

Alianza para el Desarrollo Tecnológico e Innovación en Eficiencia Energética e Hidrógeno

PROGRAMA:

Incremento del Grado de Madurez Tecnológico (TRL) de Sistemas Energéticos Sostenibles y Eficientes para la Transición Energética y la Reindustrialización del País

PROYECTO 105483:

Alistamiento y evaluación de un sistema PtG con diferentes fuentes de energía renovable y CO₂ biogénico, para pasar de un TRL 5 a un TRL 7

Informe Técnico:

Estado del arte sobre el desarrollo de catalizadores para metanación

Elaborado por:

Oscar Enrique Medina Erazo

Alexander Santamaria Palacio

Diana Patricia López López

Andrés Adolfo Amell Arrieta

SECCIÓN 1

REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE SOBRE EL DESARROLLO DE CATALIZADORES NI-CO Y NI-CE

1. Introducción.

El desarrollo de catalizadores ha sido un campo crucial en la investigación científica y tecnológica debido a su papel fundamental en una amplia gama de procesos industriales, ambientales y energéticos. Entre los materiales catalíticos más estudiados se encuentran aquellos basados en níquel (Ni) debido a su alta actividad, disponibilidad y costo relativamente bajo en comparación con metales preciosos como el platino o el paladio. En particular, los catalizadores de níquel-cobalto (Ni-Co) y níquel-cerio (Ni-Ce) han captado una atención considerable debido a sus propiedades únicas y su rendimiento superior en diversas reacciones catalíticas. Los catalizadores Ni-Co son de especial interés debido a la sinergia entre níquel y cobalto, que resulta en una mejora significativa de la actividad catalítica y la estabilidad. Esta combinación ha demostrado ser eficaz en reacciones como la reforma de metano con dióxido de carbono (reforma seca del metano), una reacción crucial para la producción de gas de síntesis (syngas), la reacción de metanación de CO₂ y la mitigación de gases de efecto invernadero. La mejora en la actividad catalítica de los sistemas Ni-Co se atribuye a varios factores, incluyendo la modificación de la estructura electrónica del níquel por la incorporación de cobalto, lo que facilita la disociación de moléculas de reactivos y la adsorción de especies intermedias. Además, la presencia de cobalto puede mejorar la resistencia a la sinterización y a la deposición de carbono, dos desafíos comunes en los catalizadores de níquel puro. Los métodos de síntesis y preparación de catalizadores Ni-Co, como la coprecipitación, impregnación y síntesis solvotérmica, juegan un papel crucial en la optimización de sus propiedades catalíticas.

Por otro lado, los catalizadores Ni-Ce destacan por la inclusión de cerio, un elemento conocido por sus propiedades redox y su capacidad para almacenar y liberar oxígeno. Esta característica es particularmente beneficiosa en reacciones como la metanación de CO₂ y la oxidación de hidrocarburos, donde el cerio puede ayudar a mantener la actividad del níquel y a prevenir la desactivación del catalizador. La capacidad del cerio para alternar entre los estados de oxidación +3 y +4 facilita la eliminación de depósitos de carbono y mejora la estabilidad térmica del catalizador. La interacción entre níquel y cerio también puede conducir a la formación de especies activas en la superficie del catalizador, aumentando la densidad de sitios activos y mejorando la selectividad hacia los productos deseados. Además, la sinergia entre Ni y Ce puede ser ajustada mediante la modificación de la composición y la estructura del catalizador, así como a través del empleo de soportes adecuados como alúmina o sílice. Este documento revisa el estado del arte en el desarrollo de catalizadores Ni-Co y Ni-Ce, abordando aspectos clave como las metodologías de síntesis, caracterización estructural y morfológica, y su desempeño en la metanación de CO₂ con el objetivo de proporcionar una visión comprensiva de los avances recientes y las oportunidades emergentes en el diseño de catalizadores basados en níquel.

2. Desarrollo de catalizadores Ni-Co para metanación de CO₂.

El cobalto (Co) está posicionado adyacente al níquel (Ni) en la tabla periódica y comparte características químicas similares, como la capacidad de integrarse sin problemas en la estructura reticular del Ni metálico. Esta compatibilidad permite que el Co altere efectivamente las propiedades electrónicas de los catalizadores basados en Ni a través de sus transiciones fáciles entre sus estados de oxidación (Co(III), Co(II) y Co⁰). Estas alteraciones son beneficiosas para mejorar el rendimiento de los catalizadores basados en Ni [1]. Los catalizadores bimetálicos Ni-Co son especialmente reconocidos por sus propiedades catalíticas mejoradas, a menudo superando a sus contrapartes monometálicas. La sinergia entre Ni y Co en estos catalizadores aumenta la actividad catalítica y contribuye a una mayor estabilidad, haciéndolos altamente efectivos para los procesos de metanación de CO₂. La presencia de Co es especialmente ventajosa al aumentar la conversión de CO₂ en temperaturas medias y altas. La investigación ha demostrado que el Co exhibe una mayor actividad y mejor resistencia a la desactivación que el Ni, subrayando su potencial para mejorar la eficiencia y durabilidad de los catalizadores de metanación [2].

Un estudio significativo de Zhang et al.[3] sobre catalizadores Ni-Co mono y bimetálicos en el reformado seco del metano destaca técnicas aplicables a la metanación de CO₂, específicamente optimizando las proporciones de Ni-Co y métodos de preparación que pueden potencialmente mejorar la eficiencia de conversión catalítica. Esta investigación arroja luz sobre la adaptabilidad de los catalizadores Ni-Co bajo condiciones de reacción similares a las encontradas en la metanación de CO₂, enfatizando su estabilidad operativa y resistencia a la desactivación. En un enfoque directo para la metanación de CO₂, Shafiee et al.[4] detallaron el rendimiento de los catalizadores Ni-Co soportados en Al₂O₃. Su estudio indicó que estos catalizadores podrían lograr una alta selectividad y tasa de conversión de metano, atribuida a la dispersión óptima de los metales Ni y Co y la interacción entre los metales y el soporte. Esta interacción es crucial para mejorar la adsorción de CO₂ y su posterior hidrogenación a metano. Un estudio notable de Guo et al.[5] destaca la regulación de las propiedades catalíticas mediante la adición de cobalto, donde variar las relaciones Co/Ni influyó en la eficiencia de conversión de CO₂. Los aspectos estructurales de estos catalizadores, revelados por diversas caracterizaciones como la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y la reducción programada por temperatura de hidrógeno (H₂-TPR), muestran que las características físicas como el tamaño de partícula y las constantes de la red de aleaciones NiCo se correlacionan directamente con la actividad catalítica (Figura 1). Un estudio notable demostró cómo la variación del contenido de cobalto podría llevar a modificaciones estructurales que mejoran la eficiencia de conversión de CO₂.

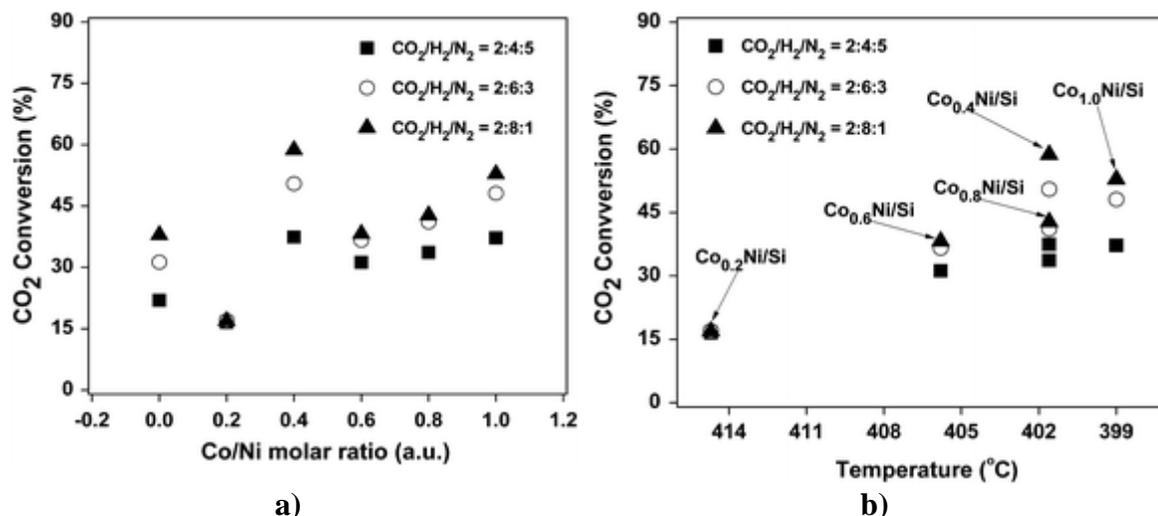


Figura 1. a) Dependencia entre las conversiones de CO₂ a 300 °C y las relaciones molares Co/Ni sobre catalizadores y b) dependencia entre las conversiones de CO₂ a 300 °C y las temperaturas de TPR para picos β sobre catalizadores bimetalicos. Condiciones de reacción: GHSV = 13200 ml h⁻¹ g⁻¹; P = 1 barra. Adaptado de Guo et al.[5].

En otro estudio, Xu et al.[6] corroboraron que una relación óptima de Co-Ni puede mejorar el rendimiento catalítico al mejorar la activación de hidrógeno y CO₂, aumentar la actividad a baja temperatura y reducir la energía de activación de la reacción. Señalaron que los catalizadores NiCo a menudo incorporan estructuras como la fase espinela NiCo/Al₂O₃, que aumenta ligeramente la alcalinidad del catalizador y ayuda en la formación del producto intermedio, el formato. Similarmente, Alrafei y colaboradores [7] utilizaron catalizadores de níquel (Ni) y níquel-cobalto (Ni-Co) soportados en alúmina, con diferentes proporciones de Ni y Co, para investigar el efecto del contenido de Ni y la influencia del Co en los catalizadores de Ni en un reactor de metanación de lecho empacado a escala de laboratorio. Se identificó un contenido óptimo de Ni-Co basado en la conversión de CO₂ y H₂, así como en la selectividad y rendimiento del CH₄. La adición de Co mejoró la reducibilidad de las especies de Ni y la dispersión de las partículas de Ni sobre el soporte, lo cual potenció la actividad y selectividad del catalizador hacia el CH₄. Además, se observó que se pueden utilizar temperaturas de reacción bajas (menores de 350 °C) al reducir el contenido de Ni (por ejemplo, 10% en peso). Este hecho crucial es favorable para la reducción del consumo energético total del proceso y para disminuir la desactivación de los catalizadores a alta temperatura (> 400 °C), como en el caso de la sinterización de la fase activa. Deng et al.[8] exploraron esto más a fondo preparando catalizadores compuestos de Ni-Co sin soportes adicionales. Sus hallazgos confirman que la aleación de Ni-Co de la fase espinela mejora el rendimiento del catalizador facilitando la transferencia de electrones de Ni a Co, evitando así la oxidación de Co a altas temperaturas y mejorando la estabilidad durante el proceso de metanación.

En pruebas que evalúan la desactivación por H₂S durante la conversión de CO₂ a metano, los catalizadores de Ni/Al₂O₃ mejorados con Co demostraron una notable capacidad para recuperarse del envenenamiento por H₂S [9]. Estos catalizadores recuperaron hasta un 13% de su rendimiento de metano al prevenir la formación de enlaces S2 en la superficie metálica después de períodos de regeneración. Este efecto se atribuye a la capacidad del Co para mejorar la dispersión de partículas de Ni, facilitar la activación de CO₂ y H₂ y aumentar la alcalinidad superficial.

Estudios han profundizado en los mecanismos de metanación de CO₂ sobre catalizadores Ni-Co, centrándose en los roles de los metales individuales y su interacción. Una revisión sobre este tema señaló que la adición de cobalto no solo ayuda a mejorar la actividad a baja temperatura, sino que también contribuye a una mayor selectividad de metano, abordando algunas de las limitaciones comunes de los catalizadores basados en níquel [10]. Estos estudios subrayan la versatilidad de los catalizadores bimetálicos Ni-Co en el manejo de reacciones pertinentes a la metanación de CO₂ y destacan las innovaciones continuas en la formulación de catalizadores y la optimización de procesos. Estos avances están destinados a impactar significativamente en el desarrollo de procesos de metanación de CO₂ eficientes y sostenibles, contribuyendo a los esfuerzos de reciclaje de carbono global y al objetivo más amplio de alcanzar la neutralidad de carbono

3. Desarrollo de catalizadores Ni-Ce para metanación de CO₂.

El CeO₂ representa un óxido básico que ha captado atención por su potencial en la metanación del dióxido de carbono. Es destacable que el CeO₂ cuenta con una gran área superficial, lo que mejora la dispersión de los metales. Además, posee la capacidad de almacenar y liberar oxígeno, fomentando un entorno de transferencia de electrones que cataliza la activación del CO₂. López et al.[11] realizaron un estudio monitoreando la superficie de los catalizadores Ni/CeO₂ durante condiciones de metanación de CO₂ usando Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X a Presión Ambiente Cercana (NAP-XPS) con radiación sincrotrón. Sus hallazgos sugieren que los procesos redox en la metanación de CO₂ involucran pares Ni²⁺-CeO₂/Ni⁰ y Ce⁴⁺/Ce³⁺. Además, una pequeña porción de níquel existe en la superficie del catalizador como NiO y carbonatos/hidróxidos de Ni²⁺ (aproximadamente el 20% del níquel superficial total). Sin embargo, estas especies no participan activamente en el mecanismo de metanación. La actividad aumentada de los catalizadores Ni/CeO₂ en la metanación de CO₂ está tentativamente vinculada a la presencia concurrente de sitios activos Ni²⁺-CeO₂ y Ni⁰, facilitando la disociación eficiente del CO₂ y H₂.

