

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

COMBUSTIÓN DE METANO A BAJA TEMPERATURA SOBRE CATALIZADORES DE ÓXIDO DE COBALTO

Efecto del hierro y el cerio como promotores

Autor:

Fernando Garrido Marcos

Director:

Rubén López Fonseca

© 2017, Fernando Garrido Marcos

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA	1
1.1.1 Contaminación atmosférica en el tiempo	1
1.1.2 Problemas de la contaminación atmosférica	2
1.1.2.1 Efectos sobre la salud humana	2
1.1.2.2 Calentamiento Global	3
1.2 GAS NATURAL VEHICULAR	3
1.3 METANO.....	4
1.4 MÉTODOS DE TRATAMIENTO DE COVs	6
1.4.1 Oxidación catalítica.....	7
1.5 OXIDACIÓN CATALÍTICA DEL METANO.....	7
1.5.1 Efecto de la cantidad de oxígeno.	8
1.5.2 Fenómenos de desactivación	8
1.5.2.1 Sinterización.....	8
1.5.2.2 Envenenamiento por azufres.....	8
1.5.2.3 Envenenamiento por agua.....	8
2. OBJETIVOS	9
3. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES	10
3.1 SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE ÓXIDO DE COBALTO	10
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	11
3.2.1 Difracción de rayos-X (XRD)	11
3.2.2 Fisisorción de nitrógeno.	12
3.2.2.1 Método BET.....	13
3.2.2.2. Procedimiento Experimental.....	14
3.2.3 Reducción a temperatura programada (TPR)	14
3.2.3 Fluorescencia de rayos-X	15
3.3 EQUIPOS Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL EN REACCIÓN.....	15
3.3.1 Equipo de reacción y análisis.	15
3.3.2 Procedimiento experimental.	17
4.RESULTADOS	18

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	18
4.1.1 Difracción de rayos-X (XRD)	18
4.1.2 Fisisorción de nitrógeno.	20
4.1.3 Reducción a temperatura programada (TPR)	22
4.1.4 Fluorescencia de rayos-X (FRX)	25
4.2 COMPORTAMIENTO EN REACCIÓN	26
4.2.1 Conversión y actividad	26
4.2.2 Estabilidad de los catalizadores.	27
4.2.3 Obtención de los parámetros cinéticos	30
5. RESUMEN Y CONCLUSIONES	33
5.1 RESUMEN	33
5.2 CONCLUSIONES	33
6. NOMENCLATURA	35
7. BIBLIOGRAFÍA	36

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación atmosférica se presenta como un problema de gran interés debido, principalmente, a su constante crecimiento. Es en la actualidad cuando el tema se ha abordado de una manera más seria, pero el problema es más antiguo. La preocupación por la salud, tanto humana como del Medio Ambiente, ha llevado a concebir diferentes leyes y tratados para reducir el número de emisiones contaminantes. De esta manera, la industria química se ha visto obligada a adaptarse a las nuevas normativas de emisiones y la búsqueda de nuevas rutas y/o modificaciones de los procesos hacia otros menos contaminantes ha sufrido un auge.

1.1 LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

La contaminación atmosférica puede definirse como “la presencia en la atmósfera exterior de uno o más contaminantes o sus combinaciones, en cantidades tales y con tal duración que puedan afectar a la vida humana, de los animales, de plantas, o de la propiedad, que interfiera el goce de la vida, la propiedad o el ejercicio de las actividades” (Wark Werner, 1998)

1.1.1 Contaminación atmosférica en el tiempo

La contaminación atmosférica tiene comienzo (desde el punto de vista antropogénico) con el descubrimiento del fuego. Las tribus lo empleaban para calentar sus casas, cocinar y deshacerse de sus desechos. Estos procesos de combustión, en su mayoría procesos incompletos, prolongados durante miles de años, suponen un aumento de la concentración de diferentes compuestos volátiles en la atmósfera. Sin embargo, el problema empieza a surgir seriamente con la aparición de grandes metrópolis, donde el aumento de la densidad demográfica hacía más notable el efecto de estos contaminantes. En particular, Séneca ya hablaba del aire pesado, del olor y del humo procedente de las chimeneas de Roma hacia el año 67 d.C..

La primera medida de la que se tiene constancia contra el cambio climático fue tomada en 1273, en la que se prohibió la quema del carbón en la ciudad de Londres, aunque diferentes leyes y proclamas posteriores permitían y restringían continuamente su uso.

En 1661, John Evelyn publicó “*Fumifugium*”, que recoge medidas que actualmente se siguen utilizando en el control de la contaminación atmosférica. Carlos II, monarca en esos momentos de Inglaterra, mandó su reimpresión y su estudio obligatorio para los estudiantes de la contaminación atmosférica.

Hacia principios del siglo XVIII, surge “La Revolución Industrial”. Durante este siglo, la aparición de nuevas tecnologías que usaban el carbón como fuente de vapor aumenta drásticamente las emisiones contaminantes a la atmósfera. Su desarrollo y utilización durante el siglo XIX, hacen aparecer la necesidad de implementar medidas contra las emisiones contaminantes

Los principales avances fueron el dispensador para la combustión mecánica del carbón, el selector para remover los gases acidificantes de la corriente principal, ciclones y colectores de polvo. También se empiezan a introducir los principios de la física y química dentro de los procesos.

Durante la primera mitad del siglo XX se mejoran las tecnologías para el control de la contaminación atmosférica, pero también lo hacen las emisiones de estos contaminantes. No es hasta mediados de la década de los años 20 cuando se empiezan a tomar medidas legislativas contra la contaminación.

A mediados de siglo, los países con un mayor problema de contaminación (mayoría de los países europeos, Nueva Zelanda, Japón, EEUU, Australia, etc.) crean grandes instituciones de investigación sobre la contaminación del aire: “Warren Springs Laboratory” en Inglaterra, “Institut National de la Santé et de la Recherche Medicale” en Francia, “Rijksinstituut Voor de Volksgezondheid”, en Holanda, etc.

En la década de los 70 y los 80 surgen los primeros movimientos ecológicos y medioambientales y pronto, los gobiernos empiezan a crear ministerios que abarcan los problemas de la contaminación en todos los aspectos. La cultura medioambiental se empieza a integrar en gran parte de la educación de diferentes países y se empieza a otorgar a las empresas responsabilidades medioambientales. También se empiezan a preocupar por la fuente de los contaminantes como medida de evitarlos y aparece por primera vez el concepto del cambio climático.

A partir de la década de los 90 hasta la actualidad, diferentes medidas y protocolos se han emitido a nivel global con la finalidad de combatir el problema. Entre ellos podríamos destacar el protocolo de Montreal, el protocolo de Kioto, el acuerdo de París, etc.

Actualmente, las investigaciones se centran en buscar alternativas que puedan suplir técnica y económicamente el uso de energías y derivados procedentes de fuentes de combustibles fósiles o nucleares y sustituirlos por otras menos contaminantes y renovables, como la energía eólica, solar, etc. Además, se buscan alternativas a los procesos industriales que actualmente suponen una gran fuente de emisiones. La preocupación actual por el deshielo de los polos y el aumento de la temperatura media de la Tierra se manifiesta en una búsqueda de soluciones que combatan el cambio climático. (Vallero Daniel, 2008).

1.1.2 Problemas de la contaminación atmosférica

Los efectos de la contaminación atmosférica son diversos y tiene repercusiones en todos los ecosistemas afectados. Desde un punto de vista antropocéntrico, la gran preocupación sobre este tipo de contaminación se basa en los efectos que producen sobre la salud humana y la problemática del calentamiento global.

1.1.2.1 Efectos sobre la salud humana

Como se ha descrito anteriormente, los efectos de la contaminación del aire se pueden observar a lo largo de la historia. En ella, podemos encontrar diferentes episodios que manifiestan el peligro que ejerce esta contaminación a la salud humana. Entre ellos, destaca el caso de Londres en el año

1952, en el que murieron cerca de 4000 personas cuyas causas se derivaron a problemas producidos por la contaminación. (Brunekreef & Bert, 2002.). Además de la mortandad, la contaminación del aire acarrea otros problemas como deterioro de la función pulmonar, asma, alergias, diferentes síntomas y afecciones respiratorias e incluso cáncer. (Chan-Yeung, M.N. 2000.).

1.1.2.2 Calentamiento Global

El calentamiento global es el incremento de la temperatura de la Tierra debido a los gases de efecto invernadero procedentes tanto de la actividad humana como de la propia naturaleza. Sin la presencia del CO₂ la temperatura de la superficie terrestre sería de unos 33°C menos (C.A. Londoño, 2006). Por ello es necesario establecer una diferencia entre el calentamiento global natural y el calentamiento global de carácter antropogénico. Los gases de efecto invernadero que más relevancia tienen hoy en día vienen recogidos en la Tabla 1:

Tabla 1: Principales gases de efecto invernadero y su contribución al cambio climático (C.A.Londoño, 2006).

Gas	Fuentes principales	Tasa de aumento actual y concentración	Contribución al calentamiento global (%)
Dióxido de carbono (CO ₂)	Combustión de combustible fósil (77%) Deforestación (23%)	0.5% (353 ppm)	55
Clorofluorocarbonos (CFCs) y gases afines (HFCs y HCFCs)	Diversos usos industriales: refrigeradores aerosoles de espuma solventes	4% (280 ppb)	24
Metano (CH ₄)	Arrozales Fermentación entérica Fugas de gas	0.9% (1.72 ppm)	15
Óxido nitroso (N ₂ O)	Quema de biomasa Uso de fertilizantes Combustión de combustible fósil	0.8% (310 ppm)	6

Gran parte de estas emisiones provienen del sector transporte, como se puede observar en la tabla. La búsqueda de alternativas económicas al uso de la gasolina y el diésel son ampliamente estudiadas. El gas natural vehicular es una de estas alternativas de estudio interesantes, al conseguir una mayor eficiencia energética y un menor número de emisiones.

1.2 GAS NATURAL VEHICULAR

El uso de vehículos de gas natural (GNV) fue introducido por primera vez en Italia a mediados de los años treinta, como uso alternativo de la gasolina, y extendiéndose a otros países a comienzos de los cuarenta. Fue a partir de la crisis energética de 1970 cuando los vehículos de gas natural adquirieron una mayor relevancia. Diferentes gobiernos del mundo mostraron su interés en desarrollar esta alternativa de los vehículos de gasolina y diésel, reduciendo de esta manera la

dependencia de las exportaciones de crudo. En los últimos años, han surgido una gran variedad de vehículos de gas natural (motocicletas, automóviles, camiones, etc.) y el uso de estos vehículos experimenta un aumento a lo largo de los años.

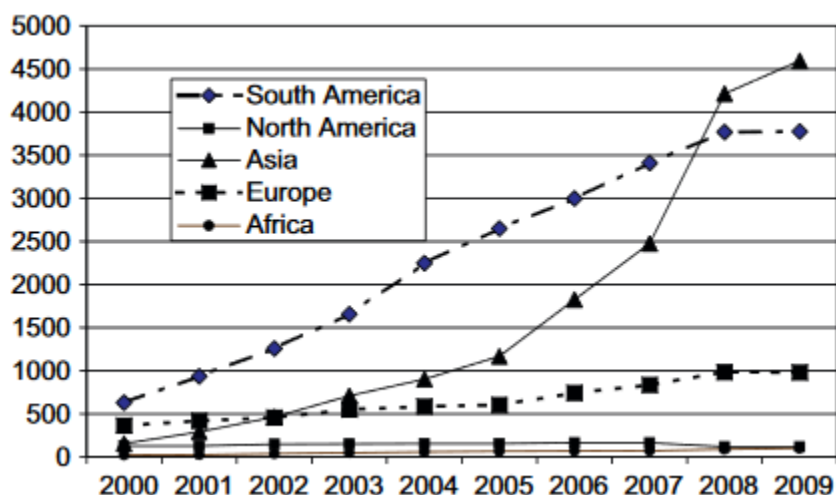


Figura 1: Registros de vehículos de gas natural (en millares) por continentes. (H.Engerer, 2010)

El interés hacia este tipo de vehículos viene dado por los siguientes factores (S.Yeh, 2007):

- Reducción de la contaminación atmosférica: Comparados con los vehículos que funcionan con diésel o gasolina, los motores de gas natural presentan un menor número de emisiones de hidrocarburos, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y otros contaminantes del aire. En países donde los niveles de contaminación atmosférica son extremadamente altos como China o la India, este tipo de vehículos adquieren un gran atractivo.
- Disponibilidad de fuentes de gas natural y de infraestructuras para su transporte.
- Reducción de la dependencia del crudo importado.

