

## Hidrogenación de CO<sub>2</sub> mediante catalizadores basados en Ru sobre distintos soportes: efecto de la basicidad

Mario Gracia-Martín, Enrique García-Bordejé

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Miguel Luesma Castán 4, E-50018 Zaragoza, Spain.

jegarcia@icb.csic.es

Palabras clave: metanación de CO<sub>2</sub>, soporte de alumina, nanofibras de carbono, nanofibras dopadas con nitrógeno.

### Introducción

Debido a que la energía de fuentes renovables se obtiene de manera fluctuante y descentralizada se hace necesario su almacenamiento y transporte. Por otro lado, una economía circular requiere la utilización de CO<sub>2</sub> como materia prima. La conversión de energía renovable en H<sub>2</sub> por electrolisis de agua y su posterior reacción con CO<sub>2</sub> para producir CH<sub>4</sub> permite abordar estos dos desafíos al mismo tiempo. Además, el CH<sub>4</sub> sintético se puede almacenar y transportar usando las actuales infraestructuras, lo que no es posible con el H<sub>2</sub> producido directamente por electrolisis del agua.

La reacción entre CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub> se descubrió hace un siglo y se conoce con el nombre de la reacción de Sabatier [1]. Como catalizadores se han empleado principalmente Ni o Ru soportados en óxidos metálicos. En este trabajo se ha abordado la mejora de los catalizadores mediante usando diferentes soportes con distintas basicidades y mediante la preparación de catalizadores bimetalicos. Los catalizadores bimetalicos con la doble función de captura y conversión también se han ensayado en ciclos para la captura del CO<sub>2</sub> de gases de combustión.

### Experimental

Los catalizadores de Ru se han preparado por impregnación incipiente. Los experimentos catalíticos se han realizado en un reactor de cuarzo de 6 mm de diámetro externo. El gas de reacción tenía una composición de 5% CO<sub>2</sub>, 20% H<sub>2</sub> y Ar hasta balance. Los gases a la salida se han analizado con un espectrómetro de masas Pfeiffer. Los catalizadores se han caracterizado por desorción a temperatura programada de CO<sub>2</sub> adsorbido (CO<sub>2</sub>-TPD), reacción superficial a temperatura programada (TPSR), XPS, TEM, fisorción de N<sub>2</sub>, ICP-OES y análisis elemental.

### Resultados y discusión

Ru soportado en distintos soportes carbonosos (nanotubos, nanofibras dopadas y sin dopar con nitrógeno) y no carbonosos como alumina se ha usado para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> (reacción de Sabatier). Ru en nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno (Ru/NCNF) ha proporcionado un comportamiento competitivo con el catalizador comercial de Ru en alumina [2]. Mediante el uso de técnicas transitorias, se ha demostrado que el soporte NCNF no es un espectador inocente en esta reacción debido a su gran capacidad para almacenar intermedios de reacción (CO<sub>ad</sub>). Además, se ha encontrado que la selectividad a CH<sub>4</sub> crece dramáticamente cuando aumenta la carga de Ru de 2 a 5 wt%. El catalizador con 5 wt% de Ru proporciona una selectividad a CH<sub>4</sub> más alta, 90-97 %. En cambio, la selectividad se dirige hacia CO (>80%) cuando el catalizador tiene la menor carga de Ru (0.5%) [3]. El mecanismo de reacción se ha racionalizado en base a los experimentos transitorios.

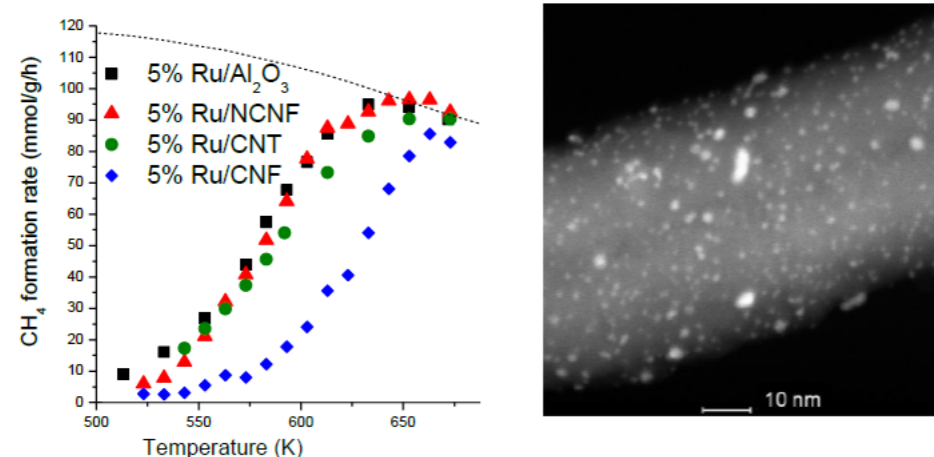


Figura 1. Velocidad de formación de CH<sub>4</sub> y imagen de TEM representativa de Ru/NCNF.

Además de materiales carbonosos también se ha empleado como soporte alumina y monolitos recubiertos de alumina. Por ejemplo, se están probando catalizadores bimetalicos basados en Ru y otro metal (Ni, Fe) soportados en alumina [3] y se ha observado por CO<sub>2</sub>-TPD que los catalizadores con mejor desempeño son aquellos que tenían la mayor cantidad de centros básicos de una fortaleza intermedia. En los últimos trabajos se han preparado catalizadores con una doble función: una para la captura de CO<sub>2</sub> de gases de combustión y otra que cataliza su conversión en CH<sub>4</sub> en una etapa consecutiva [4]. Se estudio el comportamiento en varios ciclos de captura y conversión en función de la temperatura de operación. La optimización de dicha temperatura es necesaria para maximizar el CO<sub>2</sub> capturado, la conversión a CH<sub>4</sub> y su estabilidad en ciclos.

### Conclusiones

Se han probado catalizadores soportados en distintos soportes en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> y se ha observado un efecto beneficioso de la basicidad del catalizador tanto debido al dopaje por nitrógeno de las nanofibras de carbono como debido a la adición de un segundo metal.

### Agradecimientos

Proyectos PID2020-119160RB-C21 financiados por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y gobierno de Aragón (Aragón T03\_20R).

### Referencias

- [1] Sabatier P. Compt. Rend. Heb. Acad. Sci. 1902; 134:689.
- [2] Roldán L., Marco Y., García-Bordejé E., ChemSusChem, 2016; 9: 1-7.
- [3] Roldán L., Marco Y, García-Bordejé , ChemCatChem, 2015; 7: 1347-1356.
- [4] Bustinza, A.; Frías, M.; Liu, Y.; García-Bordejé, E. Catal. Sci. Technol. 2020; 10 (12):4061–4071.
- [5] García-Bordejé, E.; Dongil, A. B.; Moral, J.; Conesa, J. M.; Guerrero-Ruiz, A.; Rodríguez-Ramos, I. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization 2023; 68: 102370.