Varios catalizadores Ni/CeO₂ altamente activos para la metanación de CO₂ han sido reportados recientemente. Rui et al.[12] introdujeron un catalizador 10wt.% Ni/CeO₂ descompuesto por plasma mostrando un rendimiento catalítico excelente de 84.2% de conversión de CO₂ y 99.5% de selectividad de CH₄ a una alta velocidad espacial (56000 h⁻¹). La técnica de descomposición por plasma genera una estructura interfacial, donde los átomos de Ni se unen intrincadamente con los átomos de oxígeno interfacial del soporte de

CeO₂, formando abundantes sitios interfaciales Ni-CeO₂. En un estudio separado, Wang et al.[13] manipularon las interacciones metal-soporte dentro de Ni/CeO₂ variando tanto la temperatura de calcinación como la carga de Ni. Sus hallazgos revelaron que utilizar una carga de Ni del 5wt.% y una temperatura de calcinación de 800°C daba resultados óptimos, logrando una tasa de conversión de CO₂ del 83.1% y una selectividad de CH₄ del 98.0% a 350°C. Esta configuración fomentó una interacción ideal de Ni-CeO₂, elevó los niveles de vacantes de oxígeno, mejoró la reducibilidad y la distribución de sitios básicos, mejorando así el rendimiento del catalizador. Lin et al.[14] investigaron la influencia del tamaño del soporte de ceria manipulando la concentración de NaOH usando un método hidrotérmico. Entre los catalizadores Ni/CeO₂ probados, aquellos preparados con la menor concentración de NaOH exhibieron el menor tamaño de soporte, la mayor concentración de vacantes de oxígeno y la mayor interfaz de fase. Consecuentemente, este catalizador logró una tasa de conversión de CO₂ del 64% y una selectividad de CH₄ del 100% a 350°C.

Chen et al.[15] emplearon el método de precipitación de bicarbonato de amonio para fabricar catalizadores Ni/CeO₂ con diversas morfologías, incluyendo copos agregados, estructuras similares a escobas y gránulos irregulares. El catalizador tipo escoba exhibió un rendimiento excepcional, alcanzando una tasa de conversión de CO₂ del 67.5% y una selectividad de CH₄ del 99.6% a 240 °C. Además, las distintas morfologías del catalizador resultaron en concentraciones diferentes de vacantes de oxígeno en la superficie de los catalizadores Ni/CeO₂, con el catalizador tipo escoba mostrando una mayor abundancia de vacantes de oxígeno y grupos OH* en comparación con los otros dos catalizadores. El CeO₂ (110) emergió como un sustrato óptimo para fomentar vacantes de oxígeno y grupos OH*, cruciales para la formación de estructuras superficiales insaturadas coordinativamente (estructuras FLP). Estas estructuras FLP facilitaron la adsorción y activación del CO₂. La vía de metanación de CO también surgió como un contribuyente significativo a la reacción de metanación de CO₂, mejorando especialmente el rendimiento a baja temperatura de los catalizadores Ni/CeO₂. La interacción sinérgica entre la estructura FLP y la vía de metanación de CO incrementó aún más el rendimiento de la metanación de CO₂ a baja temperatura.

La morfología del cerio también fue evaluada por Pu et al.[16], quienes sintetizaron nanovarillas (NR), nanocubos (NC) y nanooctaedros (NO) de ceria con una carga de Ni del 1.5 wt.%. NiCe-NC y NiCe-NO, beneficiándose del fenómeno de Interacción Fuerte Metal-Soporte (SMSI), mostraron abundantes sitios interfaciales propicios para mecanismos redox. Por el contrario, NiCe-NR, con efectos limitados de SMSI, exhibió una cinética más lenta en la activación de CO₂, resultando en una menor actividad y selectividad de CH₄. El grado de encapsulación de partículas de Ni, influenciado por el efecto SMSI, se observó que seguía la tendencia de Ni/CeO₂-(111) > Ni/CeO₂-(100) > Ni/CeO₂-(110 + 100), reflejando la actividad de la hidrogenación de CO₂.

Feng et al.[17] desarrollaron una estructura novedosa para los catalizadores de Ni/CeO₂ mediante la impregnación de una estructura MOF a base de Ce con un precursor de Ni,

seguido de un proceso de calcinación. Este enfoque innovador dio como resultados catalizadores que presentan nanopartículas de Ni ultrafinas, alta dispersión y excelente estabilidad térmica, debido al efecto de confinamiento de los poros ultra pequeños derivados del MOF. Entre las diversas muestras probadas, el Ni/CeO₂ calcinado a 600°C exhibió el rendimiento catalítico más prometedor, atribuido a la mayor concentración de vacantes de oxígeno. Este catalizador logró una conversión de CO₂ del 70% y una selectividad de CH₄ del 98% a 350°. En otro trabajo, Lin et al.[18] aumentaron la eficiencia de la metanación de CO₂ al ingeniar nanopartículas de Ni altamente dispersas en contacto con las facetas CeO₂ (111) y (100). Estos catalizadores exhibieron una mayor densidad de vacantes de oxígeno en la superficie y una mayor abundancia de sitios básicos débiles que las muestras de referencia. Esta interacción condujo a una actividad significativamente mayor (2–3 veces) en la metanación de CO₂ mientras mantenían casi la total selectividad hacia el CH₄ y demostraban alta estabilidad. Para profundizar en las complejidades moleculares de la metanación de CO₂, Zhang et al.[19] utilizaron la teoría funcional de la densidad para elucidar el mecanismo de reacción intrínseco sobre los catalizadores de Ni/CeO₂, con el objetivo de delinear posibles vías de reacción. Para ilustrar la interacción entre el metal activo y el soporte en la superficie de Ni/CeO₂, se investigaron las propiedades electrónicas (incluyendo la densidad de estados parciales y la diferencia de densidad de carga) de la interfaz entre los nanocúmulos de Ni y la superficie CeO₂(111), como se muestra en la Figura 2a-b. El análisis teórico reveló que la robusta interacción metal-soporte entre la nanopartícula de Ni y el soporte de CeO₂ está estrechamente vinculada al traslado y acumulación de electrones hacia la interfaz. En el catalizador Ni/CeO₂, el nanocúmulo de Ni emerge como el sitio más activo para la adsorción y activación de las moléculas de CO₂. La metanación de CO₂ sobre el catalizador Ni/CeO₂ está predominantemente gobernada por la reacción de desplazamiento de agua-gas inversa (RWGS) acoplada con la vía de hidrogenación de CO, en lugar de vías que involucran la formación de formiato o la ruptura directa del enlace C–O. La vía de reacción principal para la metanación de CO₂ implica pasos sucesivos: CO₂* → HOCO* → CO* → HCO* → H₂CO* → CH₂* → CH₃* → CH₄*. La escisión asistida por hidrógeno del enlace C–O en H₂CO* juega un papel importante en la metanación de CO₂ y representa el paso limitante de la velocidad de la vía RWGS + hidrogenación de CO. El panel c ilustra una red de reacción a nivel molecular completa para la hidrogenación de CO₂ en catalizadores de Ni/CeO₂.

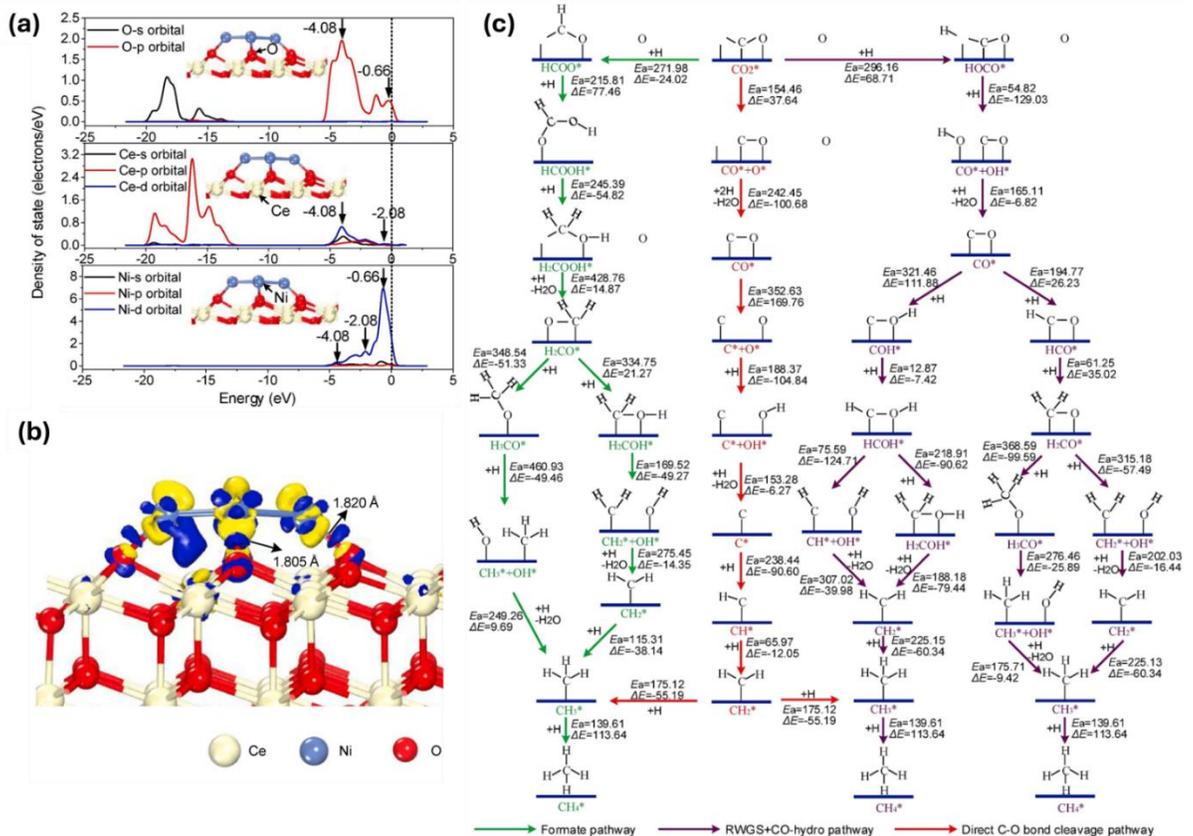


Figura 2. Propiedades electrónicas del catalizador de Ni/CeO₂: (a) densidad parcial de estados de diferentes átomos (insertos) en la interfaz metal-soporte, (b) diferencia de densidad de carga del catalizador de Ni/CeO₂. Las isosuperficies azules y amarillas indican las regiones de acumulación y agotamiento de carga, respectivamente. (c) Red de reacción de metanación de CO₂ sobre catalizador de Ni/CeO₂ a través de las diferentes vías. Adaptado de Zhang et al.[19]. Copyright 2021, Elsevier.

La ceria también se ha usado ampliamente como promotor debido a que puede mejorar la reducibilidad del níquel y por lo tanto la actividad catalítica [20]. Esto se debe al equilibrio entre los iones Ce⁴⁺ y Ce³⁺, lo que contribuye a una mejor formación de sitios básicos de resistencia media y a un aumento de las vacantes de oxígeno. Estas propiedades facilitan una mejor adsorción y activación de CO₂, lo que lleva a una mayor actividad de metanación. La presencia de cerio junto con otros lantánidos, como el lantano, a menudo produce efectos sinérgicos que mejoran aún más las propiedades catalíticas. Esta sinergia es particularmente efectiva cuando ambos elementos se introducen mediante procedimientos de preparación adecuados que optimicen su distribución e interacción con el níquel y el material de soporte. Zhou y otros colaboradores [21] exploraron cómo las diferentes concentraciones de cerio afectaban la metanación de CO₂ utilizando catalizadores de Ce-10%Ni/γ-Al₂O₃. El

catalizador con una composición de 5% Ce y 10% Ni logró la mayor conversión de CO₂, alcanzando aproximadamente el 73,5%. Por el contrario, el catalizador con 2,5% Ce y 10% Ni demostró una tasa de conversión ligeramente menor del 72,57% en condiciones de 400 °C.

Zhou et al.[21] sintetizaron alúmina mesoporosa a partir de NaAlO₂; los catalizadores Ni/Ce-Al₂O₃ se prepararon mediante el método de impregnación incipiente ultrasónica de sales precursoras en solución acuosa, seguido de una calcinación, mejorando la dispersión del metal y posiblemente la resistencia mecánica del material catalítico. La carga de Ni se mantuvo constante en el 10% mientras que la de Ce varió entre 0 y 10% en peso, y no se observó bloqueo de poros en ninguno de los materiales preparados. La actividad catalítica se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo (GHSV=7200 h⁻¹) con una alimentación de entrada con la siguiente composición: 15.4% CO₂, 61.6% H₂ y 23.0% Ar, logrando así una relación H₂/CO₂ = 4. A 400 °C, el catalizador con una composición de 5% Ce y 10% Ni logró la mayor conversión de CO₂, alcanzando aproximadamente el 73,5%. Por el contrario, el catalizador con 2,5% Ce y 10% Ni demostró una tasa de conversión ligeramente menor del 72,57%.