El GNV se presenta por tanto como una alternativa “verde” con una menor cantidad de emisiones de óxidos nitrosos y de partículas. Además, el metano (elemento principal del gas natural) tiene un gran contenido de hidrógeno, lo que permite reducir las emisiones de CO₂, en comparación con otro tipo de hidrocarburos. Sin embargo, los motores convencionales operan a una temperatura insuficientemente alta para eliminar el metano por completo ya que es una molécula muy estable. Por ello, los límites de emisiones establecidos y la tentativa de reducirlos en un futuro mediante legislaciones ambientales cada vez más restrictivas, impulsan el desarrollo de técnicas de control y regulación que permitan su reducción. (D. Bounechada y cols, 2012).

1.3 METANO

El metano (CH₄) es el gas de efecto invernadero más importante después del dióxido de carbono. (Bergamaschi y cols, 2013) La concentración de metano se ha incrementado desde las 772 ppb de la era industrial hasta las 1803 ppb en 2011. El gran incremento del número de cabezas de ganado, de la extracción y utilización de los combustibles fósiles, de las extensiones de campos de arroz y

otras tierras de carácter húmedo, son las principales fuentes de aumento de las emisiones de metano, constituyendo entre un 50 y un 65% de las emisiones totales. (IPCC, 2013)

2015 U.S. Methane Emissions, By Source

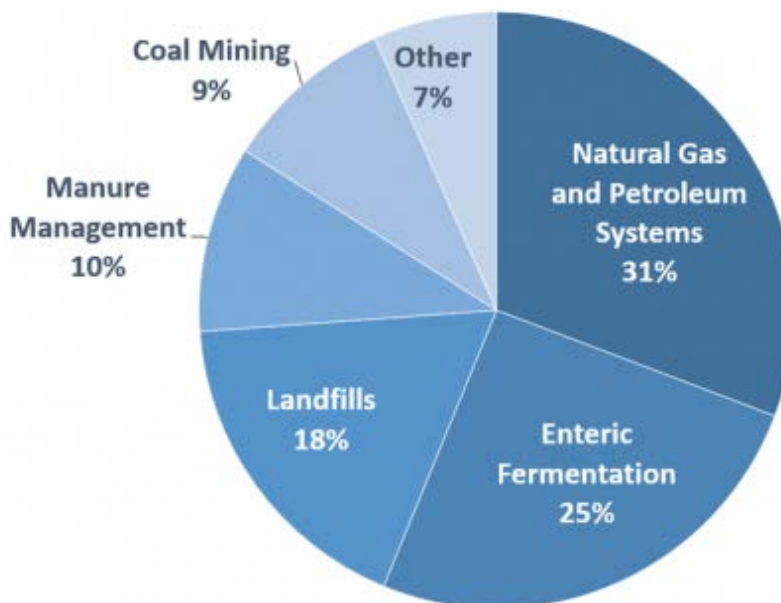


Figura 2: Contribución de las diferentes fuentes a las emisiones totales de metano de carácter (Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2015)

El metano es, además, el gas reactivo más abundante en la troposfera, afectando significativamente a su composición y a la de estratosfera. La oxidación del metano a partir de los radicales hidroxilo (OH) presentes en la atmósfera da lugar a formaldehído (CH₂O), monóxido de carbono (CO) y ozono (O₃), en presencia de niveles suficientemente altos de óxidos de nitrógeno (NO_x).

Junto con el CO, el metano ayuda a controlar la cantidad de radicales OH. También afecta a las concentraciones del vapor de agua y del ozono en la estratosfera, y juega un papel relevante en la conversión de elementos clorados a ácido clorhídrico.

La principal forma de mitigación natural del metano se debe a su reacción con los radicales OH, que constituye aproximadamente el 90% del metano retirado de la atmósfera. Un 5% es disipado por el suelo de los propios humedales y el 5% restante es transportado desde la troposfera hasta la estratosfera. (Wuebbles y Hayhoe, 2001)

El metano tiene un tiempo de vida de 12 años, el cual es relativamente corto comparando con el de otros gases de efecto invernadero. Su participación en el calentamiento global equivale a 21 veces la del CO₂ en un periodo de tiempo de 100 años (IPCC, 2007). Debido al corto tiempo de vida en

la atmósfera y su potencia en el calentamiento climático, la oxidación del metano en CO_2 se convierte en un gran atractivo para conseguir mantener el incremento de la temperatura en menos de dos grados para el año 2100, objetivo establecido en el Acuerdo de París. Sin embargo, el metano es un gas muy estable, debido principalmente a ser el hidrocarburo que cuenta con una mayor relación de H/C, cuyos enlaces tienen una gran estabilidad. Por ello, el tratamiento del metano tiene una mayor dificultad que la del resto de hidrocarburos, requiriendo unas condiciones de operación más severas en comparación con el resto de hidrocarburos.

1.4 MÉTODOS DE TRATAMIENTO DE COVs

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) se encuentran en la mayoría de disolventes, desengrasantes, limpiadores, lubricantes y combustibles. El metano forma parte de este tipo de compuestos. Los tratamientos de COVs pueden ser muy diversos. Normalmente se utilizan dos categorías para dividir estos métodos.

- La primera categoría se centra en reducir las emisiones de COVs desde la fuente de las mismas. Para ello se proponen diferentes modificaciones de los procesos y de los equipos actuales. Al atacar directamente a la fuente, se trata de un método muy efectivo. El problema es que estas modificaciones o mejoras sólo se pueden dar con el avance de la tecnología.
- La segunda categoría trata las emisiones ya producidas. Se pueden subdividir a su vez en aquellas que tratan de recuperar el contaminante mediante, por ejemplo, adsorción o absorción.; y en aquellas que permiten su eliminación parcial o total. Entre estas técnicas destaca la oxidación térmica y la oxidación catalítica. Esta última se ha posicionado como uno de los campos más estudiados para reducir la temperatura de combustión del metano. La Figura 3 resume las diferentes técnicas empleadas.

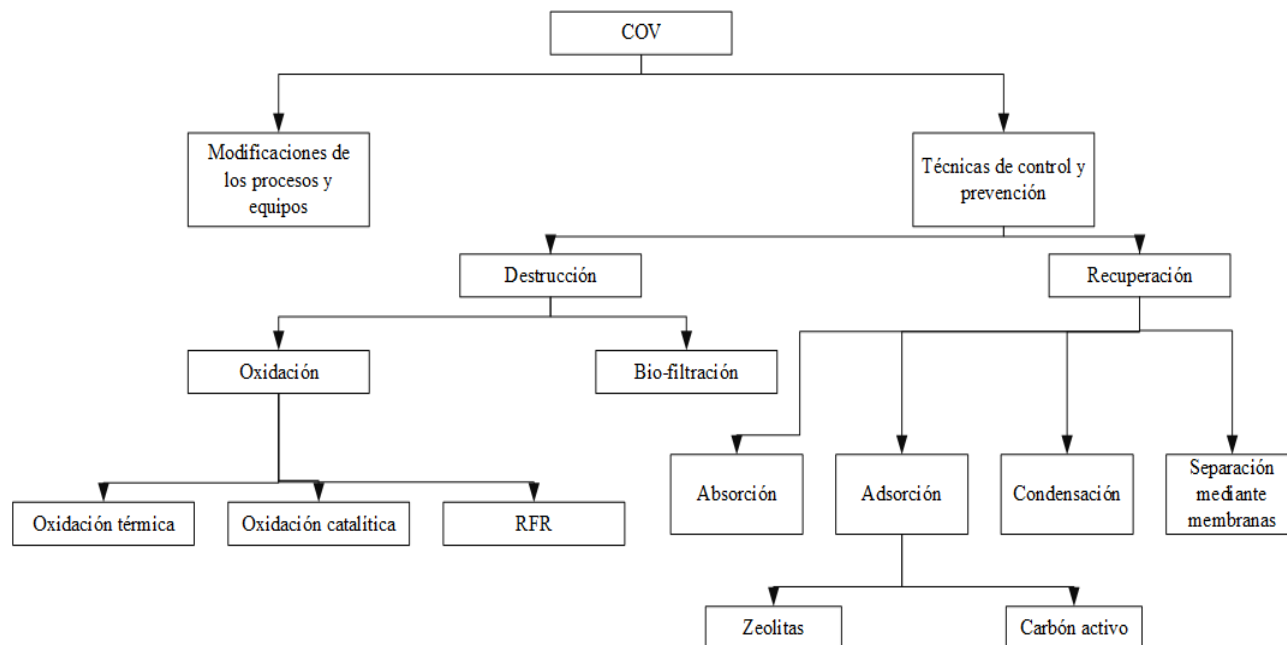


Figura 3: Clasificación de las diferentes técnicas de tratamiento de COVs. (F. Khan, 2000)

1.4.1 Oxidación catalítica

A nivel industrial, la oxidación catalítica se utiliza para pequeñas concentraciones de un gas o como un tratamiento posterior a la oxidación térmica, teniendo una eficiencia aproximada de entre el 90 y el 95%.

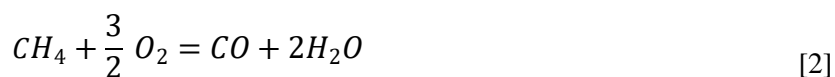
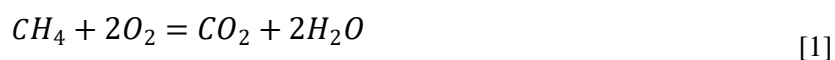
Posiblemente, la mayor ventaja de este proceso se deba a la posibilidad de recuperar el calor aportado y a poder operar a menor temperatura que la oxidación catalítica., reduciendo notoriamente los gastos energéticos del proceso. Por otro lado, la necesidad en muchos casos de un recambio constante del catalizador puede hacer que el proyecto no sea viable desde un punto de vista económico. (F. Khan, 2000)

La mayoría de las referencias sobre la oxidación catalítica de los compuestos orgánicos volátiles desarrollan sus catalizadores en base a un metal noble o a óxidos metálicos.

Los catalizadores basados en metales nobles se caracterizan por tener una gran eficiencia, que contrasta con su elevado coste y baja estabilidad. Los catalizadores basados en óxidos metálicos como cromo, manganeso, níquel, cobre y cobalto muestran generalmente una baja actividad y una tendencia a desactivarse en el proceso de oxidación de COVs. (K. Everaert y J. Baeyens, 2004).

1.5 OXIDACIÓN CATALÍTICA DEL METANO

La combustión catalítica del metano es algo más complicada y necesita de una mayor temperatura para romper los enlaces H-C. Puede producir dióxido de carbono [1] o monóxido de carbono [2] en función de la relación de aire/metano que se introduzca en el sistema:



Los metales nobles utilizados son principalmente el platino y el paladio. Otros metales nobles presentan, en comparación, mayores problemas de volatilidad, facilidad de oxidación y poca disponibilidad.

Los óxidos metálicos utilizados son más variados y encontramos catalizadores de cobalto (Co₃O₄, Co₃O₄/alúmina), ZnCrO₄, PbCrO₄, CuCrO₄, Cr₂O₃/alúmina, CuO/alúmina y Ce₂O₃/alúmina. Los catalizadores de espinela de cobalto son los catalizadores de óxidos metálicos que más reactividad han demostrado, aunque no llegan a mostrar la misma actividad que los metales nobles. (J.H.Lee, 1995)

Otro de los aspectos importantes a tener en cuenta son los procesos de desactivación de los catalizadores basados en óxidos metálicos. Los catalizadores basados en metales nobles, usados en la oxidación del metano, tienden a desactivarse. Sin embargo, tienen la ventaja de ser mucho más económicos que los metales nobles.

1.5.1 Efecto de la cantidad de oxígeno.

La cantidad de oxígeno determina la selectividad del catalizador hacia el dióxido de carbono o hacia el monóxido de carbono. Una alta relación de oxígeno favorece la formación de dióxido de carbono y la formación de CO es prácticamente nula. (J.H.Lee, 1995)

1.5.2 Fenómenos de desactivación

Los catalizadores pueden desactivarse de diversas maneras, entre las que se incluyen la sinterización y el envenenamiento. Conocer las causas y el tiempo de vida de los catalizadores es de vital importancia en la economía de la operación, siendo un factor de alta sensibilidad.

1.5.2.1 Sinterización.

La sinterización es la pérdida de superficie activa mediante la modificación de la estructura del catalizador. Generalmente se da por mecanismos relacionados con operaciones a altas temperaturas. Puede ocurrir tanto en catalizadores soportados como en catalizadores no soportados.

1.5.2.2 Envenenamiento por azufres.

El gas natural contiene trazas de sulfuros que son perjudiciales para el catalizador. La adsorción de éstos causa importantes modificaciones en las propiedades estructurales y electrónicas de la superficie de la mayoría de los catalizadores utilizados en la eliminación del metano.

