de transferencia de masa intra-partícula que estén jugando un rol importante en la reacción, se aplica el criterio de Weisz-Prater, dado por [81]:

$$\Phi = \frac{n+1}{2} \frac{r_a \rho_b}{D_e a_c^2 C_{CO,i} \varepsilon_b} < 0.3$$

Es necesario calcular la difusividad efectiva, de [81] se tiene que:

$$D_e = \frac{1}{\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{Kn}}}$$

$$Y D_{Kn} = \frac{\bar{v} D_P}{3}$$

$$\bar{v} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} = \left(\frac{8 \times 1.38 \times 10^{-16} \left(\frac{erg}{k} \right) * 573 K * 6.02 \times 10^{23} mol^{-1}}{\pi * 28 \frac{g}{mol}} \right)^{0.5}$$

$$= 6.5797 \times 10^4 \frac{cm}{s} = 6.5797 \times 10^2 m/s$$

Donde D_p corresponde al diámetro promedio de los poros (5 nm para la sílice utilizada), y por lo tanto,

$$D_{Kn} = \frac{6.5797 \times 10^2 \times 5 \times 10^{-9}}{3} = 1.096 \times 10^{-6} \frac{m^2}{s}$$

$$D_e = 1.078 \times 10^{-6} \frac{m^2}{s}$$

Finalmente,

$$\Phi = 0.04 < 0.3$$

Por lo tanto, las limitaciones por transferencia de masa interna pueden ser despreciadas.



A.2 Corrección de la desactivación de catalizadores de Co/SiO₂

Como se detalló en la sección 5.1.3.1 los catalizadores de cobalto se desactivaron en las condiciones experimentales trabajadas. A modo de ejemplo de cómo se corrigió la desactivación se presenta el procedimiento para los valores de TOF de CO del catalizador Co-13nm a 300°C de la Figura 5.5. Este catalizador proviene de condiciones de reacción isotermales a 250°C y 280°C. En las cuales a través de una repetición de la condición inicial a cada temperatura se estimó una fracción de sitios activos al finalizar los experimentos a 280°C de 0.17 (valor obtenido al comparar las TOF de CO medidas de la condición inicial y su repetición). Luego, para la condición inicial de 300°C (1kPa CO-18kPa H₂) se realiza un ajuste exponencial del decaimiento de la actividad (ver Figura A. 1). Se realizó el ajuste con los puntos experimentales superiores a 1h, debido a que se estimó que en la primera hora existe una combinación entre la desactivación de los sitios activos y un acercamiento al estado estacionario.

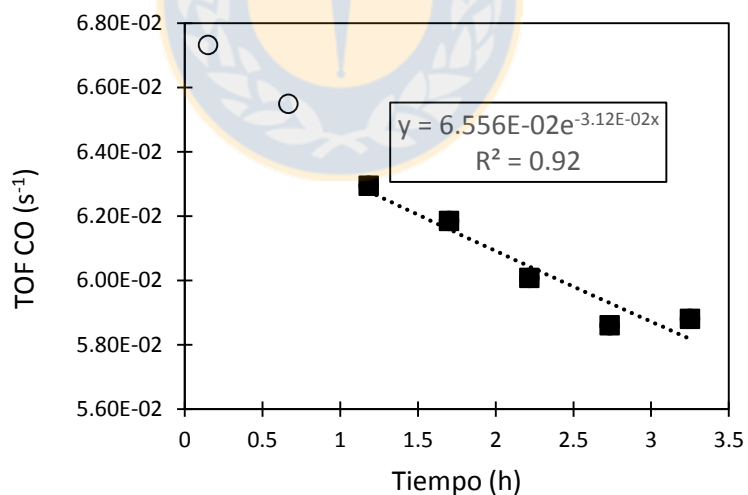


Figura A. 1: Ajuste exponencial del decaimiento de la actividad para el catalizador Co-13nm en la condición experimental 1kPa CO-18kPa H₂ 300°C.

Se asume que este modelo de desactivación es válido para la temperatura de 300°C y para las presiones parciales de 1-2kPa CO y 10-30 kPa H₂. Al usar el modelo de

desactivación exponencial y corregir con el tiempo de la Figura 5.5 se obtiene la Figura A. 2. En esta última se observa que la TOF de CO para 1kPa CO-18kPa H₂ a 3 h es prácticamente la misma (2% de diferencia) que se obtiene 21 h más tarde, lo que confirma la validez de suponer que el modelo es válido para distintas presiones parciales de H₂ y CO.