Kim et al.[20] investigaron los contenidos óptimos de Ce en los catalizadores Ni/Al₂O₃ para la metanación de CO₂. Los catalizadores se prepararon mediante el método de impregnación por humedad incipiente, con calcinación secuencial a 600 °C. Las actividades catalíticas disminuyeron en el orden Ni-Ce/Al₂O₃ (15% en peso) > Ni-Ce/Al₂O₃ (10% en peso) > Ni-Ce/Al₂O₃ (5% en peso) > Ni/Al₂O₃ > Ni-Ce/Al₂O₃ (20% en peso), evidenciando una carga óptima de Ce en el 15% en peso, aunque el rendimiento no alcanzó el equilibrio termodinámico previsto. Además, experimentos de H₂-TPR revelaron que los catalizadores que contenían Ce mostraron una fuerte interacción metal-soporte y el XPS indicó un cambio en el estado electrónico superficial de Ni, Ce y O en los catalizadores Ni/CeO₂-Al₂O₃ (aumento de las relaciones Ni⁰/Ni²⁺, Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺) y OD/(OL+OD+OH)). Ni-Ce/Al₂O₃ (15% en peso), que tenía un área superficial relativamente pequeña (92 m² g⁻¹), mostró una conversión de CO₂ mayor que el catalizador Ni/Al₂O₃ (98 m² g⁻¹) y rendimientos estables a 400 °C durante 80 h en términos de conversión de CO₂ (no se informa sobre posibles cambios en selectividades). Según los autores, esta actividad catalítica mejorada podría atribuirse más a Ni⁰ y defectos de oxígeno que a la concentración de Ce³⁺. De hecho, los catalizadores que tienen un alto contenido de Ce³⁺ podrían mostrar una actividad catalítica reducida debido a la baja densidad de vacantes de oxígeno, como confirmaron los datos de espectroscopía Raman.

Alarcón et al.[22] estudiaron la optimización de la cantidad de Ni, CeO₂ y γ-Al₂O₃ para obtener un alto rendimiento en Ni-CeO₂/γ-Al₂O₃. Los catalizadores se sintetizaron por impregnación en húmedo de ambos precursores de sal seguido de secado y calcinación a 500 °C, variando las cargas de Ni y Ce del 0 al 30% en peso. El rendimiento catalítico se evaluó en un reactor a escala de laboratorio a 300–400 °C, P = 0–5 bar, y velocidades espaciales de gas horarias (GHSVs) de 4500–54000 h⁻¹. La alimentación estaba compuesta por la relación

molar $H_2:CO_2$ estequiométrica = 4. Además, se evaluó la estabilidad catalítica del catalizador más prometedor durante 120 h y se comparó con una referencia comercial (METH 134). La mejor composición del catalizador fue 25% en peso de Ni, 20% en peso de CeO_2 que logró una conversión de CO_2 del 68–100% a 300 °C y en el rango de presión de 0–5 bar (GHSV 36,000 h^{-1}), con una selectividad del 100% hacia el metano durante 100 h. La presencia del contenido óptimo de soporte de $\gamma-Al_2O_3$ en este sistema es favorable en términos de área superficial, volumen de poros y, por lo tanto, disponibilidad para una adecuada dispersión del metal. La actividad catalítica óptima del catalizador se atribuyó principalmente al área superficial metálica, la reducibilidad del níquel y la formación de sitios base moderados para la adsorción de CO_2 . Los mismos autores estudiaron la estabilidad térmica y la resistencia al envenenamiento por azufre (impurezas de H_2S) del catalizador mencionado anteriormente y esto podría ser interesante en el marco de la metanación del biogás [23, 24].

Liu et al.[25] estudiaron la influencia de la concentración de CeO_2 (0.25–6% en peso) en catalizadores Ni- CeO_2/Al_2O_3 para la metanación de CO_2 , con un contenido de níquel del 15% en peso preparados mediante impregnación con boehmita ($AlOOH$). La reacción de metanación de CO_2 se llevó a cabo bajo presión atmosférica en un reactor de tubo de cuarzo de lecho fijo de flujo continuo. Los gases de alimentación se introdujeron al reactor a una velocidad espacial horaria de gas (GHSV) de 15000 mL ($gcat \cdot h$)⁻¹ bajo presión atmosférica a la temperatura de reacción deseada que oscilaba entre 200 y 450 °C. Interesantemente, la introducción de CeO_2 produjo una mejorada reducibilidad de los catalizadores basados en Ni pero, con cargas aumentadas, introdujo nuevas características a alta temperatura. Los autores observaron que el rendimiento catalítico de la metanación de dióxido de carbono sobre los catalizadores Ni- CeO_2/Al_2O_3 dependía fuertemente de la cantidad añadida de CeO_2 . Un contenido adecuado de CeO_2 causó un efecto significativo en la interacción entre el Ni y el soporte Al_2O_3 , llevando a un mejor rendimiento catalítico para 2% en peso de CeO_2 (rendimiento de CH_4 del 85% a 300 °C), no siendo mejorado con cargas mayores de CeO_2 .

Xu et al.[26] prepararon catalizadores Ni/ CeO_2/SiO_2 mediante un método de impregnación por combustión con un 10% en peso de Ni y entre 2 y 7% en peso de CeO_2 y, como comparación, catalizadores co-impregnados convencionales. Los rendimientos catalíticos se evaluaron en un reactor de lecho empacado con 200 mg de catalizador, relación H_2/CO_2 de 4, WHSV de 30 L· $gcat^{-1} \cdot h^{-1}$ y presión atmosférica. La introducción de CeO_2 en los catalizadores Ni/ SiO_2 mejoró la reducibilidad de las especies de Ni debido a las interfaces Ni-O-Ce. Además, la activación de CO_2 . El catalizador que contenía 5% en peso de CeO_2 mostró pequeñas partículas de Ni (6 nm) y una cantidad óptima de promotor, logrando los mejores rendimientos catalíticos (63% de conversión de CO_2 y 99% de selectividad a CH_4 a 300 °C), aún lejos del equilibrio termodinámico previsto. Este catalizador mostró buenas capacidades anti-sinterización y anti-coquización. De acuerdo con los datos previamente discutidos, los catalizadores con un mayor contenido de CeO_2 mostraron menor reducibilidad catalítica y actividad catalítica.

Wang et al.[27] investigaron la metanación de CO_2 en catalizadores Ni/MCM-41 con una concentración variable de CeO_2 del 5, 10, 20 y 30% en peso y 20% en peso por métodos de precipitación por deposición. Los reactivos se alimentaron a un tubo de acero inoxidable en un reactor de lecho fijo con una relación molar H_2/CO_2 de 4 y un GHSV de $9000 \text{ mL h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Todos los catalizadores promovidos con CeO_2 mostraron una mayor actividad catalítica en comparación con Ni/MCM-41. A $400 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica, el mejor rendimiento catalítico se mostró para 20% en peso de CeO_2 , con una conversión de CO_2 y una selectividad de CH_4 del 85.6% y 99.8%, respectivamente. Además, la adición de CeO_2 en el soporte MCM-41 llevó a una mejora de la dispersión de Ni y el consecuente aumento en la adsorción de CO_2 y el rendimiento catalítico, y a una reducción de la selectividad de CO. El catalizador investigado también mostró buenos resultados en términos de estabilidad y reactividad después de 30 h.

Westermann et al.[28] Investigaron catalizadores a base de níquel soportados en zeolita (USY) dopados con cerio. Observaron que el dióxido de carbono se adsorbe mucho más en el catalizador que contiene cerio debido a la presencia de sitios adicionales de adsorción/activación. Esto permitió un aumento en la conversión de CO_2 de aproximadamente un 30% a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, gracias a los sitios básicos leves creados por el CeO_2 . Además, la presencia de estos sitios modificó fuertemente la vía de reacción y también aumentó la selectividad hacia el CH_4 . Se investigaron los mecanismos de hidrogenación de CO_2 en NiCe-USY, detectándose formiatos ya desde $150 \text{ }^\circ\text{C}$, sin que se detectaran carbonilos adsorbidos. Esto apoya una vía que pasa por carbonatos puente, hidrógeno y bicarbonato y luego la formación de formatos como intermediarios, donde el Ce también mejoró la actividad del Ni hacia la disociación del hidrógeno. Bian et al.[29] estudiaron la metanación de óxidos de carbono (CO_x) usando un catalizador a base de níquel soportado en material mesoporoso (SBA-15). Analizaron el efecto de la adición de CeO_2 en el catalizador y su método de preparación, plasma de Barrera Dieléctrica (DBD) y calcinación térmica, para lograr un tiempo de preparación reducido, una distribución óptima de especies activas incluso bajo condiciones de preparación leves, y una actividad catalítica y vida útil mejoradas. El catalizador preparado por el método de plasma de barrera dieléctrica mostró una mejor actividad de metanación de CO_x promoviendo tanto la conversión de CO_2 como de CO, de 43% a 60% y de 20% a 43% a $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Además, el tratamiento del catalizador Ce- mediante la técnica de plasma de barrera dieléctrica mejoró significativamente la estabilidad y actividad para la metanación de CO_x , lo que se atribuyó a un aumento de los sitios activos de Ni, partículas más pequeñas de Ni, mayor dispersión de Ni y alta resistencia contra la formación de coque.

4. Conclusiones.

La proximidad de Co y Ni en la tabla periódica y sus características químicas similares permiten una integración eficiente de Co en la estructura reticular del Ni. Esta integración mejora las propiedades electrónicas de los catalizadores basados en Ni a través de las

transiciones de oxidación del Co (Co(III), Co(II) y Co⁰), lo cual es beneficioso para mejorar el rendimiento catalítico. Los catalizadores bimetalicos Ni-Co exhiben propiedades catalíticas superiores en comparación con sus contrapartes monometálicas, especialmente en la metanación de CO₂, debido a la sinergia entre ambos metales que aumenta la actividad catalítica y la estabilidad.

La inclusión de Co en los catalizadores de Ni es ventajosa para incrementar la conversión de CO₂ a temperaturas medias y altas. Co presenta una mayor actividad y resistencia a la desactivación que Ni, lo que subraya su potencial para mejorar la eficiencia y durabilidad de los catalizadores de metanación. Investigaciones han demostrado que la proporción óptima de Ni-Co y métodos específicos de preparación pueden mejorar significativamente la eficiencia de conversión catalítica en la metanación de CO₂.

Los estudios han indicado que la interacción entre los metales Ni y Co y sus soportes, como Al₂O₃, es crucial para mejorar la adsorción de CO₂ y su posterior hidrogenación a metano. La dispersión óptima de los metales y la interacción entre los metales y el soporte son fundamentales para lograr una alta selectividad y tasa de conversión de metano. La adición de Co mejora la reducibilidad de las especies de Ni y la dispersión de las partículas de Ni sobre el soporte, lo cual potencia la actividad y selectividad del catalizador hacia el CH₄.

La variación de la relación Co/Ni influye en la eficiencia de conversión de CO₂. La adición de Co regula las propiedades catalíticas, mejorando la activación del hidrógeno y el CO₂, aumentando la actividad a baja temperatura y reduciendo la energía de activación de la reacción. La formación de aleaciones Ni-Co y la fase espinela NiCo/Al₂O₃ contribuyen a una mayor estabilidad y rendimiento del catalizador. La investigación ha demostrado que una relación óptima de Co-Ni puede mejorar el rendimiento catalítico al mejorar la activación de hidrógeno y CO₂, aumentar la actividad a baja temperatura y reducir la energía de activación de la reacción. Los catalizadores Ni-Co a menudo incorporan estructuras como la fase espinela NiCo/Al₂O₃, que aumenta ligeramente la alcalinidad del catalizador y ayuda en la formación del producto intermedio, el formato.

El CeO₂ ha demostrado ser un excelente soporte y promotor en catalizadores de níquel debido a su capacidad para integrarse sin problemas en la estructura del Ni. Esta integración mejora significativamente las propiedades redox del sistema catalítico, facilitando la activación y descomposición del CO₂ y mejorando la resistencia a la desactivación del catalizador. La inclusión de CeO₂ mejora la dispersión de las partículas de níquel y la formación de sitios activos en la superficie del catalizador. Esta mejora en la dispersión optimiza la adsorción y activación del CO₂, incrementando así la eficiencia y selectividad del proceso de metanación. La presencia de CeO₂ incrementa las vacantes de oxígeno en la superficie del catalizador, lo cual es crucial para la activación del CO₂.

Los catalizadores Ni-CeO₂ muestran una mayor estabilidad operativa y resistencia a la desactivación en comparación con los catalizadores de Ni puros. La alta reducibilidad del CeO₂ permite una regeneración rápida y eficiente de los sitios activos, manteniendo la

actividad del catalizador a lo largo del tiempo y bajo condiciones de reacción severas. Estudios sobre la metanación de CO₂ han resaltado que los catalizadores Ni-CeO₂ pueden adaptarse eficientemente a diversas condiciones de reacción. La estabilidad operativa, la resistencia a la desactivación y la alta selectividad hacia la producción de metano hacen de estos catalizadores una opción prometedora para procesos industriales.

La metodología de preparación de los catalizadores, incluyendo técnicas como la coprecipitación, impregnación y síntesis solvotérmica, es crucial para optimizar las propiedades catalíticas. La caracterización estructural y morfológica, a través de técnicas como la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y la reducción programada por temperatura de hidrógeno (H₂-TPR), revela que las características físicas como el tamaño de partícula y las constantes de la red de aleaciones NiCo y NiCe se correlacionan directamente con la actividad catalítica.

Referencias.