Su presencia puede inhibir de forma total o parcial la adsorción o la disociación de las moléculas de metano y también inhibir las reacciones que tienen lugar en él.

Durante la combustión, los sulfuros pueden reaccionar y formar óxidos de azufre y sulfatos, que pueden desactivar los metales nobles. Estos sulfatos pueden eliminarse mediante procedimientos térmicos en condiciones de vacío o bajo presencia de nitrógeno. (J.H.Lee, 1995)

1.5.2.3 Envenenamiento por agua

Diferentes estudios muestran los efectos negativos de la presencia del agua al utilizar los catalizadores de óxido de cobalto. Las moléculas de agua son adsorbidas por los iones Co^{3+} (M.H.Kim y D.W.Kim, 2011). De esta manera, la presencia del agua en reacción inhibe la actividad del catalizador a bajas temperaturas. (J.Jansson, 2002)

2. OBJETIVOS

En los últimos años, la necesidad de la lucha contra el cambio climático y el agotamiento del petróleo han impulsado el desarrollo de los motores de combustión de gas natural; lo que a su vez ha generado la necesidad de encontrar la manera de reducir las emisiones de metano de estos motores, al ser este un potente gas de efecto invernadero.

En la actualidad, la oxidación catalítica se ha dispuesto como la principal vía para resolver este problema. Los catalizadores empleados actualmente están basados en metales nobles (como el paladio) como fase activa. Estos catalizadores resultan muy activos, pero a nivel económico, la utilización de este tipo de metales no es favorable. Por ello, la búsqueda de materiales alternativos que realicen la combustión del metano con una eficiencia equiparable se ha convertido en un tema de interés en los últimos años. En este aspecto, los catalizadores de óxido de cobalto en su forma de espinela (Co_3O_4) han demostrado ser un camino hacia esta meta.

Los catalizadores de óxido de cobalto han dado buenos resultados en la oxidación de otros hidrocarburos distintos del metano, y para el propio metano. En base a estos resultados muchos investigadores lo consideran como el óxido metálico más prometedor. Sin embargo, la actividad de estos catalizadores sigue siendo menor que la actividad de los metales nobles. Por ello, el estudio de la utilización de otros metales como promotores del óxido de cobalto ha cobrado una gran importancia.

Este trabajo tiene como objetivo determinar los cambios producidos en un catalizador másico de óxido cobalto al doparlo con hierro y/o cerio, con cargas metálicas de entre el 5% y al 10% con respecto a la masa total. Para ello, se ha llevado a cabo un estudio acerca de las propiedades estructurales, texturales y catalíticas en la combustión de metano de los diferentes materiales sintetizados, de forma que se pudieran comparara con las del catalizador de óxido de cobalto puro.

3. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

3.1 SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE ÓXIDO DE COBALTO

Los catalizadores basados en metales nobles utilizados en la oxidación del metano (Pd y Pt) son más activos que la mayoría de los óxidos metálicos, pero son mucho más caros que éstos, por lo que la búsqueda de alternativas que permitan su sustitución han sido y siguen siendo ampliamente estudiadas. Los catalizadores de óxido de cobalto han demostrado tener una gran actividad catalítica, constituyéndose como el catalizador de óxido metálico con más actividad. (Asedegbega-Nieto, 2010). Concretamente, el óxido de cobalto de tipo espinela, es ampliamente utilizado en la oxidación de COVs y muy importante en la industria petroquímica al ser el catalizador utilizado en la reacción de Fisher-Tropsch (M.E.Dry, 2002)

Para la síntesis de los catalizadores de óxido de cobalto se ha utilizado el método de co-precipitación en medio básico, partiendo de nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como fuente de cobalto, nitrato de hierro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) como fuente de hierro y nitrato de cerio hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como fuente de cerio. Las cantidades empleadas de cada sal fueron calculadas para obtener un catalizador con una carga dopante de un 5% y un 10% de cerio o hierro metálico, correspondiendo el resto de la masa del catalizador a la espinela de cobalto (Co_3O_4).

La precipitación se ha llevado a cabo a una temperatura constante de 80°C. El cambio de pH se ha producido mediante la adición de carbonato sódico 1.2 M hasta un pH lo suficientemente básico (pH de 8.5) para obtener la totalidad del producto en forma de precipitado. Para determinar el valor de pH óptimo para la precipitación se ha recurrido a diferentes bibliografías que emplearan el mismo método de síntesis. (L.F Liotta, 2006) (Q. Lindelani, 2015).

El precipitado resultante se ha sometido a varios ciclos de lavado con agua destilada para eliminar los iones de sodio residuales del proceso, pues su inclusión en el catalizador provoca una fuerte pérdida de su actividad catalítica. La torta obtenida se ha sometido a un proceso de secado durante 16 horas a 110°C y se ha calcinado a 600°C. La calcinación se ha realizado siguiendo las siguientes condiciones:

Tabla 2: Protocolo de calcinación

Temperatura inicial (°C)	Temperatura Final (°C)	Incremento de temperatura (°C/min)	Tiempo isoterma (min)
Ambiente	125	5	30
125	300	1	30
300	600	5	240

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.2.1 Difracción de rayos-X (XRD)

El fenómeno de difracción se produce cuando una onda entra en contacto con una serie de obstáculos que son capaces de dispersarla y que se encuentran separados por una distancia de magnitud comparable a su longitud.

Los rayos X son ondas con una elevada energía y una longitud de onda del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. En la Figura 4 se representan dos planos A y B separados por una distancia interplanar d_{hkl} , cuya magnitud es función de los parámetros de Miller (h k l) y los parámetros de red (a, b, c), sobre los que incide un haz de rayos X con una longitud de onda determinada (λ) en un ángulo θ .

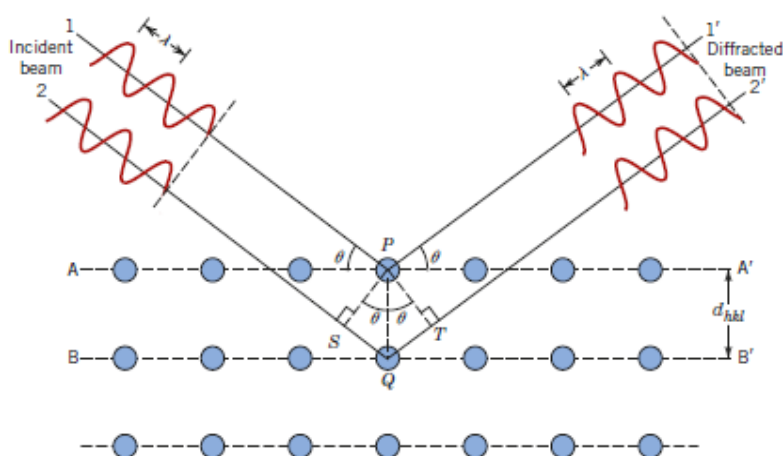


Figura 4: Difracción de rayos-X en los planos AA' y BB'

La ecuación de Bragg [3] permite obtener una expresión que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz refractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad [3]$$

Donde n puede ser cualquier número entero.

Una de las principales aplicaciones de la difracción de rayos X es la determinación de estructuras cristalinas. Se trata de un ensayo no destructivo utilizado ampliamente en la catálisis heterogénea debido a que permite conocer las fases cristalinas, y estimar el tamaño de cristal de cada fase. También permite conocer la evolución de la estructura cristalina en un tratamiento térmico.

Los difractogramas obtenidos de esta manera se comparan con las denominadas fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), lo que permite identificar las diferentes fases cristalinas presentes en el catalizador.

Los difractogramas obtenidos en este ensayo comprenden un intervalo angular entre 5° y 80° en 2θ . El procedimiento se ha realizado en el servicio SGIker de la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea.

3.2.2 Fisisorción de nitrógeno.

La técnica de fisisorción de nitrógeno permite obtener el área superficial específica mediante la teoría BET, desarrollada por Brunauer, Emmet y Teller. Esta técnica se basa en la medida de los volúmenes de un gas no polar que se adsorben sobre la superficie interna de los poros de un material a la vez que se mide la presión de las moléculas que no se adsorben. Las curvas de adsorción resultantes son características de un tipo de superficie y de porosidad, como podemos ver en la Figura 5, lo que nos permite su identificación de manera simple.

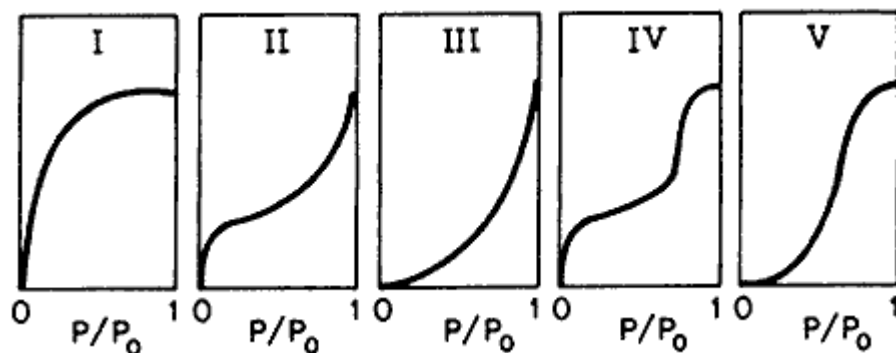


Figura 5: Tipos de isothermas de adsorción clasificadas por la IUPAC

De acuerdo con la IUPAC, el tipo I representa la isoterma de Langmuir, propia de sólidos microporosos. Los tipos II y III corresponden a sólidos macroporosos y los tipos IV y V a los sólidos mesoporosos. El proceso de desorción se da una vez se llega al estado de saturación. Este proceso se puede considerar como el proceso contrario a la adsorción, ya que conlleva la evaporación del gas presente en los poros del sólido al disminuir la presión. Sin embargo, una vez que el poro se llena se crea una tensión superficial, haciendo necesaria una menor presión para desorber el nitrógeno, formando de esta manera un ciclo de histéresis-. Como resultado, obtenemos un ciclo de histéresis, que la IUPAC clasifica en cuatro tipos diferentes, representados en la Figura 6 (G. Leofanti, 1998)

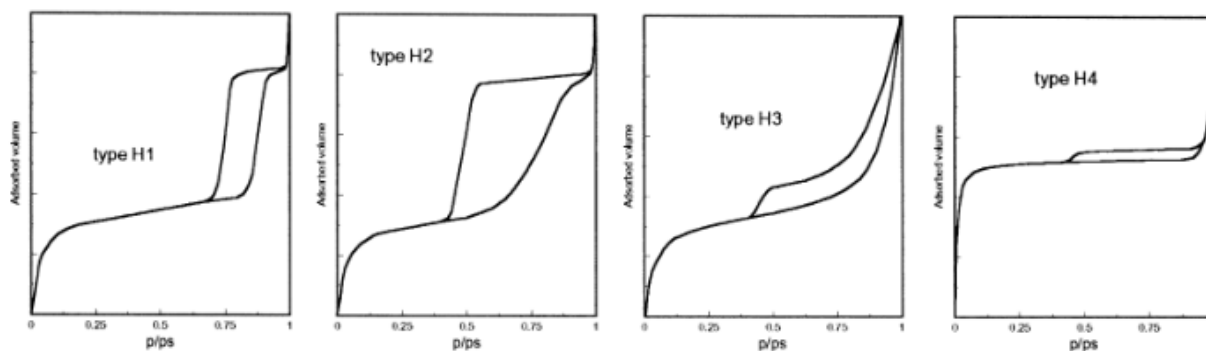


Figura 6: Tipos de ciclos de histéresis clasificados por la IUPAC

Los tipos H₁ y H₂ son característicos de sólidos formados por partículas con canales cilíndricos o por agregados o aglomerados de partículas esferoidales. La diferencia principal es que en los sólidos del tipo H₁ los poros tienen un tamaño y forma uniforme, mientras que los del tipo H₂ no.

Los tipos H₃ y H₄ son característicos de sólidos formados por agregados o aglomerados cuyas partículas tienen una forma de hendidura. De nuevo, la diferencia entre ambos se debe a la uniformidad o no del tamaño y la forma de las partículas.

3.2.2.1 Método BET

El método BET permite determinar el volumen de gas adsorbido por el sólido y su área superficial mediante la ecuación [4].

$$A_s = (V_m/22414)N_a\sigma \quad [4]$$

En esta ecuación N_a representa el número de Avogadro y σ el área de la molécula del gas utilizado (para el caso del nitrógeno, 0.162 nm²). De esta manera el volumen puede estimarse de la ecuación si asumimos que:

- El calor de adsorción de la primera monocapa es constante.
- El calor empleado en la formación de las demás monocapas es igual al calor de condensación.
- La interacción entre las moléculas adsorbidas es despreciable.
- Las moléculas adsorbidas pueden comportarse como nueva área superficial y el proceso puede repetirse.