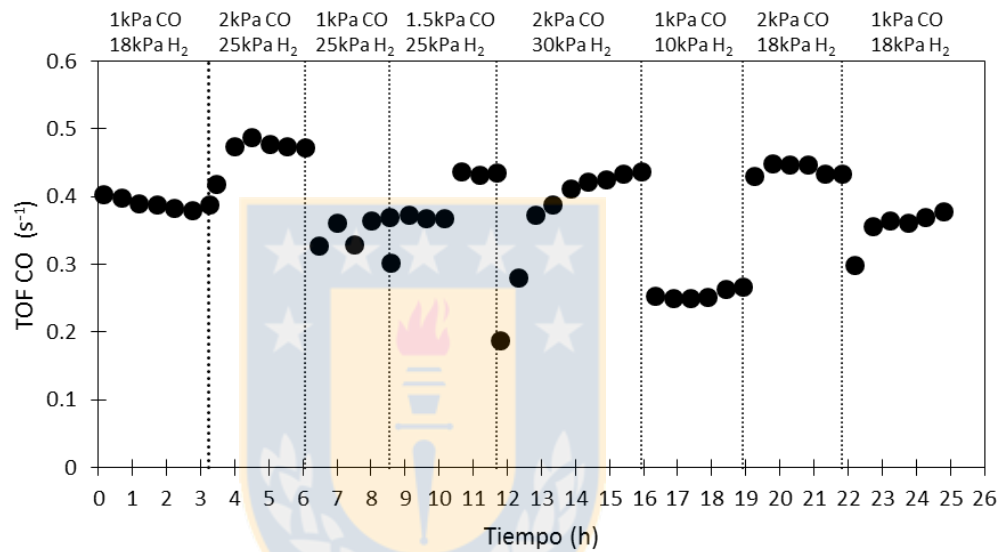


Figura A. 2: TOF de CO corregida para el catalizador Co-13nm a 300°C.

A.3 Efecto del tamaño de partícula de cobalto para otras temperaturas

En la Figura A. 3 se aprecia que el mismo efecto de tamaño de partícula (cualitativamente) se observó tanto a las condiciones de temperatura de 250, 280 y 300°C.

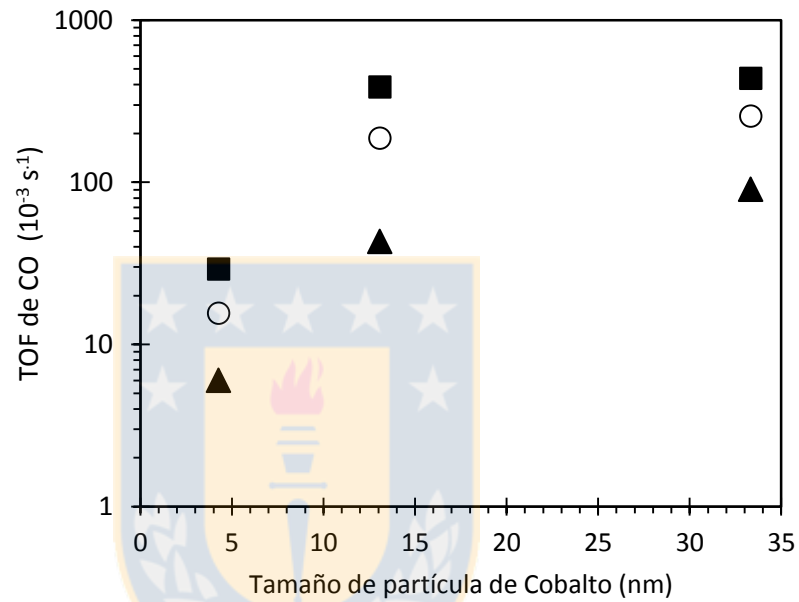


Figura A. 3 Efecto del tamaño de partícula de cobalto para 1kPa CO-18kPa H₂ (▲): 250°C, (○): 280°C y (■): 300°C.

A.4 Ajuste tipo Temkin-Langmuir (segunda adición de H*) en catalizadores de Co

Como se mencionó en la sección 5.1.4, también se ajustaron los datos de las mediciones cinéticas a un mecanismo de reacción que considera la segunda adición de H* (paso 4), i.e. la hidrogenación de HCO*, como el paso cinéticamente relevante. Esto implica que el modelo cinético a través de los supuestos de Temkin-Langmuir queda expresado por la siguiente ecuación:

$$TOF_{CO} = \frac{\alpha P_{H_2} (RT)}{\Delta Q_{CO}} \frac{(P_{CO}(K_{CO}^0 - K_{CO}^1))}{(1 + K_{CO}^0 P_{CO})(1 + K_{CO}^1 P_{CO})} \quad (A.1)$$