- [1] Tsiotsias AI, Charisiou ND, Yentekakis IV, Goula MA. Bimetallic Ni-based catalysts for CO₂ methanation: a review. *Nanomaterials* 2020;11(1):28.
- [2] Pastor-Pérez L, Le Saché E, Jones C, Gu S, Arellano-Garcia H, Reina TR. Synthetic natural gas production from CO₂ over Ni-x/CeO₂-ZrO₂ (x= Fe, Co) catalysts: Influence of promoters and space velocity. *Catalysis Today* 2018;317:108-13.
- [3] Zhang X, Vajglova Z, Mäki-Arvela P, Peurla M, Palonen H, Murzin DY, et al. Mono- and Bimetallic Ni- Co Catalysts in Dry Reforming of Methane. *ChemistrySelect* 2021;6(14):3424-34.
- [4] Shafiee P, Alavi SM, Rezaei M, Jokar F. Promoted Ni-Co-Al₂O₃ nanostructured catalysts for CO₂ methanation. *International Journal of Hydrogen Energy* 2022;47(4):2399-411.
- [5] Guo M, Lu G. The regulating effects of cobalt addition on the catalytic properties of silica-supported Ni-Co bimetallic catalysts for CO₂ methanation. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 2014;113:101-13.
- [6] Xu L, Lian X, Chen M, Cui Y, Wang F, Li W, et al. CO₂ methanation over CoNi bimetal-doped ordered mesoporous Al₂O₃ catalysts with enhanced low-temperature activities. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018;43(36):17172-84.
- [7] Alrafei B, Polaert I, Ledoux A, Azzolina-Jury F. Remarkably stable and efficient Ni and Ni-Co catalysts for CO₂ methanation. *Catalysis Today* 2020;346:23-33.
- [8] Deng L, Liu X, Wang R, Wang C, Zhou G. Unsupported Ni-Co alloy as efficient catalysts for CO₂ methanation. *Journal of Alloys and Compounds* 2022;918:165472.
- [9] Mohammad NS. Nickel and Cobalt Oxides Based Catalysts for the Methanation Reaction. *Universiti Teknologi Malaysia*; 2013.
- [10] Liu Q, Bian B, Fan J, Yang J. Cobalt doped Ni based ordered mesoporous catalysts for CO₂ methanation with enhanced catalytic performance. *international journal of hydrogen energy* 2018;43(10):4893-901.

- [11] López-Rodríguez S, Davo-Quinonero A, Bailón-García E, Lozano-Castelló D, Villar-García IJ, Dieste VP, et al. Monitoring by in situ NAP-XPS of active sites for CO₂ methanation on a Ni/CeO₂ catalyst. *Journal of CO₂ Utilization* 2022;60:101980.
- [12] Rui N, Zhang X, Zhang F, Liu Z, Cao X, Xie Z, et al. Highly active Ni/CeO₂ catalyst for CO₂ methanation: Preparation and characterization. *Applied Catalysis B: Environmental* 2021;282:119581.
- [13] Wang T, Tang R, Li Z. Enhanced CO₂ methanation activity over Ni/CeO₂ catalyst by adjusting metal-support interactions. *Molecular Catalysis* 2024;558:114034.
- [14] Lin S, Li Z, Li M. Tailoring metal-support interactions via tuning CeO₂ particle size for enhancing CO₂ methanation activity over Ni/CeO₂ catalysts. *Fuel* 2023;333:126369.
- [15] Chen X, Ye R, Sun C, Jin C, Wang Y, Arandiyán H, et al. Optimizing low-temperature CO₂ methanation through frustrated Lewis pairs on Ni/CeO₂ catalysts. *Chemical Engineering Journal* 2024;484:149471.
- [16] Pu T, Chen J, Tu W, Xu J, Han Y-F, Wachs IE, et al. Dependency of CO₂ methanation on the strong metal-support interaction for supported Ni/CeO₂ catalysts. *Journal of Catalysis* 2022;413:821-8.
- [17] Feng X, Wang K, Zhou M, Li F, Liu J, Zhao M, et al. Metal organic framework derived Ni/CeO₂ catalyst with highly dispersed ultra-fine Ni nanoparticles: Impregnation synthesis and the application in CO₂ methanation. *Ceramics International* 2021;47(9):12366-74.
- [18] Lin S, Hao Z, Shen J, Chang X, Huang S, Li M, et al. Enhancing the CO₂ methanation activity of Ni/CeO₂ via activation treatment-determined metal-support interaction. *Journal of Energy Chemistry* 2021;59:334-42.
- [19] Zhang J, Yang Y, Liu J, Xiong B. Mechanistic understanding of CO₂ hydrogenation to methane over Ni/CeO₂ catalyst. *Applied Surface Science* 2021;558:149866.
- [20] Kim M-J, Youn J-R, Kim HJ, Seo MW, Lee D, Go KS, et al. Effect of surface properties controlled by Ce addition on CO₂ methanation over Ni/Ce/Al₂O₃ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* 2020;45(46):24595-603.
- [21] Zhou L, Wang Q, Ma L, Chen J, Ma J, Zi Z. CeO₂ promoted mesoporous Ni/γ-Al₂O₃ catalyst and its reaction conditions for CO₂ methanation. *Catalysis Letters* 2015;145:612-9.
- [22] Alarcón A, Guilera J, Díaz JA, Andreu T. Optimization of nickel and ceria catalyst content for synthetic natural gas production through CO₂ methanation. *Fuel processing technology* 2019;193:114-22.
- [23] Younas M, Loong Kong L, Bashir MJ, Nadeem H, Shehzad A, Sethupathi S. Recent advancements, fundamental challenges, and opportunities in catalytic methanation of CO₂. *Energy & Fuels* 2016;30(11):8815-31.
- [24] Dannesboe C, Hansen JB, Johannsen I. Catalytic methanation of CO₂ in biogas: Experimental results from a reactor at full scale. *Reaction Chemistry & Engineering* 2020;5(1):183-9.
- [25] Liu H, Zou X, Wang X, Lu X, Ding W. Effect of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen. *Journal of Natural Gas Chemistry* 2012;21(6):703-7.

- [26] Xu Y, Wan H, Du X, Yao B, Wei S, Chen Y, et al. Highly active Ni/CeO₂/SiO₂ catalyst for low-temperature CO₂ methanation: Synergistic effect of small Ni particles and optimal amount of CeO₂. *Fuel Processing Technology* 2022;236:107418.
- [27] Wang X, Zhu L, Liu Y, Wang S. CO₂ methanation on the catalyst of Ni/MCM-41 promoted with CeO₂. *Science of the total environment* 2018;625:686-95.
- [28] Westermann A, Azambre B, Bacariza M, Graça I, Ribeiro M, Lopes J, et al. The promoting effect of Ce in the CO₂ methanation performances on NiUSY zeolite: A FTIR In Situ/Operando study. *Catalysis Today* 2017;283:74-81.
- [29] Bian L, Zhang L, Zhu Z, Li Z. Methanation of carbon oxides on Ni/Ce/SBA-15 pretreated with dielectric barrier discharge plasma. *Molecular Catalysis* 2018;446:131-9.

SECCIÓN 2

REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE SOBRE EL USO DE CATALIZADORES NI CON BASE DE RUTENIO, COBALTO Y HIERRO PARA EL PROCESO DE METANACIÓN

5. Introducción

El cambio climático es uno de los desafíos más apremiantes que enfrenta la humanidad en el siglo XXI. La acumulación de dióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera, resultado de actividades industriales y de transporte, es una de las principales causas del calentamiento global. En respuesta a esta crisis, se han desarrollado diversas estrategias para mitigar las emisiones de CO_2 , entre las cuales destaca la captura y utilización del carbono (CCU). Una de las vías prometedoras para la CCU es la metanación del CO_2 , un proceso químico que convierte el CO_2 y el hidrógeno (H_2) en metano (CH_4) y agua (H_2O). Este proceso no solo ayuda a reducir las emisiones de CO_2 , sino que también produce metano, un combustible limpio y de alta densidad energética.

La metanación de CO_2 fue inicialmente propuesta por Paul Sabatier a principios del siglo XX y se ha revitalizado en las últimas décadas debido a la creciente preocupación por el cambio climático. La reacción de metanación se puede catalizar mediante diversos materiales, entre los cuales los catalizadores basados en níquel (Ni) han demostrado ser particularmente eficientes. Sin embargo, la búsqueda de catalizadores más efectivos y estables ha llevado a la investigación y desarrollo de catalizadores con base de metales como el rutenio (Ru), el cobalto (Co) y el hierro (Fe), que presentan propiedades únicas y prometedoras para este proceso. El níquel es un catalizador ampliamente estudiado y utilizado debido a su alta actividad catalítica y costo relativamente bajo. Los catalizadores de Ni son efectivos para la metanación del CO_2 , sin embargo, presentan algunos desafíos, como la formación de carbono en la superficie del catalizador, lo que puede llevar a la desactivación del mismo. La investigación actual se centra en mejorar la estabilidad y la vida útil de estos catalizadores, mediante la incorporación de soportes y promotores que inhiban la formación de carbono y mejoren la dispersión del Ni. El rutenio es un metal noble que ha mostrado una actividad catalítica excepcional para la metanación de CO_2 , incluso a bajas temperaturas. Los catalizadores de Ru son conocidos por su alta selectividad y eficiencia en la conversión de CO_2 a metano. Sin embargo, el alto costo del rutenio limita su aplicación a gran escala. Las investigaciones actuales se enfocan en optimizar el uso de Ru mediante la creación de catalizadores con baja carga de metal y alta dispersión, así como la combinación con otros metales y soportes que puedan mejorar su rendimiento y reducir costos. El cobalto es otro metal de transición que ha demostrado ser efectivo para la metanación de CO_2 . Los catalizadores de Co ofrecen una buena actividad y selectividad, y son menos costosos que los catalizadores de metales nobles. No obstante, al igual que con el Ni, uno de los desafíos es la formación de depósitos de carbono que pueden desactivar el catalizador. Los estudios recientes se han centrado en la modificación de la estructura del catalizador y el uso de soportes avanzados para mejorar la estabilidad y la resistencia a la desactivación por carbono. El hierro es un metal abundante y económico que también se ha investigado para la

Prohibida la reproducción total o parcial de este documento sin la autorización de las entidades que tienen derecho de propiedad intelectual sobre el documento.

metanación de CO_2 . Los catalizadores de Fe son atractivos por su bajo costo y disponibilidad, pero su actividad catalítica es generalmente inferior a la de los catalizadores de Ni, Ru y Co. Sin embargo, con la adecuada modificación y el uso de promotores, los catalizadores de Fe pueden alcanzar un rendimiento significativo. Las investigaciones actuales buscan mejorar la actividad y la selectividad de los catalizadores de Fe mediante la ingeniería de nanoestructuras y la optimización de las condiciones de reacción.

En resumen, el desarrollo de catalizadores eficientes y estables para la metanación de CO_2 es crucial para la mitigación del cambio climático y la producción de combustibles limpios. Los catalizadores basados en Ni, Ru, Co y Fe presentan diferentes ventajas y desafíos, y la investigación en este campo continúa avanzando para encontrar soluciones óptimas que puedan ser implementadas a escala industrial.

6. Desarrollo de catalizadores Ni-Ru para metanación de CO_2 .

El rutenio se considera un promotor principal para los catalizadores de metanación basados en Ni debido a su asequibilidad entre los metales nobles y su capacidad para disociar hidrógeno en su forma reducida. Esta característica permite que el hidrógeno interactúe fácilmente con el CO_2 adsorbido en la superficie del catalizador, facilitando una metanación efectiva. Pan et al.[1] investigaron el rendimiento de los catalizadores Ru-Ni con una cantidad mínima de rutenio (0.2 wt.%). El estudio demostró que estos catalizadores bimetálicos Ni-Ru lograron un aumento de la tasa de más de tres veces superior al del Ni/ CeO_2 monometálico a bajas temperaturas para la metanación selectiva de CO_2 .

Otros estudios explican que agregar una pequeña cantidad de Ru a los catalizadores basados en Ni puede mejorar significativamente su rendimiento en la metanación. Rontogianni et al.[2] encontraron que los catalizadores Ni/MCN-41 mostraban una eficiencia baja en la metanación de CO_2 , pero incorporar Ru transformó su efectividad. Esta mejora resultó de la formación de nanoestructuras de núcleo (Ru) y cáscara (Ni), que ayudaron a redistribuir los grandes microcristales de Ni estabilizados. Aunque Ru/MCN-41 todavía tiene un nivel de actividad más alto, los catalizadores basados en Ni con Ru proporcionan un enfoque rentable para la producción a escala industrial. Tsiotsias et al.[3] demostraron resultados similares utilizando catalizadores basados en níquel con una baja carga (1 wt.%) de metales nobles como Ru, Pt, Rh, Pd o Ir para estudiar sus efectos en la metanación de CO_2 . El catalizador bimetálico RuNi emergió como el de mejor rendimiento, logrando una tasa de conversión de CO_2 de aproximadamente el 80% y una selectividad de CH_4 del 99.5% a 325 °C durante 50 horas de operación continua. Los resultados excepcionales con RuNi se vincularon a la dispersión uniforme de Ru en el soporte, formando átomos individuales o pequeños grupos. Una parte del Ru también se esparció sobre nanopartículas de Ni de tamaño medio, contribuyendo a la eficacia del catalizador. El efecto promotor de Ru se atribuyó a varios factores: mejora en la dispersión del metal, aumento de la reducibilidad del catalizador,

basicidad moderada y sitios activos adicionales para disociar CO_2 y H_2 . Esta combinación de características proporcionó un catalizador estable y eficiente para la metanación de CO_2 , reforzando la importancia de la promoción de metales nobles para mejorar el rendimiento de los catalizadores basados en Ni.