El volumen adsorbido se puede calcular como:

$$V_{ads} = V_m \frac{c \frac{p}{p_s} \left[1 - (n+1) \left(\frac{p}{p_s} \right)^n + n \left(\frac{p}{p_s} \right)^{n+1} \right]}{1 - \frac{p}{p_s} \left[1 + (c-1) \left(\frac{p}{p_s} \right) - c \left(\frac{p}{p_s} \right)^{n+1} \right]} \quad [5]$$

Donde n es el número de monocapas que puede formar el sólido y c es la relación entre el calor de adsorción y el calor producido en el aumento de presión en la adsorción.

3.2.2.2. Procedimiento Experimental

El equipo empleado para realizar la fisisorción es un Micromeritics TriStar II. Antes de realizar el ensayo, las muestras de los catalizadores deben de someterse a un ciclo de desgasificación. Con el objetivo de eliminar la humedad, los gases y cualquier otro compuesto que pueda encontrarse adsorbido en la superficie de las muestras e interferir en los datos obtenidos en la fisisorción. El protocolo de desgasificación es el siguiente:

Tabla 3: Protocolo de desgasificación

T (°C)	Rampa (°C min ⁻¹)	Tiempo (min)
30	10	10
300	10	600
30	10	10

La muestra (aproximadamente 0.6 gramos de catalizador) se somete a un baño en nitrógeno líquido para asegurar que el proceso se lleve a cabo de forma isoterma y poder determinar el punto de saturación de la muestra. Este punto tiene una gran importancia ya que marca el cambio entre la adsorción y la desorción de la muestra.

3.2.3 Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada se ha utilizado para la determinación de las diferentes especies de cada sólido y determinar así sus propiedades redox.

En este proceso se hace pasar una mezcla de un gas reductor, en este caso hidrógeno, con un gas inerte de arrastre (argón), con una composición 5% H₂/Ar a través de un reactor en U hecho de cuarzo en el que se ha colocado una muestra del catalizador. Durante el proceso, se mide la concentración del hidrógeno mientras la temperatura de la muestra aumenta. La concentración de hidrógeno se mide mediante su conductividad térmica, por lo que es necesario colocar una trampa de agua, formada al poner en contacto el serpentín que conforma dicha trampa con una disolución de isopropanol y nitrógeno líquido, ya que de lo contrario, el flujo de agua interferiría en el TCD, y las medidas de conductividad serían incorrectas.

. El resultado de este análisis es un perfil de consumo de hidrógeno con la temperatura con el que pueden identificarse las diferentes especies reducibles que se encuentran en el catalizador.

El equipo empleado ha sido un Micromeritics Autochem II. Para realizar el análisis se han empleado 0.03 gramos de cada uno de los catalizadores estudiados

3.2.3 Fluorescencia de rayos-X

El análisis por Fluorescencia de rayos X permite conocer la composición elemental de los catalizadores. Este análisis se basa en la medición de la energía producida por los fotones resultantes de la migración de los electrones de capas más externas hacia capas internas, cuyos electrones son liberados por la interacción de los rayos X. Esta energía permite relacionarla directamente con la composición del compuesto analizado.

La prueba se realiza sobre 0.2 gramos de catalizador en polvo, a partir del cual se ha preparado una perla de vidrio borado mediante fusión en un microhorno de inducción, mezclando el fundente Spectromelt A12 de la casa Merck (ref. nº 11802) y la muestra seca en proporciones aproximadas de 20:1. El análisis químico de cada perla se ha realizado en atmósfera de vacío, empleando un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF), de la marca PANalytical, modelo AXIOS, dotado con un tubo de Rh, y tres detectores (flujo gaseoso, centelleo y sellado de Xe). Para la confección de las rectas de calibrado se han utilizado patrones internacionales bien caracterizados de rocas y minerales, además de “patrones” que corresponden a mezclas pesadas $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$.

Para la obtención de los resultados se ha utilizado análisis cuantitativo para los catalizadores dopados con hierro. Para los de cerio, se ha empleado un software específico de carácter semicuantitativo.

El ensayo se ha llevado a cabo por la Unidad de Rocas y Minerales del Servicio de Rayos X de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea.

3.3 EQUIPOS Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL EN REACCIÓN

3.3.1 Equipo de reacción y análisis.

Los ensayos de reacción se han llevado a cabo en un equipo MICROACTIVITY - Reference, modelo MAP2GL1M5., en el que se coloca el lecho catalítico soportado sobre una base de lana de cuarzo. El reactor se compone de diferentes vías de alimentación correspondientes al aire, nitrógeno, oxígeno, hidrógeno y metano. Todas las líneas tienen un sistema de control que permite la regulación de su caudal.

La temperatura del horno se controla mediante un controlador PID, interpretando los datos obtenidos por un termopar en contacto con el lecho catalítico, actuando sobre el relé de la resistencia. La salida de los gases está conectada al sistema de análisis.

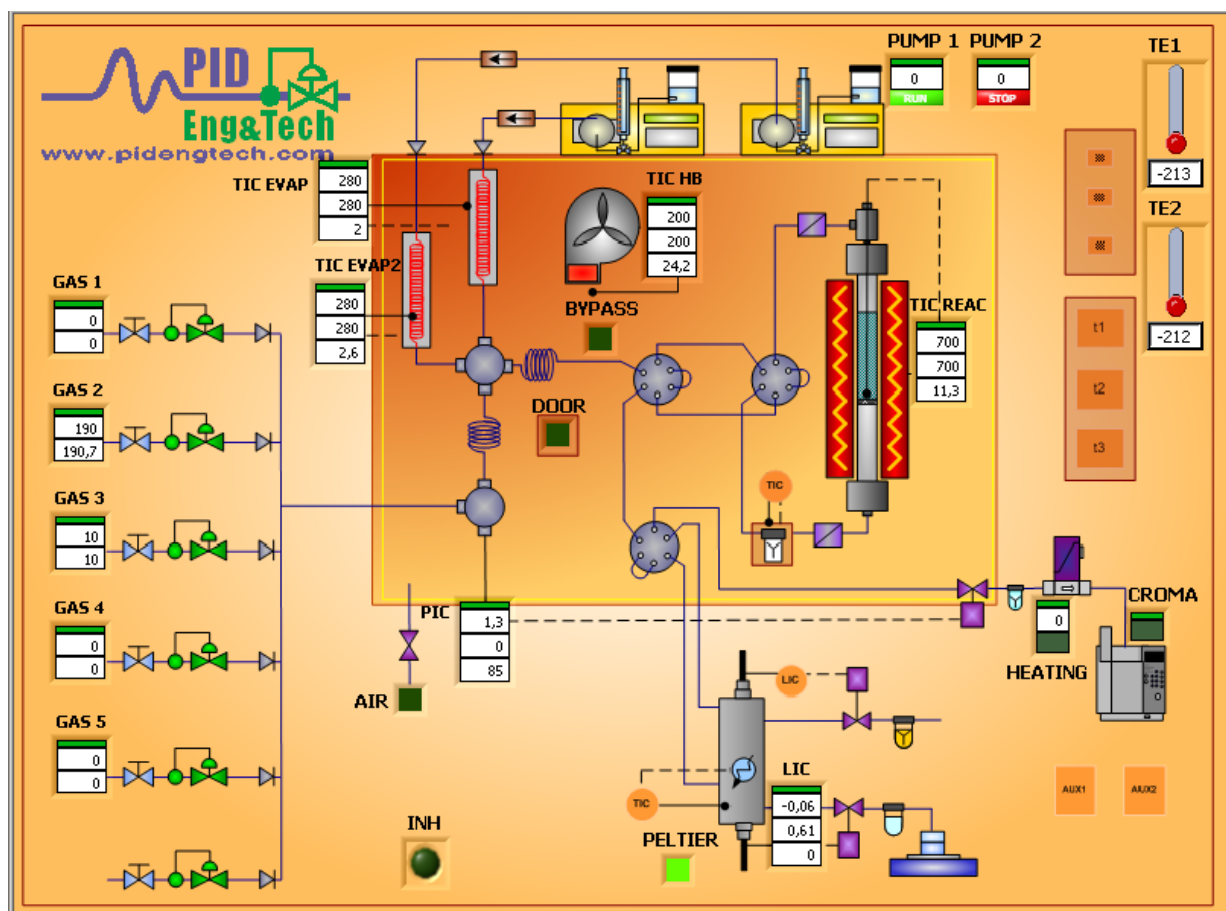


Figura 7: Esquema del sistema de reacción y análisis.

Para analizar los gases a la salida del reactor, se ha utilizado un cromatógrafo de gases formado por un inyector, válvulas de control de flujo, un TCD y cuatro columnas de separación de los gases.

- El Canal A permite la medición del oxígeno, nitrógeno, hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano. Compuesto por una columna capilar PLOT de tamiz molecular 5A con dimensiones de 10 m de longitud y 0.32 mm de diámetro.
- El Canal B permite la medición de dióxido de carbono, etileno, etano, acetileno y agua. Compuesto por una columna capilar PLOT U de 8 m de longitud y 0.32 mm de diámetro
- El Canal C y el Canal D permiten la medición de hidrocarburos C_6 hasta C_{12} y compuestos oxigenados. El canal C está formado por una columna Stabilwax DB de 10 m de longitud y 0.5 mm de diámetro, mientras que el D está formado por una columna tipo OV-1 de 0.15 mm de diámetro.

Tabla 4: Método de análisis empleado para las muestras de reacción.

	Canal A	Canal B	Canal C	Canal D
Tiempo de muestreo (s)	10	10	10	10
Tiempo de Backflush (s)	11	-	-	-
Temperatura de entrada (°C)	100	100	100	100
Temperatura del inyector (°C)	100	100	100	100
Temperatura de la columna (°C)	100	70	60	60
Tiempo para llegar a la presión de equilibrio (s)	5	5	5	5
Presión de la columna inicial (psi)	20	15	20	20
Presión de la columna en la puesta en marcha (psi)	20	20	25	25

3.3.2 Procedimiento experimental.

Se realizaron diferentes pruebas en reacción con el objetivo de obtener datos sobre su selectividad, conversión y cómo se comporta el catalizador en reacción tras varios ciclos.

Para estudiar la repetitividad del catalizador se realizaron tres ciclos de reacción para cada uno de los catalizadores estudiados. Introducimos un gramo de catalizador, con un tamaño de partícula comprendido entre 0.25 y 0.30 mm, junto con cuarzo calcinado a 1000 °C en relación másica 1/1, con un tamaño de partícula comprendido entre 0.5 y 0.8 mm, en un reactor de acero inoxidable. Se introduce la mezcla de gases constituida por 1% de metano, 10% de oxígeno y nitrógeno a balance hasta completar un caudal de 500 cm³ min⁻¹, siendo la velocidad espacial de 60000 h⁻¹.

La temperatura de reacción comprende el intervalo entre 200 y 600°C, analizando los gases de salida cada 25°C. Estas muestras son analizadas por el cromatógrafo de gases, por lo que es importante eliminar el agua resultante de la oxidación del metano mediante el peltier, que condensa el agua para evitar la obstrucción de las columnas. Para cada valor de temperatura se realizan tres análisis para obtener el valor de la conversión obtenido en estado estacionario. Por cada incremento de temperatura, se analizan tres muestras sobre las que se realiza el promedio. Estos valores se comparan con los analizados en la posición de bypass. De esta manera, podemos determinar la conversión del metano.

La selectividad del catalizador se puede obtener a partir de las muestras obtenidas por el cromatógrafo de gases. Se observan los flujos molares de monóxido de carbono y el de dióxido de carbono producidos. Interesa que la selectividad del catalizador sea completa hacia el dióxido de carbono.