Las mediciones cinéticas de los catalizadores de cobalto se ajustaron a la ecuación A.1 obteniéndose R² de 0.92 para Co-4nm, 0.88 para Co-13 nm y 0.8 para Co-33nm. Los parámetros ajustados se resumen en la siguiente tabla:

Tabla A. 4: Parámetros para ajustar la TOF de consumo de CO experimental de acuerdo a la ecuación (5.14), coeficiente de determinación ajustado del modelo Temkin-Langmuir de cada catalizador y energía de activación aparente obtenida de la dependencia con la temperatura del parámetro α

Parámetro	Co-4nm	Co-13nm	Co-33nm
$\alpha(250^\circ C)$ [s ⁻¹ Pa ^{-0.5}]	5.44E-06	1.04E-05	1.91E-05
$\alpha(280^\circ C)$ [s ⁻¹ Pa ^{-0.5}]	9.61E-06	4.23E-05	8.15E-05
$\alpha(300^\circ C)$ [s ⁻¹ Pa ^{-0.5}]	1.71E-05	1.04E-04	3.14E-04
$Q_{CO}(0)$ [kJ·mol ⁻¹]	141	106	93.0
$Q_{CO}(1)$ [kJ·mol ⁻¹]	87	88	92.9
R ²	0.92	0.88	0.80
E_{app} [kJ mol ⁻¹]	56	114	137

Para el caso de Co-33nm al ajustar se obtiene que Q_{co}(0)=Q_{co}(1)=93 kJ/mol, inconsistente con lo medido a través de los experimentos FTIR (sección 5.1.2.1), en donde se estableció tanto para Co-4nm como para Co-33nm la existencia una heterogeneidad superficial y/o un efecto de la cobertura de CO en el calor de adsorción de CO (Q_{co}(0)>Q_{co}(1)).

A.5 Cobertura experimental medida para catalizador a condiciones de reacción

Con respecto a uno de los experimentos *operando*-FTIR, se observó que cuando el catalizador Co-33nm se sometió a una condición de reacción de 250°C y 2kPa CO-18kPa H₂ se midió la cobertura de CO lineal experimental (utilizando como cobertura total el área bajo la banda de CO(ads) a 150°C y 2kPaCO-18kPa H₂, ver) obteniéndose un valor de 0.7 ML, este valor fue mencionado en la sección 5.1.4 con el objetivo de estimar la entalpía de adsorción de H₂ en presencia de una alta cobertura de CO 0.7ML.

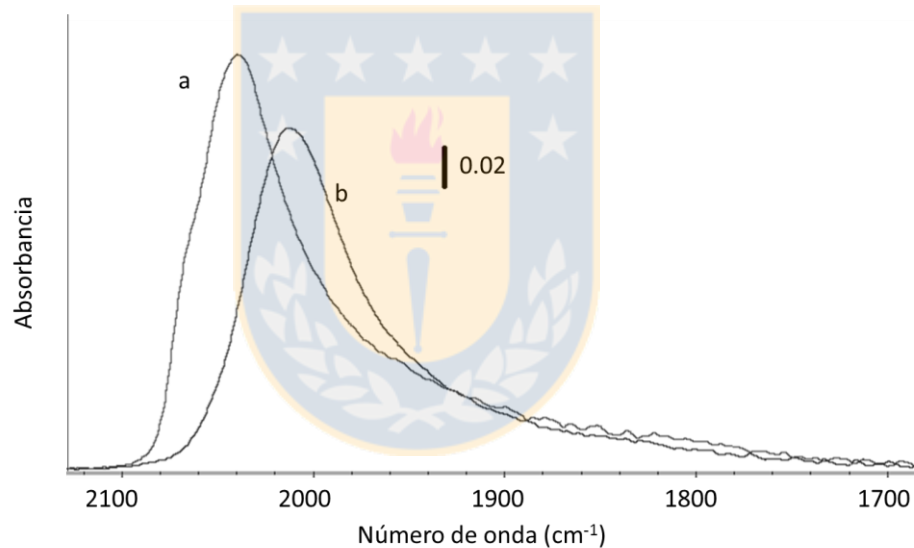


Figura A. 4: Banda de CO lineal adsorbido sobre Co-33nm para (a): condición de saturación de CO, i.e. 2kPa CO-18kPa H₂ 150°C, (b): condición de reacción de 2kPa CO-18kPa H₂ 250°C. Áreas bajo las bandas infrarrojas entregan una cobertura experimental de CO de 0.7.