Zhen et al.[4] impregnaron Ni y Ru en Al_2O_3 . Se encontró que el Ru estaba segregado en la superficie externa y no formaba una aleación con la fase metálica dominante de Ni. El catalizador con 1% de Ru y 10% de Ni presentó alta actividad, selectividad de CH_4 y rendimiento estable tras 100 horas de operación. Se sugirió que las moléculas de CO_2 se disociaban en partículas de Ru y las de H_2 en las de Ni, seguido de un derrame de hidrógeno para hidrogenar las especies de carbono adsorbidas. Lange et al.[5] también encontraron que parte del metal noble Ru podría ser sustituido por Ni en catalizadores Ru/ ZrO_2 sin comprometer la actividad catalítica. Afirmaron que las bajas cargas metálicas llevaban a la formación de aleaciones, pero cargas más altas conducían a la separación de las dos fases metálicas.

Hwang et al.[6] modificaron el contenido de Ru en un xerogel de 35% Ni y 5% Fe/ Al_2O_3 . Se observó una tendencia en forma de volcán respecto al contenido de Ru, siendo la pequeña carga del 0.6% la que proporcionó los mejores resultados. Liu et al.[7] sintetizaron nanocompuestos mesoporosos ordenados de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ dopados con Ni y Ru. El confinamiento de las nanopartículas activas debido a la estructura mesoporosa ordenada del catalizador previno su sinterización, mientras que el componente de CaO aumentó la basicidad y favoreció la quimisorción de CO_2 . La adición de una pequeña cantidad de Ru como segundo metal mejoró la activación de H_2 y CO_2 , debido a su sinergia con la fase primaria de Ni, resultando en un catalizador nanocompuesto final con actividad catalítica y estabilidad superiores. En un estudio más reciente, Chein et al.[8] también informaron que un catalizador de 1% Ru y 10% Ni/ Al_2O_3 tuvo una mejor actividad a baja temperatura en comparación con los catalizadores monometálicos respectivos, coincidiendo también con el hecho de que una pequeña cantidad de Ru añadido puede inducir cambios significativos en la actividad catalítica de los catalizadores basados en Ni.

Los catalizadores bimetalicos NiRu también son candidatos viables para ser estudiados bajo condiciones más industriales. Bustinza et al.[9] prepararon catalizadores monolíticos estructurados bimetalicos NiRu con bajos contenidos de Ru dispersando homogéneamente precursores de Ni y Ru sobre monolitos recubiertos con alúmina. A través de un método de preparación adecuado, el Ni se soportó en forma de nanopartículas pequeñas (2–4 nm), mientras que el Ru se dispersó atómicamente sobre el soporte estructurado. El catalizador bimetalico con estas características proporcionó un rendimiento estable de metanación de CO_2 durante muchas horas bajo altas velocidades espaciales. Navarro et al.[10] estructuraron un catalizador consistente en MgAl_2O_4 soportado con 0.5% Ru y 15% Ni recubierto en micromonolitos metálicos. El catalizador estructurado fue estable tras 100 horas de operación continua. El efecto de la presencia de CH_4 en la corriente de gas inicial (biogás simulado) también fue abordado por Stangeland et al.[11]. La conversión de CO_2 aumentó con la

promoción de un catalizador de 20% Ni/Al₂O₃ con 0.5% Ru y el catalizador no fue muy afectado por la presencia de CH₄ en la corriente de gas, exhibiendo una actividad de metanación estable.

Ocampo et al.[12] modificaron catalizadores con 5% de Ni soportados en CeO₂-ZrO₂ cambiando la proporción CeO₂/ZrO₂ y añadiendo una fase de metal noble (Ru y Rh). Una proporción en masa entre CeO₂ y ZrO₂ de 1.5 en el soporte condujo a los mejores resultados, y la adición de un 0.5% de metal noble aumentó la actividad y estabilidad catalítica al mejorar la dispersión de Ni. En un estudio posterior, Shang et al.[13] prepararon catalizadores con un 30% de Ni dopado con Ru soportados en CeO₂-ZrO₂ mediante un método de hidrólisis en un solo paso. Descubrieron que la adición de Ru podía mejorar la dispersión de Ni y promover la basicidad de los catalizadores, logrando así una actividad bastante incrementada a bajas temperaturas. Informaron que su mejor catalizador, con 3% de Ru y 30% de Ni/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂, podía lograr un 98.2% de conversión de CO₂ y una selectividad del 100% a CH₄ bajo las condiciones de reacción probadas.

Renda et al.[14] realizaron un estudio exhaustivo sobre el efecto de la carga de metal noble en la actividad catalítica de catalizadores con un 10% de Ni soportados en CeO₂. En primer lugar, se identificó que el CeO₂ era el soporte catalítico más adecuado frente a CeZrO₄ y CeO₂/SiO₂, lo que concuerda con otros estudios [15]. En el caso del Ru, se pudo observar una tendencia en forma de volcán entre la carga de Ru y el rendimiento de metano a bajas temperaturas, con un 1% de Ru dando el mejor rendimiento. El rendimiento de CH₄ a 300 °C fue casi el doble para el catalizador Ni/CeO₂ con un 10% de Ni promovido con 1% de Ru, ya que el Ru ofreció sitios activos adicionales para la metanación de CO₂ en sinergia con Ni. El peor rendimiento a mayores cargas de Ru se atribuyó al empeoramiento de la dispersión del metal activo. Renda et al.[16] también demostraron que el uso de acetilacetato de rutenio en lugar de cloruro de rutenio como sal precursora de Ru podría mejorar la dispersión de los metales activos debido al efecto plantilla de la sal precursora, lo que lleva a un mejor rendimiento de metanación.

En otro estudio interesante, le Saché et al.[17] informaron que la adición de Ru a un catalizador Ni/CeO₂-ZrO₂ podría mejorar la dispersión de Ni y aumentar la actividad intrínseca general para la reducción de CO₂. El catalizador bimetalico NiRu mostró un rendimiento mejorado en la metanación de CO₂ en términos de conversión de CO₂ y selectividad de CH₄ a temperaturas más bajas en comparación con el catalizador monometálico de Ni. Además, el catalizador basado en NiRu también fue activo para la producción de CO a través de la reacción de desplazamiento de agua-gas inversa (RWGS) al aumentar la temperatura. Se demostró que el catalizador podía ser estable y de alto rendimiento durante mucho tiempo para ambas reacciones (metanación de CO₂ y RWGS) a las respectivas temperaturas de reacción (350 y 700 °C). También debe señalarse que la adición de Fe al catalizador Ni/CeO₂-ZrO₂ condujo a un rendimiento inferior en la metanación de CO₂, como se discutió anteriormente.

La teoría funcional de la densidad (DFT) ha sido utilizada para examinar por qué la adición de Ru beneficia a los catalizadores basados en Ni. Liang et al.[18] descubrieron que la inclusión de Ru afecta la adsorción de especies de oxígeno, protegiendo efectivamente los sitios de Ni de la oxidación. También reduce la energía de activación para la generación de metano e incrementa la reactividad de la reacción de carbono superficial, lo que lleva a una mayor capacidad de adsorción de H₂ y una tasa de conversión de CO₂ más favorable. No solo esto aumenta la eficiencia de la metanación de CO₂, sino que también mejora las propiedades antioxidantes de los catalizadores. Importante es que la serie Ni-Ru ofrece mayores ventajas económicas que el Ru monometálico. La Figura 1 ilustra la vía de reacción propuesta basada en el análisis DRIFT (Transformada de Fourier de Reflectancia Infrarroja Difusa). El mecanismo de reacción dominante para el Ni monometálico involucra la ruta del formiato, mientras que el rutenio en los catalizadores bimetálicos introduce una nueva vía a través del intermediario *CO, lo que conduce a un aumento en la producción de metano.

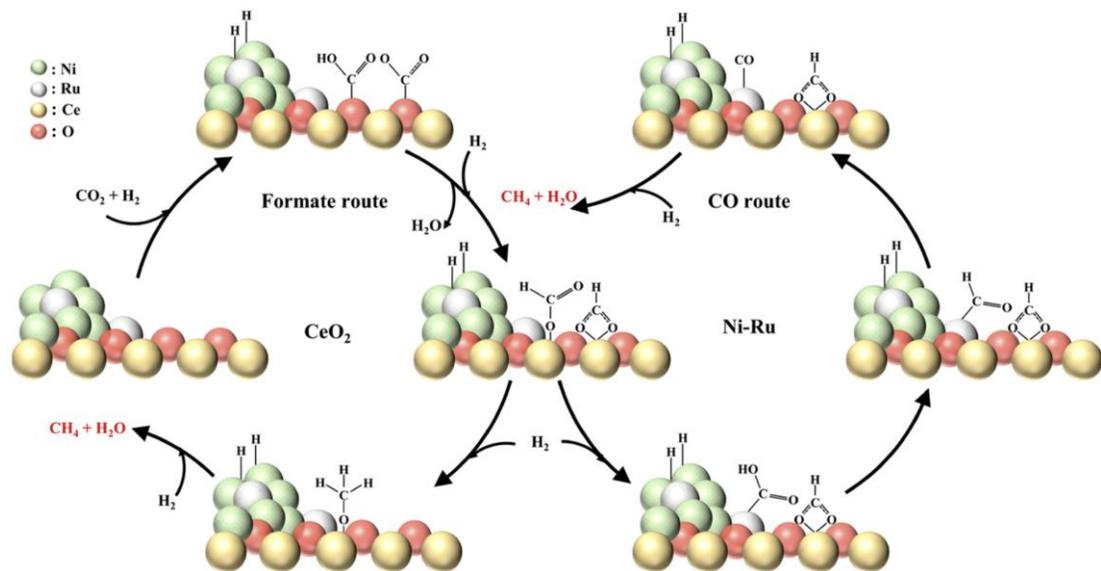


Figura 1. Mecanismo de reacción de metanación de CO₂ en catalizadores Ni-Ru/CeO₂ catalyst. Adaptado de Pan et al.[1].

Otra implementación práctica de la combinación bimetalica NiRu es en materiales de doble función (DFMs), utilizados para la captura y metanación integrada de CO₂ [19]. Tener una fase activa de metanación de Ni en los DFMs presenta un problema importante, ya que el Ni se desactiva durante la etapa de captura de CO₂ de los gases de combustión y no puede reactivarse bajo flujo de H₂ a la temperatura habitual de operación de 320 °C [20]. Añadir solo un 1% de Ru en un DFM que consiste en un 10% de Ni aumentó la reducibilidad de la fase Ni en un 70%, permitiendo así la producción de CH₄ bajo operación cíclica isotérmica

[21]. Usando DRIFTS in-situ, se demostró que tanto el Ru como el Ni son sitios activos para la reacción de metanación, con las especies intermedias de bicarbonato y carbonato bidentado transfiriéndose a ambos metales antes de ser hidrogenadas en CH₄ [22].

7. Desarrollo de catalizadores Ni-Co para metanación de CO₂.

El cobalto (Co) está posicionado adyacente al níquel (Ni) en la tabla periódica y comparte características químicas similares, como la capacidad de integrarse sin problemas en la estructura reticular del Ni metálico. Esta compatibilidad permite que el Co altere efectivamente las propiedades electrónicas de los catalizadores basados en Ni a través de sus transiciones fáciles entre sus estados de oxidación (Co(III), Co(II) y Co⁰). Estas alteraciones son beneficiosas para mejorar el rendimiento de los catalizadores basados en Ni [23]. Los catalizadores bimetalicos Ni-Co son especialmente reconocidos por sus propiedades catalíticas mejoradas, a menudo superando a sus contrapartes monometálicas. La sinergia entre Ni y Co en estos catalizadores aumenta la actividad catalítica y contribuye a una mayor estabilidad, haciéndolos altamente efectivos para los procesos de metanación de CO₂. La presencia de Co es especialmente ventajosa al aumentar la conversión de CO₂ en temperaturas medias y altas. La investigación ha demostrado que el Co exhibe una mayor actividad y mejor resistencia a la desactivación que el Ni, subrayando su potencial para mejorar la eficiencia y durabilidad de los catalizadores de metanación [24].

Un estudio significativo de Zhang et al.[25] sobre catalizadores Ni-Co mono y bimetalicos en el reformado seco del metano destaca técnicas aplicables a la metanación de CO₂, específicamente optimizando las proporciones de Ni-Co y métodos de preparación que pueden potencialmente mejorar la eficiencia de conversión catalítica. Esta investigación arroja luz sobre la adaptabilidad de los catalizadores Ni-Co bajo condiciones de reacción similares a las encontradas en la metanación de CO₂, enfatizando su estabilidad operativa y resistencia a la desactivación. En un enfoque directo para la metanación de CO₂, Shafiee et al.[26] detallaron el rendimiento de los catalizadores Ni-Co soportados en Al₂O₃. Su estudio indicó que estos catalizadores podrían lograr una alta selectividad y tasa de conversión de metano, atribuida a la dispersión óptima de los metales Ni y Co y la interacción entre los metales y el soporte. Esta interacción es crucial para mejorar la adsorción de CO₂ y su posterior hidrogenación a metano. Un estudio notable de Guo et al.[27] destaca la regulación de las propiedades catalíticas mediante la adición de cobalto, donde variar las relaciones Co/Ni influyó en la eficiencia de conversión de CO₂. Los aspectos estructurales de estos catalizadores, revelados por diversas caracterizaciones como la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y la reducción programada por temperatura de hidrógeno (H₂-TPR), muestran que las características físicas como el tamaño de partícula y las constantes de la red de aleaciones NiCo se correlacionan directamente con la actividad catalítica (Figura 2). Un estudio notable demostró cómo la variación del contenido de cobalto podría llevar a modificaciones estructurales que mejoran la eficiencia de conversión de CO₂.