4.RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

4.1.1 Difracción de rayos-X (XRD)

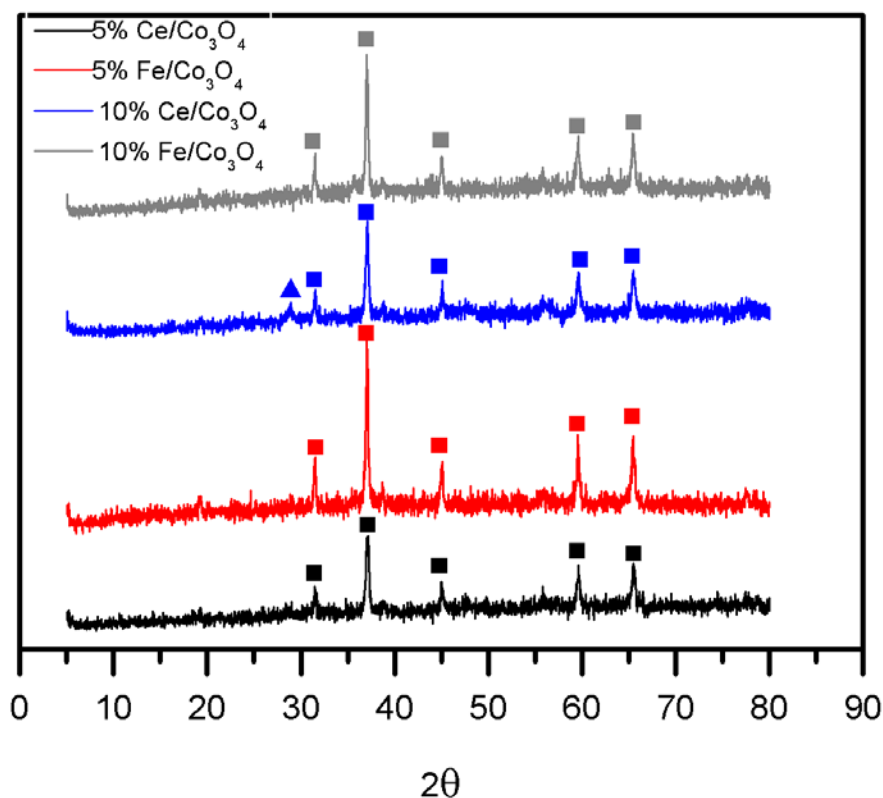


Figura 8: Difractogramas de rayos X de los catalizadores sintetizados

Los resultados de difracción de rayos X permiten conocer las propiedades cristalinas de las diferentes muestras analizadas. El análisis se realiza sobre los difractogramas obtenidos en el desarrollo experimental, que pueden verse en la Figura 8. Estos difractogramas muestran los picos obtenidos de la incidencia de los rayos X en los diferentes ángulos de muestreo. Cada estructura cristalina tiene una serie de picos característicos, lo que permite determinar las fases que componen cada catalizador. Para ello, se deben de comparar los difractogramas con sus correspondientes fichas JCPDS. Las fichas utilizadas para la comparativa son las correspondientes a las distintas fases que pueden formar el hierro, el cerio y el cobalto.

De esta manera, de los perfiles de la Figura 8 se puede determinar que todos los catalizadores están compuestos mayoritariamente por una fase del sistema cúbico que se asigna al óxido de cobalto

tipo espinela (Co_3O_4). En el catalizador dopado con un 10% de cerio podemos observar un pico extra que se asigna a una fase segregada de ceria (CeO_2).

Las fases formadas por el hierro no se pueden determinar mediante XRD, debido a la poca cantidad de hierro dopante (5 y 10% en peso).

El hecho de que se pueda ver un pico en el caso del cerio y no en el del hierro se debe a que la diferencia de radio iónico entre el cerio y el cobalto es mayor que la diferencia entre el hierro y el cobalto. De esta manera, la introducción del cerio en bajas cantidades provoca una mayor distorsión de la estructura, por lo que su efecto se puede apreciar en el ensayo XRD.

El ensayo XRD no solo permite conocer el tipo de estructura presente en el catalizador. También permite estimar el tamaño de estos cristales de Co_3O_4 obtenidos. Partiendo de cada difractograma se puede obtener la anchura a media altura los picos más representativos (FWHM) La celda unidad del óxido de cobalto tiene una forma cúbica, lo que quiere decir que todos los parámetros de red son iguales. Con el valor de FWHM, el valor de la posición de los picos y los parámetros h, k y l de cada plano, se puede obtener la distancia entre dos planos adyacentes y con ello, calcular el parámetro de red (a) (W.D.Callister, 2007). La distancia entre dos planos adyacentes podemos hallarla mediante la ley de Bragg. Para un cristal cúbico:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad [6]$$

La fórmula de Scherrer permite realizar una estimación teórica del tamaño de cristal. Cabe destacar que, al ser una estimación, el margen de error es alto, por lo que no se pueden tomar sus resultados como exactos:

$$D = \frac{180 K \lambda}{\beta \pi \cos\theta} \quad [7]$$

Donde D es el tamaño estimado del cristal en nm, K es un factor de forma, λ es la longitud de onda, β es la anchura a media altura del pico (FWHM) y θ es el ángulo de difracción del pico. La longitud de onda se establece en el momento de realizar la parte experimental de la difracción, mientras que β y θ se pueden obtener del difractograma.

Los resultados del tamaño de cristal y el parámetro de red vienen dados en la Tabla 5. En ellos podemos ver que la influencia de añadir más carga de cerio o de hierro no implica un cambio significativo en el tamaño de cristal. La adición de cerio distorsiona la red cristalina provocando un tamaño de cristal de menor tamaño en comparación con los resultados obtenidos con la adición del hierro.

Tabla 5: Tamaño de cristal y parámetros de red

	D (nm)
5% Fe/Co ₃ O ₄	45
10% Fe/Co ₃ O ₄	45
5% Ce/Co ₃ O ₄	31
10% Ce/Co ₃ O ₄	32

4.1.2 Fisisorción de nitrógeno.

El análisis de fisisorción de nitrógeno permite conocer las características texturales de los catalizadores. Para ello, es necesaria la interpretación de las isothermas reflejadas en la Figura 9, para los catalizadores dopados con cerio, y en la Figura 10 para los catalizadores dopados con hierro. Todas las isothermas representadas corresponden con un modelo representativo (correspondiente a la isoterma de tipo IV) de materiales mesoporosos.. En todos los casos se observa la aparición de ciclos de histéresis entre las curvas de desorción y las curvas de adsorción.

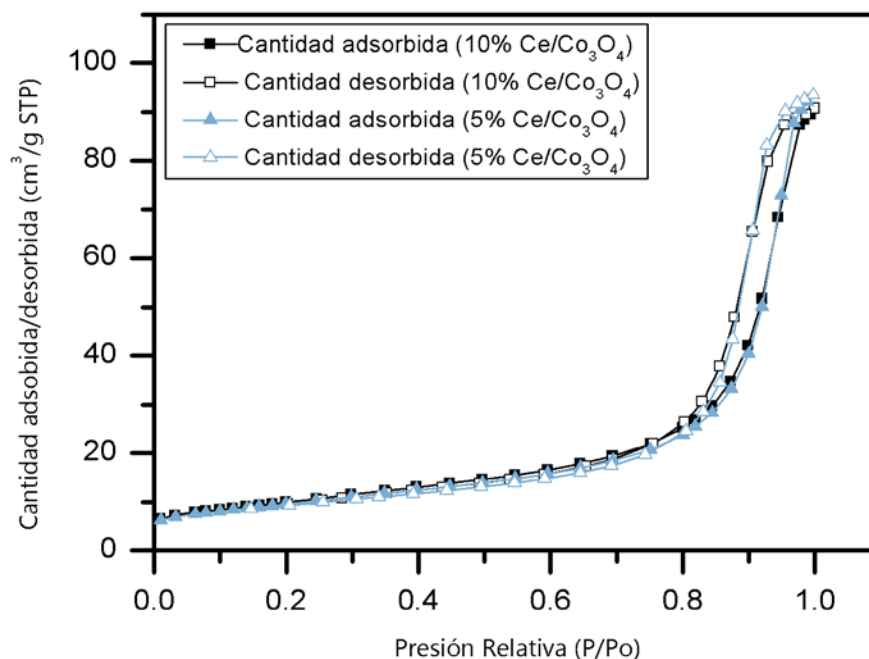


Figura 9: Isothermas de fisisorción de nitrógeno de los catalizadores dopados con cerio.

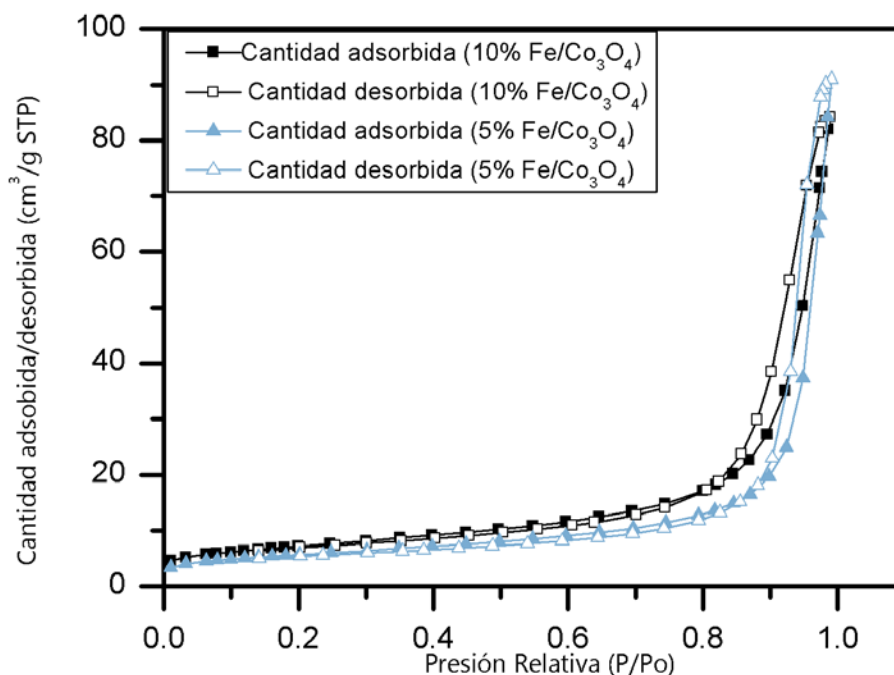


Figura 10: Isotermas de fisisorción de nitrógeno de los catalizadores dopados con hierro

A priori, los datos reflejados en la Tabla 6 muestran que los catalizadores dopados con cerio tendrán una mayor actividad en reacción que los catalizadores dopados con hierro. En el caso del cerio, el aumento de la carga dopante parece aumentar ligeramente el área superficial mientras que, en el caso del hierro, un aumento de la carga dopante supone un descenso de la superficie específica y del volumen de poro. Esto concuerda con los datos obtenidos en XRD mostrados en la Tabla 5

.Tabla 6: Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados

Catalizador	Superficie BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volumen de Poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diámetro de poro (Å)
5% Fe/ Co_3O_4	26	0.110	204
10% Fe/ Co_3O_4	20	0.098	284
5% Ce/ Co_3O_4	34	0.136	155
10% Ce/ Co_3O_4	36	0.135	143

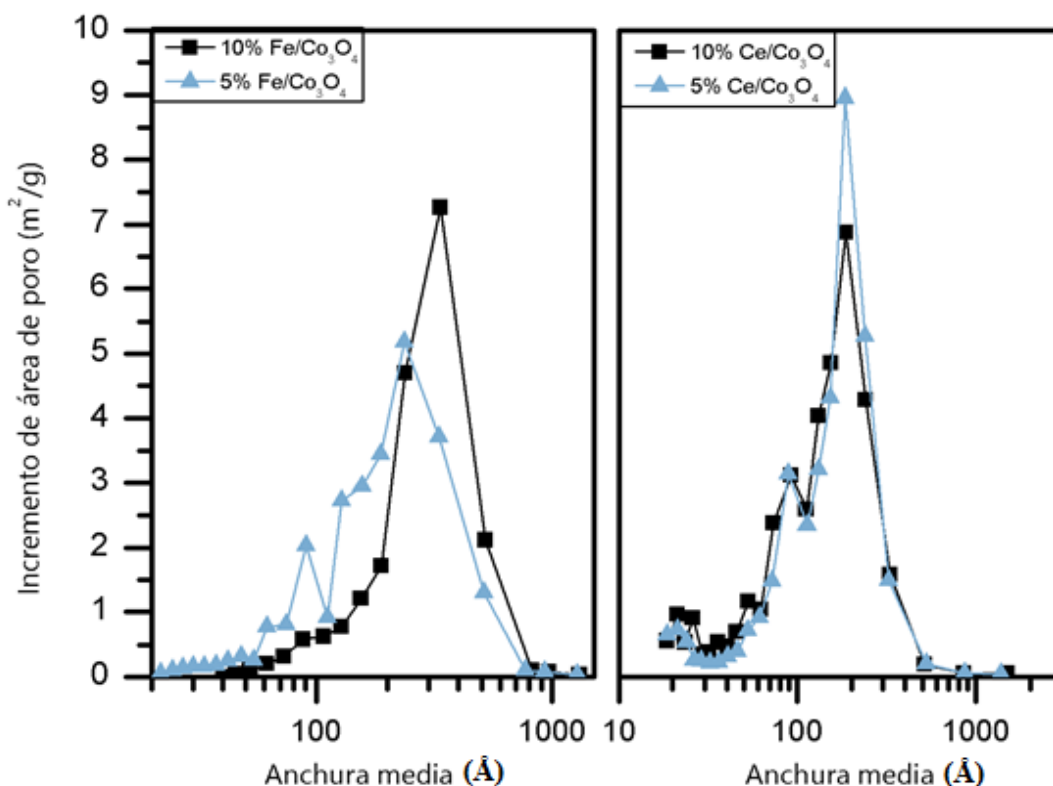
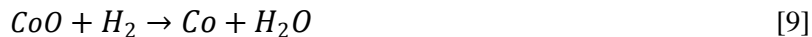


Figura 11: Distribución de tamaño de poro obtenido en la fisisorción de nitrógeno

Con respecto a los resultados de la Tabla 6 se puede observar que el incremento de la cantidad de hierro en el catalizador provoca un aumento del tamaño de poro. Por el contrario, un incremento en la cantidad de cerio en el catalizador provoca una disminución pequeña en el tamaño de poro. El método empleado para el cálculo del tamaño de poro se conoce como BJH. Se puede observar que en los catalizadores de hierro el aumento de carga provoca la desaparición de los poros de menor tamaño pasando de una estructura bimodal a una unimodal, aumentando la anchura media del catalizador.