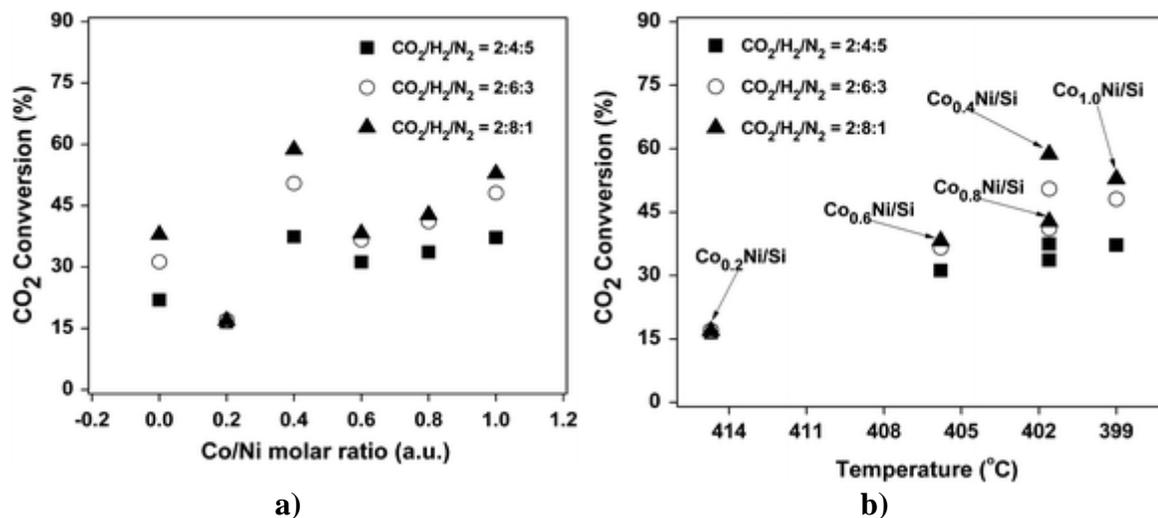


Figura 2. a) Dependencia entre las conversiones de CO₂ a 300 °C y las relaciones molares Co/Ni sobre catalizadores y b) dependencia entre las conversiones de CO₂ a 300 °C y las temperaturas de TPR para picos β sobre catalizadores bimetálicos. Condiciones de reacción: GHSV = 13200 ml h⁻¹ g⁻¹; P = 1 barra. Adaptado de Guo et al.[27].

En otro estudio, Xu et al.[28] corroboraron que una relación óptima de Co-Ni puede mejorar el rendimiento catalítico al mejorar la activación de hidrógeno y CO₂, aumentar la actividad a baja temperatura y reducir la energía de activación de la reacción. Señalaron que los catalizadores NiCo a menudo incorporan estructuras como la fase espinela NiCo/Al₂O₃, que aumenta ligeramente la alcalinidad del catalizador y ayuda en la formación del producto intermedio, el formato. Similarmente, Alrafei y colaboradores [29] utilizaron catalizadores de níquel (Ni) y níquel-cobalto (Ni-Co) soportados en alúmina, con diferentes proporciones de Ni y Co, para investigar el efecto del contenido de Ni y la influencia del Co en los catalizadores de Ni en un reactor de metanación de lecho empacado a escala de laboratorio. Se identificó un contenido óptimo de Ni-Co basado en la conversión de CO₂ y H₂, así como en la selectividad y rendimiento del CH₄. La adición de Co mejoró la reducibilidad de las especies de Ni y la dispersión de las partículas de Ni sobre el soporte, lo cual potenció la actividad y selectividad del catalizador hacia el CH₄. Además, se observó que se pueden utilizar temperaturas de reacción bajas (menores de 350 °C) al reducir el contenido de Ni (por ejemplo, 10% en peso). Este hecho crucial es favorable para la reducción del consumo energético total del proceso y para disminuir la desactivación de los catalizadores a alta temperatura (> 400 °C), como en el caso de la sinterización de la fase activa. Deng et al.[30] exploraron esto más a fondo preparando catalizadores compuestos de Ni-Co sin soportes adicionales. Sus hallazgos confirman que la aleación de Ni-Co de la fase espinela mejora el rendimiento del catalizador facilitando la transferencia de electrones de Ni a Co, evitando así

la oxidación de Co a altas temperaturas y mejorando la estabilidad durante el proceso de metanación.

En pruebas que evalúan la desactivación por H₂S durante la conversión de CO₂ a metano, los catalizadores de Ni/Al₂O₃ mejorados con Co demostraron una notable capacidad para recuperarse del envenenamiento por H₂S [31]. Estos catalizadores recuperaron hasta un 13% de su rendimiento de metano al prevenir la formación de enlaces S2 en la superficie metálica después de períodos de regeneración. Este efecto se atribuye a la capacidad del Co para mejorar la dispersión de partículas de Ni, facilitar la activación de CO₂ y H₂ y aumentar la alcalinidad superficial.

Estudios han profundizado en los mecanismos de metanación de CO₂ sobre catalizadores Ni-Co, centrándose en los roles de los metales individuales y su interacción. Una revisión sobre este tema señaló que la adición de cobalto no solo ayuda a mejorar la actividad a baja temperatura, sino que también contribuye a una mayor selectividad de metano, abordando algunas de las limitaciones comunes de los catalizadores basados en níquel [32]. Estos estudios subrayan la versatilidad de los catalizadores bimetalicos Ni-Co en el manejo de reacciones pertinentes a la metanación de CO₂ y destacan las innovaciones continuas en la formulación de catalizadores y la optimización de procesos. Estos avances están destinados a impactar significativamente en el desarrollo de procesos de metanación de CO₂ eficientes y sostenibles, contribuyendo a los esfuerzos de reciclaje de carbono global y al objetivo más amplio de alcanzar la neutralidad de carbono.

8. Desarrollo de catalizadores Ni-Fe para metanación de CO₂.

La investigación sobre catalizadores bimetalicos Ni-Fe para la metanación de CO₂ ha progresado significativamente, destacando su actividad catalítica y selectividad mejoradas. La introducción de hierro modifica el entorno electrónico y la dinámica estructural del níquel, impulsando la conversión de CO₂ al facilitar interacciones dentro del catalizador, especialmente a través de cúmulos de óxido de hierro. Estos cúmulos mejoran la eficiencia general de la reacción bajo diversas condiciones [33]. Además, la interacción entre Ni y Fe en estos catalizadores ayuda en la difusión del hidrógeno y la transferencia de radicales CH₂ a través de la superficie del catalizador, promoviendo la formación de metano. La presencia de hierro no solo mejora la estabilidad del catalizador durante la metanación, sino que también influye en la selectividad de los productos de reacción, principalmente metano y etileno, afectando la dinámica de enlace de hidrógeno en la superficie del catalizador. Esta sinergia entre el níquel y el hierro dentro del catalizador realza la efectividad y estabilidad del proceso de metanación [34].

Pandey et al.[35] fueron de los primeros en realizar un estudio sistemático sobre la promoción de Fe en catalizadores de metanación basados en Ni. El contenido óptimo de metal activo de los catalizadores consistió en 75% Ni y 25% Fe. En comparación con sus contrapartes monometálicas (Ni y Fe), se demostró que los catalizadores de aleación bimetalica NiFe

soportados en alúmina y sílice exhibían mayores rendimientos de CH_4 y esta mejora era más evidente en los catalizadores soportados en alúmina. Esto se atribuyó a la creación de una fase de aleación adecuada y al aumento de la quimisorción de CO_2 en sitios de Fe_3O_4 no reducidos. Los autores luego compararon la actividad de los catalizadores Ni_3Fe soportados en diferentes soportes de óxido metálico, como Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 y TiO_2 , y notaron que los catalizadores soportados en Al_2O_3 proporcionaron los mejores resultados y la mayor promoción debido a la aleación de Fe [36]. En cuanto a la composición óptima de la aleación, también se utilizó una técnica estadística, la metodología de superficie de respuesta (RSM, por sus siglas en inglés). La ecuación del modelo predijo que una carga de 32.78% de Ni y 7.67% de Fe llevaría al rendimiento óptimo de metano, y los resultados experimentales obtenidos confirmaron esta predicción del modelo [37].

Ray et al.[38] usaron catalizadores bimetálicos Ni_3M , siendo el segundo metal (M) Fe y Cu. Se demostró que la frecuencia de giro para la producción de metano (TOF_{CH_4}) podría correlacionarse linealmente con el número de densidad de estados d (d -DOS) en el nivel de Fermi (N_{EF}) basado en cálculos de la teoría del funcional de la densidad (DFT). El descriptor NEF predijo con éxito la mejora del rendimiento de la metanación de CO_2 sobre el catalizador Ni_3Fe , debido a un cambio favorable en las propiedades electrónicas de la fase activa de Ni, mientras que la formación de la aleación Ni_3Cu fue perjudicial para la producción de CH_4 . En un estudio de seguimiento, Ray et al.[39] también incluyeron catalizadores Ni_3Co en sus cálculos y concluyeron que la aleación de Co también podría mejorar el rendimiento de la metanación de CO_2 , pero en menor grado en comparación con Fe.

Mutz et al.[40] prepararon catalizadores de Ni_3Fe soportados en Al_2O_3 mediante deposición-precipitación. Las nanopartículas de aleación formadas exhibieron un tamaño pequeño y alta dispersión, y se demostró que el catalizador basado en NiFe era más activo y estable a temperaturas más bajas en comparación con el catalizador monometálico basado en Ni. También se demostró que el catalizador de aleación tenía un rendimiento bastante estable y robusto después de 45 horas de operación en condiciones orientadas a la industria [40]. No se pudo observar la deposición de carbono bajo varios flujos de gases para tales catalizadores utilizando espectroscopía Raman operando [41]. Farsi et al.[42] investigaron la cinética de la metanación de CO_2 en tales catalizadores de metanación Ni_3Fe bajo condiciones de operación técnica. Se encontró que la selectividad de CO sobre CH_4 aumentaba con tiempos de residencia más cortos y temperaturas más altas, mientras que la concentración de agua se indicaba como el principal factor inhibidor.

Además, Serrer et al.[43] se centraron específicamente en el papel del Fe durante la metanación de CO_2 , empleando métodos espectroscópicos operando avanzados. Se mostró que el Fe actuaba como un dopante protector o "sacrificial" en casos de caída de H_2 durante la metanación de CO_2 . Mientras que los catalizadores basados en Ni se oxidan bajo tales eventos y luego no logran recuperar su actividad inicial tras la restauración del flujo de H_2 , los catalizadores basados en NiFe retienen los sitios Ni^0 en su estado reducido, debido a la oxidación preferencial de sus sitios de Fe en FeO. Bajo operación normal, se mostró que el

Fe aumentaba la reducibilidad del Ni y resultaba en la formación de pequeños cúmulos de FeOx en la superficie de las nanopartículas de la aleación, con el Fe encontrado en varios estados de oxidación. Se ha sugerido que el aumento del rendimiento de la metanación de los catalizadores de aleación NiFe podría deberse a estos pequeños cúmulos de FeOx en la parte superior de las nanopartículas de aleación que potencialmente pueden favorecer la quimisorción y activación de CO₂.

Mebrahtu et al.[44] utilizaron precursores de hidrotalcita con una proporción de Fe/Ni diseñada para preparar catalizadores NiFe/(Mg,Al)O_x con altos niveles de intermezcla y dispersión de metales. La relación Fe/Ni jugó un papel crucial en las propiedades fisicoquímicas y el rendimiento catalítico de los catalizadores preparados. Se demostró que una relación Fe/(Ni+Fe) de 0.1 proporcionaba una alta dispersión de metal, tamaños pequeños de nanopartículas y una cantidad óptima de sitios básicos en la superficie. En consecuencia, el catalizador con esta relación específica ofreció el mejor rendimiento catalítico a baja temperatura en términos de conversión de CO₂ y selectividad de CH₄, mientras que los catalizadores con contenidos más altos de Fe experimentaron una caída significativa en estos valores. Mebrahtu et al.[45] también indicaron una posible vía de desactivación para los catalizadores monometálicos de Ni a través de la formación de hidróxidos de Ni causada por el agua producida in situ durante la metanación. Se encontró que la introducción de Fe evitaba la formación de especies de Ni-OH, aumentando así la actividad catalítica de dichos sistemas. También se argumentó que el Fe formaba fases espinelas en las nanoláminas de alúmina y no formaba aleaciones con el Ni.

Giorgianni et al.[46] atribuyeron el papel beneficioso del Fe en tales catalizadores derivados de hidrotalcitas a la presencia de especies de Fe(II). Estas especies podrían activar las moléculas de CO₂ y adsorber el H₂O producido in situ durante la reacción, evitando así la hidroxilación de los sitios activos cercanos de Ni⁰. Sin embargo, estas especies de Fe(II) inevitablemente sufren oxidación a Fe(III) con el tiempo, reduciendo el rendimiento catalítico.

De manera similar, Huynh et al. [47] observaron una alta actividad y estabilidad en la metanación de CO₂ para catalizadores económicos derivados de hidrotalcita NiFe/(Mg,Al)O_x, los cuales podrían alcanzar alrededor del 75% de conversión de CO₂ y 95% de selectividad de CH₄ a solo 300 °C bajo altas velocidades de espacio de gas. También mostraron que una proporción Fe/(Ni+Fe) de 0.2 (Ni₄Fe) podría llevar a la mayor promoción en el rendimiento de CH₄ a bajas temperaturas, debido a una considerable disminución en la energía de activación para la formación de CH₄ [48]. Se observó que el camino del formato era favorecido sobre la disociación directa de CO₂ en CO mediante espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier de reflectancia difusa in situ (DRIFTS) y teoría funcional de densidad (DFT) [48]. Además, los hidróxidos dobles laminares (LDHs) que contienen NiFe podrían ser cultivados in situ sobre monolitos de cordierita recubiertos con alúmina y sílice mediante un método de preparación de hidrólisis de urea[49]. Utilizando diferentes materiales de recubrimiento y concentraciones metálicas, se preparó un catalizador

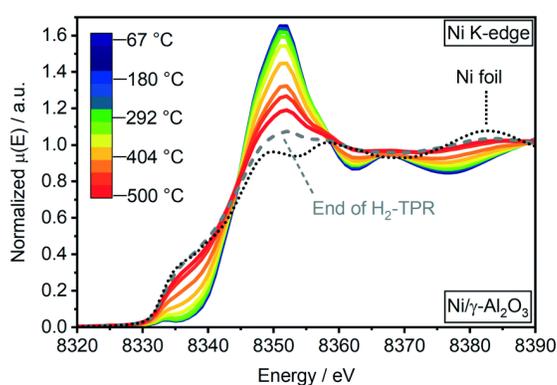
bimetálico estructurado de NiFe con una capa catalítica delgada sobre el sustrato de cordierita. Este catalizador monolítico estructurado de NiFe logró altos rendimientos de CH₄ bajo altas tasas de flujo de gas, haciéndolo atractivo para aplicaciones a escala industrial.

Burger et al.[50] prepararon catalizadores coprecipitados de NiAlO_x modificados con Fe y Mn. Ambos metales mejoraron el rendimiento de los catalizadores de NiAlO_x. Mn formó fases separadas de MnO_x que mejoraron la capacidad de adsorción de CO₂ y la dispersión de metales, mientras que Fe formó aleaciones de NiFe, promoviendo las propiedades electrónicas del Ni y mejorando la estabilidad del catalizador. La proporción molar óptima de Ni a promotor fue cinco. Tales catalizadores también demostraron ser resistentes al envenenamiento por azufre, ya que el H₂S se adsorbía preferentemente en las fases del promotor metálico [51], preservando así los sitios activos del Ni [52].

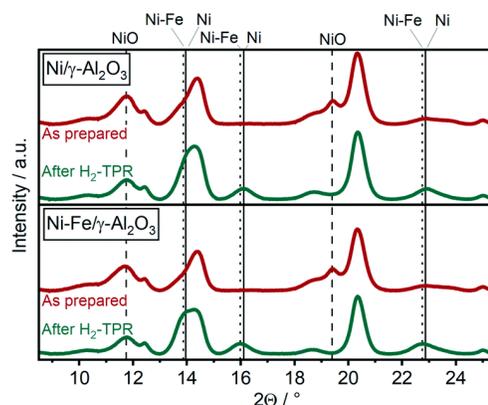
Yan et al.[53] emplearon cargas metálicas bajas de Ni y Fe (1.5% de Ni y 0.5–4.5% de Fe) soportadas en ZrO₂ y asignaron los diversos sitios interfaciales en los catalizadores como selectivos para diferentes productos de hidrogenación de CO₂. La interfaz Ni-ZrO₂ en el catalizador monometálico se caracterizó como activa para la reacción de metanación. La adición de Fe hasta una cantidad equimolar a la de Ni condujo a una pequeña mejora en la conversión de CO₂ y la selectividad de CH₄ y probablemente preservó la interfaz metálica activa selectiva de metano-ZrO₂. Solo con la adición de una gran cantidad de Fe (relación Fe/Ni en 3) aumenta la selectividad de CO, a través de la creación de una interfaz Ni-FeO_x que une débilmente el CO intermedio y favorece la reacción de cambio de gas de agua inverso (RWGS). Además, otros estudios mostraron que la promoción de Fe proporcionó una mejora del rendimiento de la metanación de catalizadores basados en Ni soportados en Al₂O₃ y arcilla mesoporosa modificada con ZrO₂.

Técnicas avanzadas de caracterización, incluyendo la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X in situ (XPS) y la espectroscopía de estructura fina de absorción de rayos X cercana al borde (NEXAFS), han proporcionado percepciones más profundas sobre la interacción entre el níquel y el hierro a nivel superficial [44]. Estos estudios revelan que el hierro actúa como un metal "protector", manteniendo al níquel en un estado altamente activo y previniendo su hidroxilación excesiva (el hierro se oxida preferentemente sobre el níquel), lo cual podría de otra manera llevar a una selectividad reducida hacia la producción de metano [46]. Serrer et al.[33] utilizaron análisis de XAS y XRD junto con cálculos DFT para observar que las aleaciones Ni-Fe se forman a través de la reducción simultánea de Fe²⁺ y Ni²⁺. El hierro participa en un ciclo redox continuo en la interfaz donde los cúmulos de FeO_x se encuentran con la superficie metálica (Fe⁰ ⇌ Fe²⁺ ⇌ Fe³⁺), facilitando la disociación de CO₂ (Figura 3a-d). Los estudios DFT identificaron además la superficie Ni₃Fe(111) como la más favorable para la metanación de CO₂, optimizando la vía de reacción (Figura 3e) [54]. Los cálculos indican que la superficie Ni₃Fe(111) presenta una barrera de energía más baja para las reacciones (E_a = 1.60eV) en comparación con las superficies Ni(111) y Ni(111) dopadas con Pt, sugiriendo una vía más eficiente para los procesos químicos. La producción de metano en esta superficie es también cinéticamente preferible a la formación de ácido

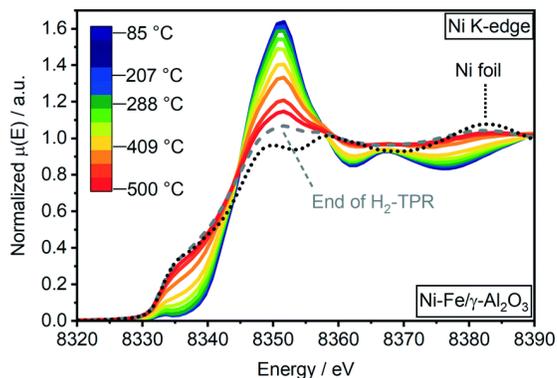
fórmico y metanol. Además, la aleación Ni-Fe se beneficia de una reducción en la formación de interfaces de óxido metálico en la interfaz Ni-Fe (Ox) y una modulación mejorada de sitios básicos debido a la presencia de hierro. Estas características contribuyen a la estabilidad a largo plazo y la rentabilidad de los catalizadores bimetálicos Ni-Fe, haciéndolos valiosos para el uso industrial.



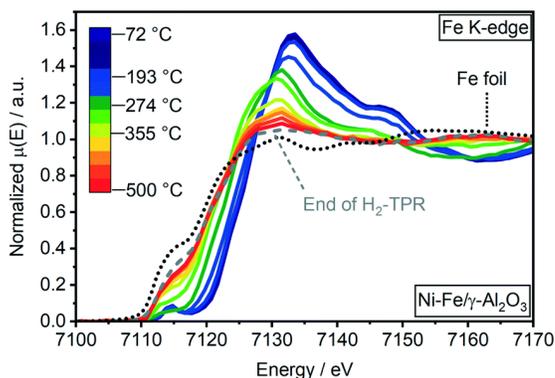
a)



b)



c)



d)

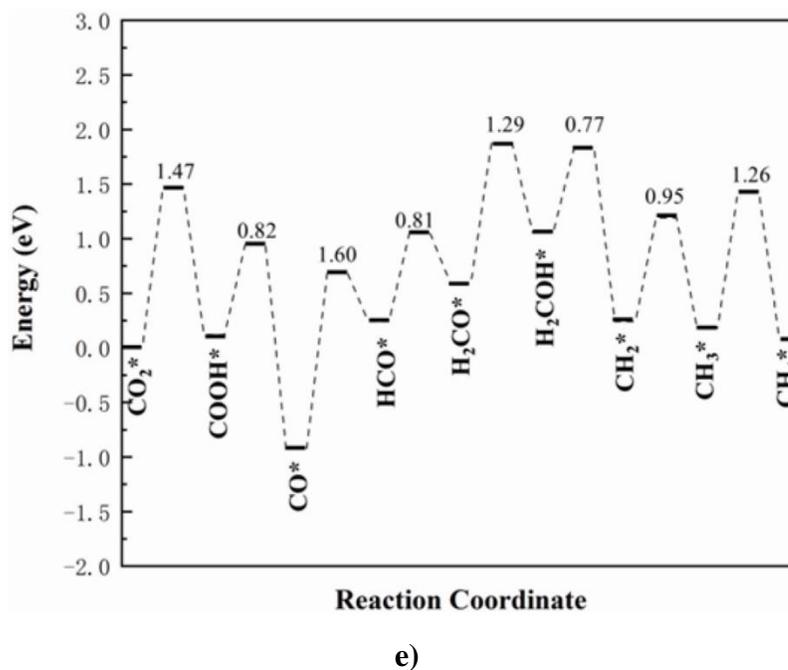


Figura 3. H₂-TPR registrado en modo de transmisión en el borde K de Ni del catalizador con 17% en peso de Ni/ γ -Al₂O₃ (a) y en el borde K de Ni (c) y Fe (d) del 17% en peso de Ni-Fe/Catalizador γ -Al₂O₃ usando 50% H₂ en N₂ con un flujo total de 20 ml min⁻¹ desde temperatura ambiente a 500 °C (10 °C min⁻¹). (b) Patrones de XRD ($\lambda = 0,4943 \text{ \AA}$) del catalizador de 17% en peso de Ni/ γ -Al₂O₃ (arriba) y del catalizador de 17% en peso de Ni-Fe/ γ -Al₂O₃ (abajo) tal como se preparó (rojo) y después (verde). Adaptado de Serrer et al. [33]; (e) Vía óptima para la metanación de CO₂ en la superficie de Ni₃Fe (111). Adaptado de Kang et al.[54].

9. Conclusiones.

Catalizadores Ru-Ni:

El rutenio (Ru) es un promotor principal para los catalizadores de metanación basados en níquel (Ni) debido a su capacidad para disociar hidrógeno y mejorar la interacción entre el H₂ y el CO₂ adsorbido, lo que facilita la metanación. Estudios han demostrado que una mínima cantidad de Ru (0.2 wt.%) en catalizadores bimetalicos Ni-Ru puede aumentar la tasa de metanación más de tres veces en comparación con catalizadores monometalicos de Ni. La incorporación de Ru puede transformar la efectividad de los catalizadores de Ni, mejorando la dispersión del metal y formando estructuras de núcleo (Ru) y cáscara (Ni), lo que conduce a un mejor rendimiento y estabilidad. Adicionalmente, las cuplas Ni-Ru han mostrado alta actividad, selectividad de CH₄ y estabilidad durante operaciones prolongadas, siendo una opción rentable para la producción industrial debido a la reducción en la necesidad de Ru puro.

Prohibida la reproducción total o parcial de este documento sin la autorización de las entidades que tienen derecho de propiedad intelectual sobre el documento.

Catalizadores Ni-Co:

La adición de cobalto (Co) a los catalizadores basados en Ni mejora significativamente sus propiedades catalíticas, superando a los catalizadores monometálicos debido a la sinergia entre Ni y Co. Estos catalizadores son especialmente efectivos para la metanación de CO₂ a temperaturas medias y altas, mostrando una mayor resistencia a la desactivación y mejorando la conversión de CO₂.

La proporción óptima de Ni y Co, así como la preparación adecuada del catalizador, son cruciales para lograr alta selectividad y conversión de metano. Estudios han indicado que el ajuste preciso de estas proporciones puede llevar a mejoras en la eficiencia del proceso catalítico. La interacción entre Ni y Co mejora la adsorción de CO₂ y la hidrogenación subsecuente, facilitando la formación de metano y aumentando la estabilidad del catalizador a largo plazo.

Catalizadores Ni-Fe:

La introducción de hierro (Fe) en los catalizadores basados en Ni altera el entorno electrónico y la dinámica estructural, mejorando la conversión de CO₂ y la difusión de hidrógeno, lo que promueve la formación de metano. Los catalizadores bimetálicos Ni-Fe muestran una mayor estabilidad y selectividad hacia la producción de metano en comparación con los catalizadores monometálicos de Ni, debido a la sinergia entre los dos metales.

La presencia de Fe mejora la reducibilidad del Ni y la quimisorción de CO₂, formando cúmulos de FeO_x que facilitan la activación del CO₂ y contribuyen a un rendimiento catalítico superior. Finalmente, preparación adecuada y la optimización de la proporción de Ni y Fe en los catalizadores permiten su aplicación efectiva a escala industrial, con un rendimiento estable y robusto bajo condiciones de operación prolongadas.