4.1.3 Reducción a temperatura programada (TPR)

Los catalizadores sintetizados se han sometido a un proceso de reducción a temperatura programada desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 950 °C. Los perfiles obtenidos se pueden ver en la Figura 12. La reducción se ha llevado a cabo mediante una mezcla gaseosa de un 5% de hidrógeno en argón, con un caudal de 100 cm³ min⁻¹. Podemos observar cuatro picos correspondientes a cuatro etapas de reducción, identificadas por las siguientes reacciones.





La ecuación [8] corresponde a la reducción de Co^{3+} a Co^{2+} . La [9] corresponde la reducción de Co^{2+} a Co . La [10] corresponde la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} . Por último, la [11] representa la reducción de Fe^{2+} a Fe . Estos procesos solo pueden observarse en el caso del 10% en hierro ya que en el de menor carga las fases no pueden verse diferenciadas en el análisis del perfil de reducción.

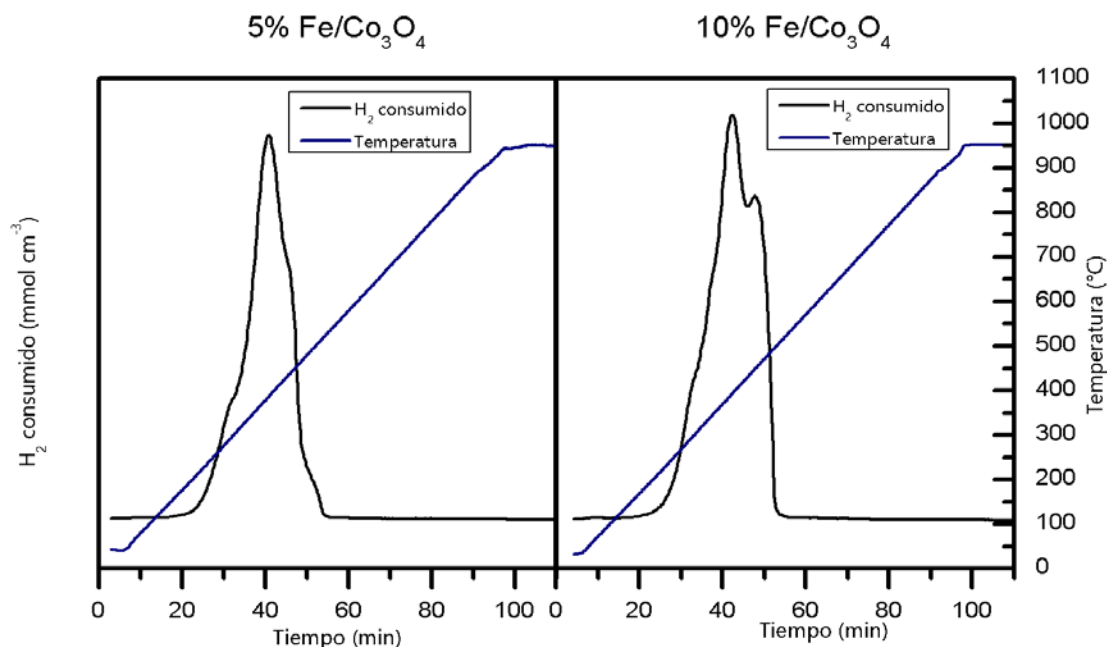


Figura 12: Perfil de TPR para los catalizadores de cobalto dopados con hierro.

En el caso de los catalizadores dopados de cerio, la temperatura se ha llevado hasta un máximo de $600^{\circ}C$, debido a que los perfiles obtenidos en los catalizadores dopados con hierro (con un consumo de hidrógeno teórico mayor) no han dado ninguna señal por encima de esta temperatura. Los perfiles de reducción se muestran en la Figura 13, en los que podemos ver las diferentes fases de reducción.



En este caso, no observamos ninguna reducción de cerio. Los mecanismos de reducción son los propios del óxido de cobalto, descritos anteriormente y dados por la ecuación [12] y [13]

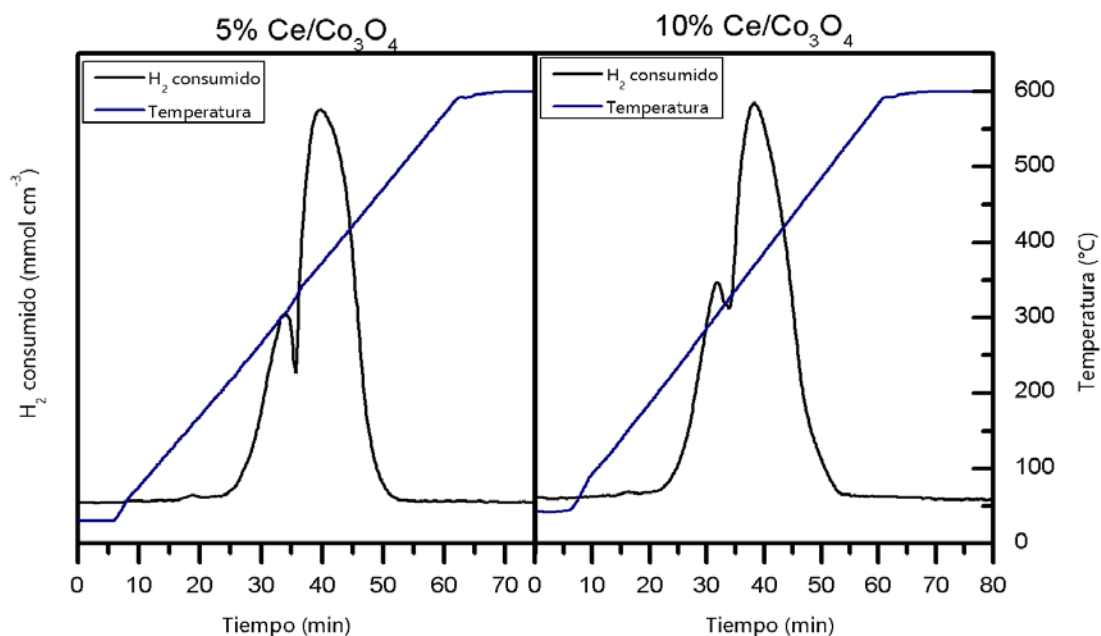


Figura 13: Perfil de TPR para los catalizadores de cobalto dopados con cerio.

Las fases reducibles supuestas, se pueden demostrar recurriendo a diferentes bibliografías (Q. Lindenali y cols, 2015), o bien comparando el consumo de hidrógeno teórico con el consumo experimental total. Los resultados recogidos en la Tabla 7, muestran que los consumos son equiparables, por lo que las fases supuestas son correctas.

Tabla 7: Consumo total de hidrógeno de los perfiles de reducción

Catalizadores	Consumo teórico (mmol g^{-1})	Consumo experimental (mmol g^{-1})
5% Fe/ Co_3O_4	16.72	16.76
10% Fe/ Co_3O_4	16.9	17.1
5% Ce/ Co_3O_4	15.6	15
10% Ce/ Co_3O_4	14.6	14.3

Uno de los factores determinantes de la actividad catalítica, es la relación $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$. Para calcular este parámetro, analizamos la cantidad de hidrógeno que necesita cada etapa de reducción. Después, realizamos una deconvolución de los picos pertenecientes a la reducción del cobalto. Para que la actividad de estos catalizadores sea óptima, es importante que esta relación sea lo más alta posible, pues el Co^{3+} ocupa posiciones octaédricas aportando una mayor actividad al catalizador, mientras que el Co^{2+} ocupa posiciones tetraédricas, siendo menos activo. (J. Jansson y cols, 2002)

También podemos conocer la temperatura a la que se inicia la reducción en cada caso, considerando ésta como la temperatura correspondiente al 5% del consumo de hidrógeno con respecto al total. La temperatura de inicio de reducción se puede relacionar con la temperatura a la que comienza la conversión del metano en las condiciones de reacción. Para calcular este valor se realiza una

integración numérica de los perfiles de reducción. Las temperaturas obtenidas se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 8: Resultados de reducibilidad de los catalizadores

Catalizador	Co ³⁺ /Co ²⁺	Temperatura de inicio de reducción (°C)
5% Fe/Co ₃ O ₄	1.73	264
10% Ce/Co ₃ O ₄	2.08	263
5% Ce/Co ₃ O ₄	1.77	266
10% Fe/Co ₃ O ₄	1.94	277

4.1.4 Fluorescencia de rayos-X (FRX)

El análisis por fluorescencia de rayos X permite conocer el porcentaje másico de los diferentes elementos presentes en el catalizador. Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 9: Composición másica de los catalizadores en %, obtenida por FRX.

Catalizador	Fe ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	CeO ₂
5% Ce/Co ₃ O ₄	-	91.06	8.52
10% Ce/Co ₃ O ₄	-	83.07	15.6
5% Fe/Co ₃ O ₄	7.65	82.29	-
10% Fe/Co ₃ O ₄	14.86	70.74	-

Los datos aportados por este software no dan una suma de composiciones del 100% ya que, aunque la cantidad de ceria está bien calculada, el óxido de cobalto puede variar dado que los fotones emitidos por el cerio tienen una mayor cantidad de energía, haciendo que se produzca una disminución de la señal del cobalto, aumentando la del cerio (efecto matriz).

A partir de los datos de composición podemos calcular la cantidad de hierro y cerio metálico inicialmente presente en cada catalizador.

La cantidad de cerio presente en los catalizadores 5% Ce/Co₃O₄ y 10% Ce/Co₃O₄ es de 6.93% y 12.73% respectivamente. La cantidad de hierro metálico presente en los catalizadores de 5% Fe/Co₃O₄ y 10% Fe/Co₃O₄ es de 5.35% y 10.39% respectivamente, lo que da validez al método de síntesis utilizado en la preparación de los catalizadores.

4.2 COMPORTAMIENTO EN REACCIÓN

Las condiciones de operación fueron iguales para los diferentes catalizadores estudiados.

La alimentación utilizada fue una mezcla de gases compuesta de un 1% de CH₄ con una relación CH₄/O₂ de 0,1 y nitrógeno como gas de balance, hasta un caudal total de gases es de 500 cm³ min⁻¹, correspondiente a una velocidad espacial de 60000 h⁻¹. Se emplea un gramo de catalizador y la misma cantidad de cuarzo, siendo el tamaño de partículas del catalizador de 0.25-0.3 mm. La operación se realiza en un intervalo de temperaturas comprendido entre 200 y 600 °C, ya que esta última es la temperatura de calcinación del catalizador.

4.2.1 Conversión y actividad

Se han determinado la concentración de metano para incrementos de temperatura de 25 °C en el intervalo señalado. Utilizando la fórmula [14] partiendo de los resultados del flujo de metano para cada intervalo. Relacionando los valores en cada intervalo con el inicial, obtenemos los valores de conversión.

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4 i}}{F_{CH_4 o}} \times 100 \quad [14]$$

Hallamos así la dependencia de la conversión de metano con la temperatura de reacción. Los resultados, mostrados en la Figura 14, permiten realizar una comparativa de la actividad de los diferentes catalizadores estudiados entre sí, y con un catalizador de óxido de cobalto puro. De esta figura se puede obtener los datos de T₅₀ y T₉₀, recogidos en la Tabla 10. El único catalizador que muestra una mejora con respecto al catalizador de óxido de cobalto puro es el catalizador con una carga dopante de 10% en cerio. Se observa que a medida que aumenta la temperatura, esta mejora se vuelve más significativa. Respecto a los catalizadores dopados con hierro, un aumento de la carga de hierro muestra un aumento de la actividad, pese a que el área superficial y el volumen de poro sean menores que el de menos carga.