Referencias

- [1] Pan Y, Han X, Chang X, Zhang H, Zi X, Hao Z, et al. Enhanced low-temperature CO₂ methanation over bimetallic Ni–Ru catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2023;62(10):4344-55.
- [2] Rontogianni A, Chalmpes N, Nikolarakis E, Botzolaki G, Androulakis A, Stratakis A, et al. Efficient CO₂ hydrogenation over mono-and bi-metallic RuNi/MCM-41 catalysts: Controlling CH₄ and CO products distribution through the preparation method and/or partial replacement of Ni by Ru. *Chemical Engineering Journal* 2023;474:145644.
- [3] Tsiotsias AI, Charisiou ND, Italiano C, Ferrante GD, Pino L, Vita A, et al. Ni-noble metal bimetallic catalysts for improved low temperature CO₂ methanation. *Applied Surface Science* 2024;646:158945.
- [4] Zhen W, Li B, Lu G, Ma J. Enhancing catalytic activity and stability for CO₂ methanation on Ni–Ru/γ-Al₂O₃ via modulating impregnation sequence and controlling surface active species. *Rsc Advances* 2014;4(32):16472-9.

- [5] Lange F, Armbruster U, Martin A. Heterogeneously-catalyzed hydrogenation of carbon dioxide to methane using RuNi bimetallic catalysts. *Energy Technology* 2015;3(1):55-62.
- [6] Hwang S, Lee J, Hong UG, Baik JH, Koh DJ, Lim H, et al. Methanation of carbon dioxide over mesoporous Ni-Fe-Ru-Al₂O₃ xerogel catalysts: Effect of ruthenium content. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2013;19(2):698-703.
- [7] Liu Q, Wang S, Zhao G, Yang H, Yuan M, An X, et al. CO₂ methanation over ordered mesoporous NiRu-doped CaO-Al₂O₃ nanocomposites with enhanced catalytic performance. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018;43(1):239-50.
- [8] Chein R-Y, Wang C-C. Experimental Study on CO₂ Methanation over Ni/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃, and Ru-Ni/Al₂O₃ Catalysts. *Catalysts* 2020;10(10):1112.
- [9] Bustinza A, Frías M, Liu Y, García-Bordejé E. Mono-and bimetallic metal catalysts based on Ni and Ru supported on alumina-coated monoliths for CO₂ methanation. *Catalysis Science & Technology* 2020;10(12):4061-71.
- [10] Navarro JC, Centeno MA, Laguna OH, Odriozola JA. Ru-Ni/MgAl₂O₄ structured catalyst for CO₂ methanation. *Renewable energy* 2020;161:120-32.
- [11] Stangeland K, Kalai DY, Li H, Yu Z. Active and stable Ni based catalysts and processes for biogas upgrading: The effect of temperature and initial methane concentration on CO₂ methanation. *Applied energy* 2018;227:206-12.
- [12] Ocampo F, Louis B, Kiwi-Minsker L, Roger A-C. Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel based CexZr1-xO₂ catalysts for carbon dioxide methanation. *Applied Catalysis A: General* 2011;392(1-2):36-44.
- [13] Shang X, Deng D, Wang X, Xuan W, Zou X, Ding W, et al. Enhanced low-temperature activity for CO₂ methanation over Ru doped the Ni/CexZr (1-x) O₂ catalysts prepared by one-pot hydrolysis method. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018;43(14):7179-89.
- [14] Renda S, Ricca A, Palma V. Study of the effect of noble metal promotion in Ni-based catalyst for the Sabatier reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* 2021;46(22):12117-27.
- [15] Cárdenas-Arenas A, Quindimil A, Davó-Quiñonero A, Bailón-García E, Lozano-Castello D, De-La-Torre U, et al. Isotopic and in situ DRIFTS study of the CO₂ methanation mechanism using Ni/CeO₂ and Ni/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2020;265:118538.
- [16] Renda S, Ricca A, Palma V. Precursor salts influence in Ruthenium catalysts for CO₂ hydrogenation to methane. *Applied Energy* 2020;279:115767.
- [17] Le Saché E, Pastor-Perez L, Haycock BJ, Villora-Picó JJ, Sepulveda-Escribano A, Reina TR. Switchable catalysts for chemical CO₂ recycling: A step forward in the methanation and reverse water-Gas shift reactions. *ACS sustainable chemistry & engineering* 2020;8(11):4614-22.
- [18] Liang X, Kang L, Ke Q, Zhao X, Chen X. A comprehensive DFT study of CO₂ methanation on the Ru-doped Ni (111) surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2022;652:129858.
- [19] Duyar MS, Treviño MAA, Farrauto RJ. Dual function materials for CO₂ capture and conversion using renewable H₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 2015;168:370-6.
- [20] Wang S, Schrunck ET, Mahajan H, Farrauto RJ. The role of ruthenium in CO₂ capture and catalytic conversion to fuel by dual function materials (DFM). *Catalysts* 2017;7(3):88.
- [21] Arellano-Trevino MA, Kanani N, Jeong-Potter CW, Farrauto RJ. Bimetallic catalysts for CO₂ capture and hydrogenation at simulated flue gas conditions. *Chemical Engineering Journal* 2019;375:121953.

- [22] Proaño L, Arellano-Treviño MA, Farrauto RJ, Figueredo M, Jeong-Potter C, Cobo M. Mechanistic assessment of dual function materials, composed of Ru-Ni, Na₂O/Al₂O₃ and Pt-Ni, Na₂O/Al₂O₃, for CO₂ capture and methanation by in-situ DRIFTS. *Applied Surface Science* 2020;533:147469.
- [23] Tsiotsias AI, Charisiou ND, Yentekakis IV, Goula MA. Bimetallic Ni-based catalysts for CO₂ methanation: a review. *Nanomaterials* 2020;11(1):28.
- [24] Pastor-Pérez L, Le Saché E, Jones C, Gu S, Arellano-García H, Reina TR. Synthetic natural gas production from CO₂ over Ni-x/CeO₂-ZrO₂ (x= Fe, Co) catalysts: Influence of promoters and space velocity. *Catalysis Today* 2018;317:108-13.
- [25] Zhang X, Vajglova Z, Mäki-Arvela P, Peurla M, Palonen H, Murzin DY, et al. Mono-and Bimetallic Ni– Co Catalysts in Dry Reforming of Methane. *ChemistrySelect* 2021;6(14):3424-34.
- [26] Shafiee P, Alavi SM, Rezaei M, Jokar F. Promoted Ni–Co–Al₂O₃ nanostructured catalysts for CO₂ methanation. *International Journal of Hydrogen Energy* 2022;47(4):2399-411.
- [27] Guo M, Lu G. The regulating effects of cobalt addition on the catalytic properties of silica-supported Ni–Co bimetallic catalysts for CO₂ methanation. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 2014;113:101-13.
- [28] Xu L, Lian X, Chen M, Cui Y, Wang F, Li W, et al. CO₂ methanation over CoNi bimetal-doped ordered mesoporous Al₂O₃ catalysts with enhanced low-temperature activities. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018;43(36):17172-84.
- [29] Alrafei B, Polaert I, Ledoux A, Azzolina-Jury F. Remarkably stable and efficient Ni and Ni-Co catalysts for CO₂ methanation. *Catalysis Today* 2020;346:23-33.
- [30] Deng L, Liu X, Wang R, Wang C, Zhou G. Unsupported Ni-Co alloy as efficient catalysts for CO₂ methanation. *Journal of Alloys and Compounds* 2022;918:165472.
- [31] Mohammad NS. Nickel and Cobalt Oxides Based Catalysts for the Methanation Reaction. *Universiti Teknologi Malaysia*; 2013.
- [32] Liu Q, Bian B, Fan J, Yang J. Cobalt doped Ni based ordered mesoporous catalysts for CO₂ methanation with enhanced catalytic performance. *international journal of hydrogen energy* 2018;43(10):4893-901.
- [33] Serrer M-A, Gaur A, Jelic J, Weber S, Fritsch C, Clark AH, et al. Structural dynamics in Ni–Fe catalysts during CO₂ methanation–role of iron oxide clusters. *Catalysis Science & Technology* 2020;10(22):7542-54.
- [34] Sheshko T, Serov YM. Combined hydrogenation of carbon oxides on catalysts bearing iron and nickel nanoparticles. *Russian Journal of Physical Chemistry A* 2011;85:51-4.
- [35] Pandey D, Deo G. Promotional effects in alumina and silica supported bimetallic Ni–Fe catalysts during CO₂ hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2014;382:23-30.
- [36] Pandey D, Deo G. Effect of support on the catalytic activity of supported Ni–Fe catalysts for the CO₂ methanation reaction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2016;33:99-107.
- [37] Pandey D, Deo G. Determining the best composition of a Ni–Fe/Al₂O₃ catalyst used for the CO₂ hydrogenation reaction by applying response surface methodology. *Chemical Engineering Communications* 2016;203(3):372-80.
- [38] Ray K, Deo G. A potential descriptor for the CO₂ hydrogenation to CH₄ over Al₂O₃ supported Ni and Ni-based alloy catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017;218:525-37.
- [39] Ray K, Bhardwaj R, Singh B, Deo G. Developing descriptors for CO₂ methanation and CO₂ reforming of CH₄ over Al₂O₃ supported Ni and low-cost Ni based alloy catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2018;20(23):15939-50.

- [40] Mutz B, Belimov M, Wang W, Sprenger P, Serrer M-A, Wang D, et al. Potential of an alumina-supported Ni₃Fe catalyst in the methanation of CO₂: Impact of alloy formation on activity and stability. *Acs Catalysis* 2017;7(10):6802-14.
- [41] Mutz B, Sprenger P, Wang W, Wang D, Kleist W, Grunwaldt J-D. Operando Raman spectroscopy on CO₂ methanation over alumina-supported Ni, Ni₃Fe and NiRhO. 1 catalysts: Role of carbon formation as possible deactivation pathway. *Applied Catalysis A: General* 2018;556:160-71.
- [42] Farsi S, Olbrich W, Pfeifer P, Dittmeyer R. A consecutive methanation scheme for conversion of CO₂—a study on Ni₃Fe catalyst in a short-contact time micro packed bed reactor. *Chemical Engineering Journal* 2020;388:124233.
- [43] Serrer MA, Kalz KF, Saraçi E, Lichtenberg H, Grunwaldt JD. Role of iron on the structure and stability of Ni₃. 2Fe/Al₂O₃ during dynamic CO₂ methanation for P2X applications. *ChemCatChem* 2019;11(20):5018-21.
- [44] Mebrahtu C, Krebs F, Perathoner S, Abate S, Centi G, Palkovits R. Hydrotalcite based Ni-Fe/(Mg, Al) O_x catalysts for CO₂ methanation—tailoring Fe content for improved CO dissociation, basicity, and particle size. *Catalysis Science & Technology* 2018;8(4):1016-27.
- [45] Mebrahtu C, Perathoner S, Giorgianni G, Chen S, Centi G, Krebs F, et al. Deactivation mechanism of hydrotalcite-derived Ni-AI O_x catalysts during low-temperature CO₂ methanation via Ni-hydroxide formation and the role of Fe in limiting this effect. *Catalysis Science & Technology* 2019;9(15):4023-35.
- [46] Giorgianni G, Mebrahtu C, Schuster ME, Large AI, Held G, Ferrer P, et al. Elucidating the mechanism of the CO₂ methanation reaction over Ni-Fe hydrotalcite-derived catalysts via surface-sensitive in situ XPS and NEXAFS. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2020;22(34):18788-97.
- [47] Huynh HL, Tucho WM, Yu X, Yu Z. Synthetic natural gas production from CO₂ and renewable H₂: Towards large-scale production of Ni-Fe alloy catalysts for commercialization. *Journal of cleaner production* 2020;264:121720.
- [48] Huynh HL, Zhu J, Zhang G, Shen Y, Tucho WM, Ding Y, et al. Promoting effect of Fe on supported Ni catalysts in CO₂ methanation by in situ DRIFTS and DFT study. *Journal of catalysis* 2020;392:266-77.
- [49] Huynh HL, Tucho WM, Yu Z. Structured NiFe catalysts derived from in-situ grown layered double hydroxides on ceramic monolith for CO₂ methanation. *Green Energy & Environment* 2020;5(4):423-32.
- [50] Burger T, Koschany F, Thomys O, Köhler K, Hinrichsen O. CO₂ methanation over Fe-and Mn-promoted co-precipitated Ni-Al catalysts: Synthesis, characterization and catalysis study. *Applied Catalysis A: General* 2018;558:44-54.
- [51] Georgiadis AG, Charisiou ND, Goula MA. Removal of hydrogen sulfide from various industrial gases: A review of the most promising adsorbing materials. *Catalysts* 2020;10(5):521.
- [52] Wolf M, Wong LH, Schüler C, Hinrichsen O. CO₂ methanation on transition-metal-promoted Ni-Al catalysts: Sulfur poisoning and the role of CO₂ adsorption capacity for catalyst activity. *Journal of CO₂ Utilization* 2020;36:276-87.
- [53] Yan B, Zhao B, Kattel S, Wu Q, Yao S, Su D, et al. Tuning CO₂ hydrogenation selectivity via metal-oxide interfacial sites. *Journal of catalysis* 2019;374:60-71.
- [54] Kang L, Chen X, Ke Q. Theoretical study on the synthesis of methane by CO₂ hydrogenation on Ni₃Fe (111) surface. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 2021;94:104114.