Tabla 10: Resumen de la actividad de los catalizadores sintetizados .

Catalizador	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
5% Fe/Co ₃ O ₄	475	540
10% Fe/Co ₃ O ₄	460	525
5% Ce/Co ₃ O ₄	435	510
10% Ce/Co ₃ O ₄	425	490
Co ₃ O ₄	430	500

Podemos observar en la Tabla 6 que el catalizador con menor carga en hierro tiene una mayor área superficial, volumen de poro y un menor tamaño de cristal. Sin embargo, el comportamiento catalítico en reacción es peor que para una mayor carga másica de hierro. Esto puede deberse a la presencia de sodio en el catalizador, que fue detectado mediante fluorescencia de rayos X, lo que puede producir una gran pérdida de actividad.

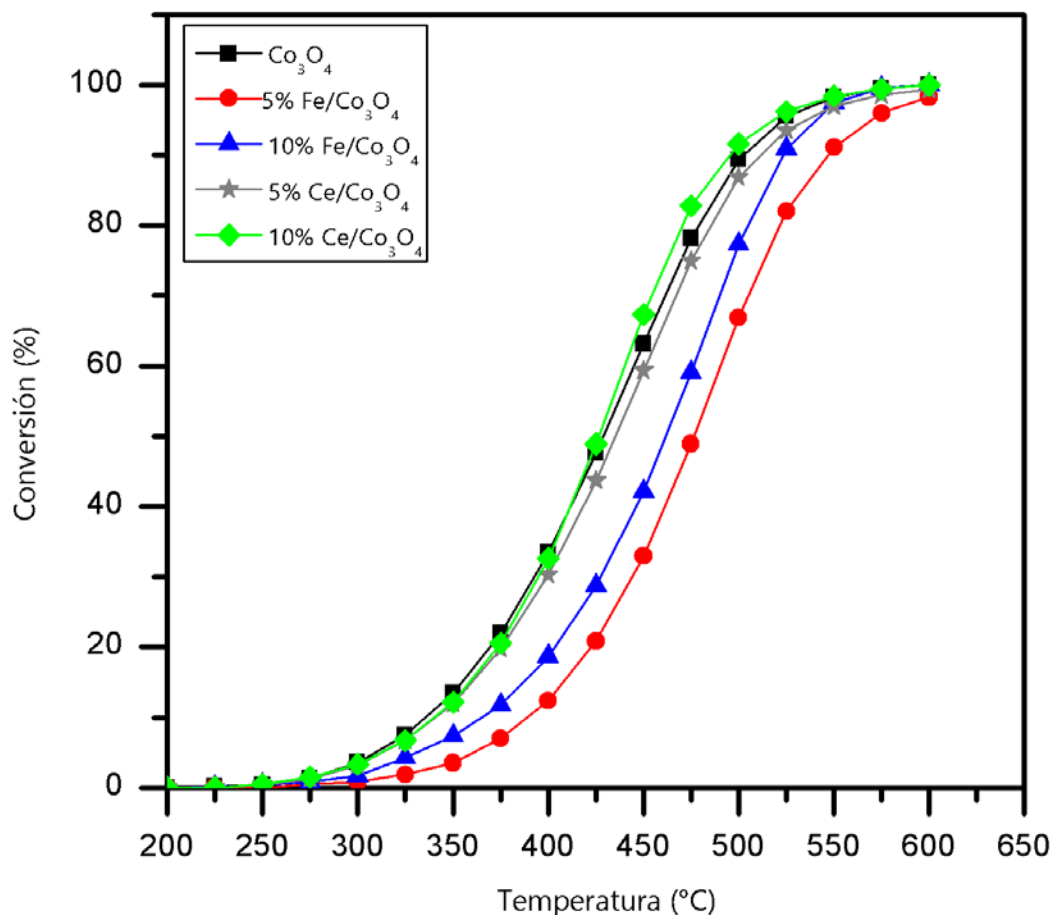


Figura 14: Curvas de ignición de los catalizadores sintetizados.

4.2.2 Estabilidad de los catalizadores.

Para cada uno de los catalizadores se han realizado varios ciclos de reacción con el fin de poder evaluar la estabilidad del catalizador con el tiempo de uso. En la Figura 15 y Figura 16 podemos observar que tanto los catalizadores dopados con cerio como los dopados con hierro, sufren una reducción de la actividad a partir del segundo ciclo. Sin embargo, a partir del segundo ciclo, todas las curvas de ignición muestran el mismo recorrido. Por tanto, tras el primer ciclo de reacción, la actividad catalítica permanece constante durante las 24 horas del análisis

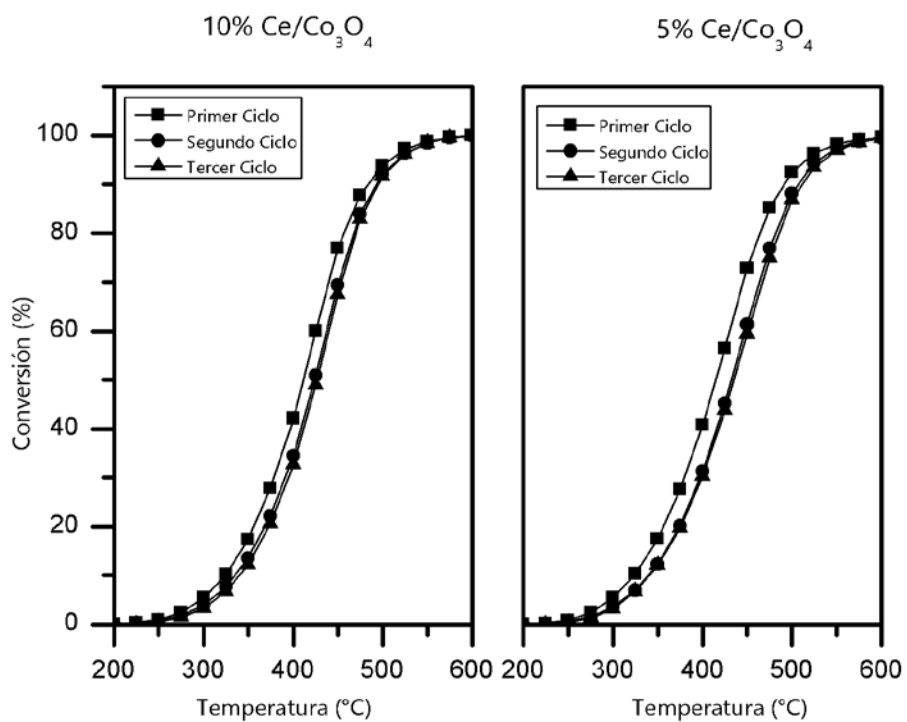


Figura 15: Curvas de ignición para los diferentes ciclos en los catalizadores dopados con cerio.

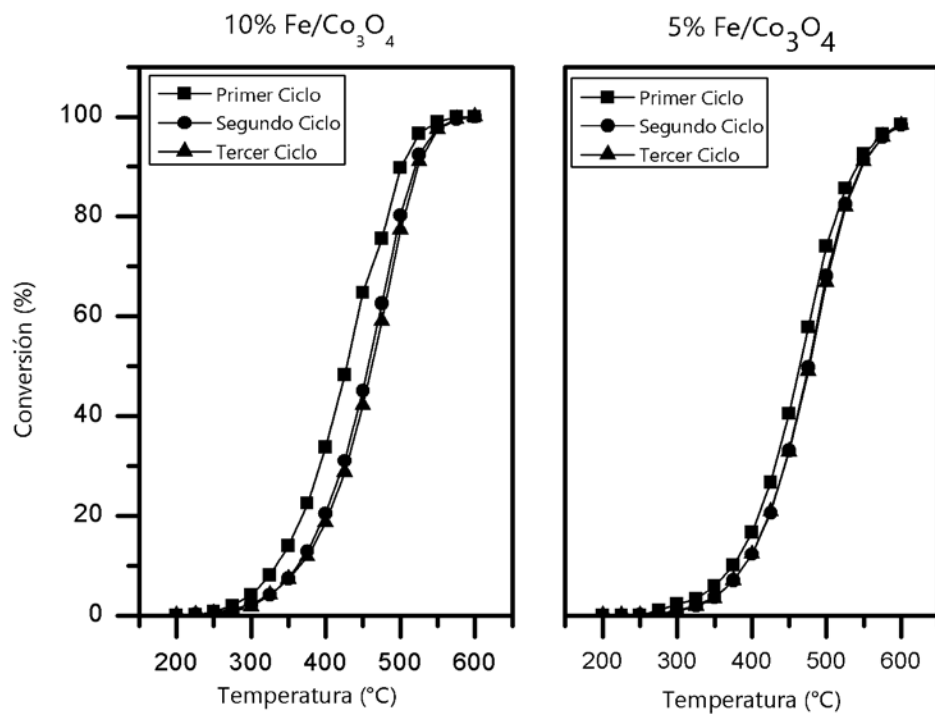


Figura 16: Curvas de ignición para los diferentes ciclos en los catalizadores dopados con hierro.

Con objeto de obtener una posible explicación acerca de la pérdida de actividad tras el primer ciclo de reacción, se ha realizado un análisis de difracción de rayos-X a los catalizadores usados, para comprobar la estabilidad de su estructura cristalina.

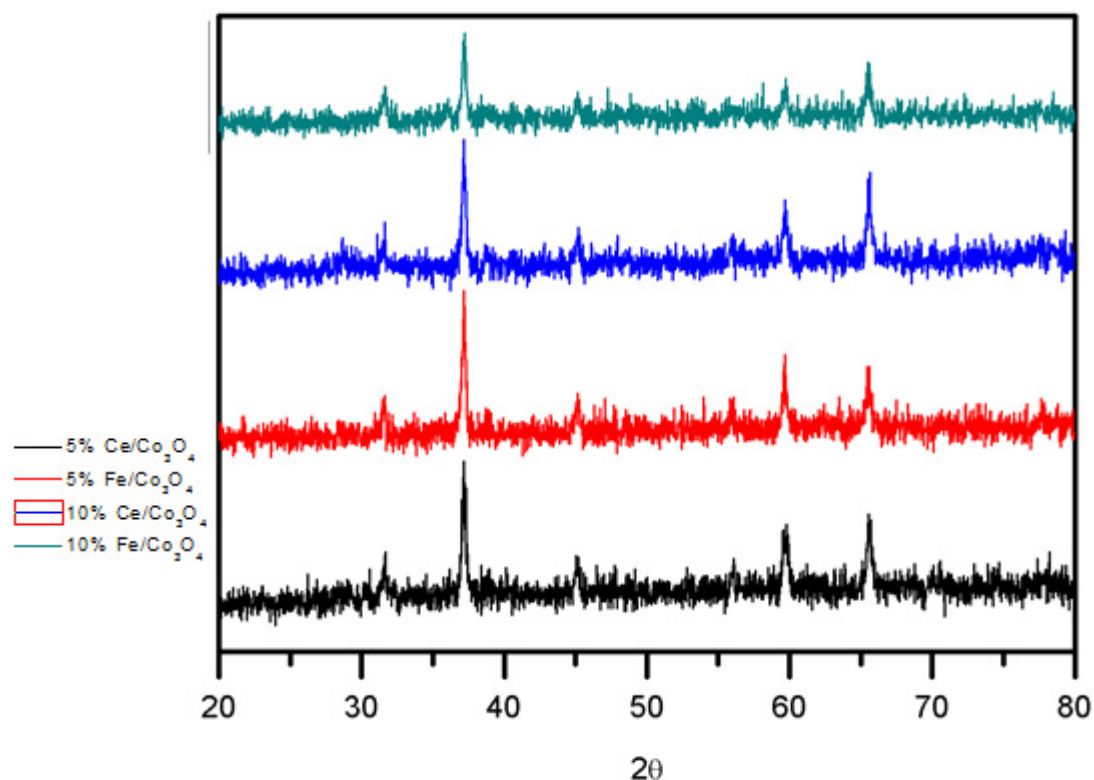


Figura 17: Difractograma de rayos X de los catalizadores empleados en reacción.

De la Figura 17 se puede estimar el diámetro de cristal, cuyos valores se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 11: Propiedades estructurales de los catalizadores antes y después de la reacción

	Antes de reacción		Después de reacción	
	D (nm)	a (Å)	D (nm)	a (Å)
5% Fe/Co ₃ O ₄	45	8.11	39	8.05
10% Fe/Co ₃ O ₄	45	8.06	30	8.02
5% Ce/Co ₃ O ₄	31	8.05	31	8.02
10% Ce/Co ₃ O ₄	32	8.05	30	8.02

Analizando los resultados, no se observan grandes cambios en el tamaño de cristal que permitan explicar la pérdida de actividad. Sin embargo, la disminución del tamaño de celda puede significar una pérdida de área superficial, explicando la pérdida de actividad del catalizador

4.2.3 Obtención de los parámetros cinéticos

Se puede considerar que la oxidación del metano con catalizadores de óxido de cobalto sigue el mecanismo de Mars-van Krevelen, por lo que tiene un orden de reacción de uno y el oxígeno orden cero cuando la reacción tiene una relación O_2/CH_4 elevada, tal y como podemos encontrar en diferentes referencias (T.Guo y cols, 2016) (S.Xie y cols,2017). De esta manera, la velocidad de reacción se puede definir como:

$$r_A = kP_{O_2}^0 P_{CH_4} = k' P_{CH_4} \quad [15]$$

Para determinar el valor de los parámetros cinéticos es necesario calcular previamente el valor de la constante cinética. Para ello, podemos utilizar dos métodos (Levenspiel, 2004):

- El método diferencial para concentraciones bajas (comprendidas entre el 1 y el 20%). Mediante este método podemos obtener la ecuación de una recta cuya pendiente nos permite conocer el valor de la constante cinética.

$$\frac{W}{F_{CH_4_0}} = \frac{X_{CH_4}}{-r_A} = \frac{X_{CH_4}}{kC_{CH_4}(1 - X_{CH_4})} \rightarrow \frac{WC_{CH_4_0}}{F_{CH_4_0}} k = \tau k = \frac{X_{CH_4}}{(1 - X_{CH_4})} \quad [16]$$

- El método de análisis integral para conversiones intermedias (comprendidas entre el 20 y el 80%), por el que puede obtenerse la ecuación de una recta cuya ecuación nos permite conocer el valor de la constante cinética.

$$\frac{W}{F_{CH_4_0}} = \int \frac{dX_{CH_4}}{-r_A} \rightarrow \frac{W}{F_{CH_4_0}} = \int \frac{dX_{CH_4}}{kC_{CH_4_0}(1 - X_{CH_4})} \rightarrow k = -\ln(1 - X_{CH_4}) \quad [17]$$

Se obtiene una relación directa entre la conversión y el valor de la constante cinética. Aplicando la ecuación de Arrhenius y mediante un ajuste lineal se pueden obtener los parámetros cinéticos. La Figura 18 muestra el ajuste lineal para el catalizador con un 10% de cerio. Los datos obtenidos se reflejan en la Tabla 12

Tabla 12: : Resultados de los ajustes cinéticos integral y diferencial.

Diferencial			Integral		
Catalizador	E_a (kJ mol ⁻¹)	k_0 (min ⁻¹)	Catalizador	E_a (kJ mol ⁻¹)	k_0 (min ⁻¹)
Co ₃ O ₄	88	3.82E+06	Co ₃ O ₄	73	1.86E+05
5% Fe/Co ₃ O ₄	91	3.40E+07	5% Fe/Co ₃ O ₄	93	2.03E+06
5% Ce/Co ₃ O ₄	85	2.10E+06	5% Ce/Co ₃ O ₄	74	2.08E+05
10% Ce/Co ₃ O ₄	83	1.28E+06	10% Ce/Co ₃ O ₄	82	9.99E+05
10% Fe/Co ₃ O ₄	80	4.10E+05	10% Fe/Co ₃ O ₄	88	1.36E+06

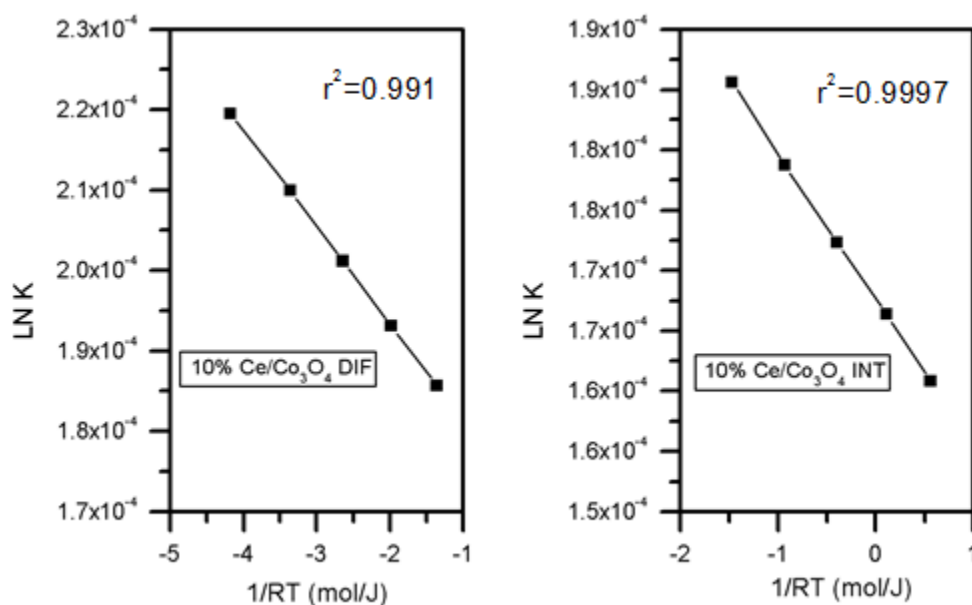


Figura 18: Ajustes cinéticos del catalizador de óxido de cobalto con un 10% de cerio.

Cabe destacar que el catalizador que muestra una menor energía de activación es el catalizador de óxido de cobalto puro. Sin embargo, el catalizador de 10% en cerio, como se demuestra en la Figura 14, muestra una mejor actividad catalítica. El catalizador de cobalto sin carga dopante muestra una mejor actividad en el inicio de la reacción, sin embargo, a medida que aumenta la temperatura su actividad decrece en favor del catalizador con cerio. Esto se debe a que el catalizador con un 10% de cerio tiene una mayor área superficial y su actividad en reacción, por tanto, es mayor. Además, catalizador de cobalto Co₃O₄ tiene peor estabilidad térmica y se desactiva fácilmente por sinterización a altas temperaturas, tal y como recoge en sus estudios Hongfeng Li y cols en 2011.

4.2.4 Selectividad de los catalizadores

Los cuatros catalizadores sometidos a reacción han tenido una selectividad completa hacia el dióxido de carbono. Se han analizado los flujos molares de CO, dando en todas las muestras un valor de cero o por debajo de los límites de detención. La selectividad del catalizador se ha determinado mediante [18] y [19]:

$$S_{CO} = \frac{CO}{CO + CO_2} \quad [18]$$

$$S_{CO_2} = \frac{CO_2}{CO + CO_2} \quad [19]$$

5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

5.1 RESUMEN

La contaminación atmosférica constituye un problema creciente a lo largo del tiempo. Miles de años de emisiones incontroladas junto con un aumento de la tecnología trasladan el problema a la actualidad de una forma acentuada. Los efectos de estos contaminantes sobre la salud humana y sobre el medio ambiente son altamente negativos, por lo que la búsqueda de diferentes alternativas que permitan reducir las emisiones de estos contaminantes se ha abierto camino en el mundo de la investigación.

Además, la tendencia al alza de los precios del crudo, abren camino al uso del gas natural vehicular (GNV) como una alternativa a los motores convencionales de diésel y gasolina. Sin embargo, las trazas de metano presentes en los gases de combustión de este tipo de vehículos provocan un aumento de las emisiones, por lo que el estudio de catalizadores que permitan reducir la cantidad de metano emitida es prometedor.

Actualmente, los catalizadores basados en metales nobles (Pd y Pt) han demostrado comportarse de manera eficiente eliminando las trazas de metano. A pesar de ello, desde un punto de vista económico este tipo de catalizadores generan un alto coste, lo cual dificulta su aplicación.

Los catalizadores de óxidos metálicos han sido ampliamente estudiados, dando alternativas interesantes desde el punto de vista económico. De todos los óxidos metálicos, el óxido de cobalto ha dado la mejor actividad catalítica. Sin embargo, aunque los resultados son adecuados como una posible alternativa, la actividad de estos catalizadores sigue siendo menor que la ofrecida por los metales nobles.

Por ello, en este Trabajo Fin de Grado se ha planteado el estudio de la inclusión de diferentes elementos como promotores de los catalizadores de cobalto, en este caso, el hierro y el cerio. Se ha realizado un estudio sobre las características estructurales y texturales y su comportamiento cinético en la combustión de metano para una carga del 5 y 10% de hierro y cerio metálico con respecto al peso total del catalizador.

5.2 CONCLUSIONES

Los ensayos de caracterización para conocer las propiedades de los catalizadores sintetizados y el estudio de su comportamiento en reacción, han permitido comparar los efectos de utilizar el hierro y el cerio en los catalizadores de óxido de cobalto (Co_3O_4).

En la difracción de rayos X se ha podido establecer que el cerio metálico presente en el catalizador se encuentra en forma de ceria (CeO_2). Sin embargo, la similitud entre los radios atómicos del hierro y del cobalto implica una escasa distorsión de la estructura del catalizador, por lo que las fases presentes en el catalizador se determinaron mediante la reducción a temperatura programada. Comparando los perfiles de reducción y el consumo de hidrógeno total, se llegó a la conclusión de que el hierro metálico se encuentra en forma de óxido de hierro (III) (Fe_2O_3).

Mediante el análisis de fisisorción de nitrógeno se pudo establecer que el efecto de la ceria como promotor ofrece una mayor área superficial y un mayor tamaño de poro que utilizando el hierro como promotor.

Los porcentajes máxicos de la carga dopante en los catalizadores se obtuvieron mediante fluorescencia de rayos X, acercándose a los porcentajes que se querían comparar desde un principio. Sin embargo, el empleo de un método semicuantitativo para el cálculo de los porcentajes de cerio metálico puede causar un mayor error. Por ello se recomienda establecer la cantidad de cerio metálico mediante la disgregación del catalizador y un análisis por ICP-AES.

Entre los catalizadores con hierro, la presencia de sodio en el catalizador con menor carga metálica provoca una gran pérdida de actividad, por debajo de la ofrecida por cualquier otro catalizador estudiado. Basándose en los datos ofrecidos por las pruebas de caracterización, la posibilidad de realizar de nuevo el catalizador resultaría interesante para comprobar estos resultados. Sin embargo, el comportamiento en reacción de estos catalizadores está lejos de la eficiencia mostrada por el catalizador de cobalto máxico por lo que la repetición sería de poco interés para este estudio.

Los catalizadores dopados con cerio muestran un mejor comportamiento en la oxidación del metano que los catalizadores dopados con hierro. Una mayor carga máxica de cerio reduce significativamente la temperatura para una conversión total del metano. En su comparación con el catalizador de cobalto máxico, el catalizador con un 10% de cerio ofrece un mejor comportamiento, debido principalmente al aumento del área superficial.

El estudio de repetitividad determinó que, tras un primer ciclo, se produce una pérdida de actividad del catalizador por sinterización. Un nuevo análisis de difracción de rayos X no determinó ningún cambio significativo en el tamaño de cristal en comparación con los resultados obtenidos anteriormente. Sin embargo, la reducción observada del tamaño de celda puede explicar esta reducción de actividad. Se recomienda realizar un análisis de adsorción/desorción de nitrógeno de las muestras empleadas en reacción para poder identificar los cambios producidos en la superficie y en el volumen de poro de los catalizadores estudiados.

En conclusión, la introducción de hierro como promotor afecta de manera negativa al catalizador en la oxidación del metano, por lo que la continuidad del estudio para diferentes composiciones de hierro en el catalizador no es necesaria. Por el otro lado, el cerio ha demostrado una mejora sustancial en la oxidación de metano, por lo que es recomendable realizar un estudio con mayores cargas de cerio metálico como promotor.

6. NOMENCLATURA

a b c	Parámetros de Red
CFCs	Clorofluorocarbonos
COV	Compuesto orgánico volátil
D	Tamaño de cristal
d_{hkl}	Distancia interplanar
E_a	Energía de activación
F_A	Caudal molar de A
FRX	Fluorescencia de Rayos X
FWHM	Anchura a media altura
GNV	Gas natural vehicular
h k l	Parámetros de Miller
$H_{1,2,3,4}$	Tipos de ciclos de histéresis
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
k_0	Factor pre-exponencial de Arrhenius
N_a	Número de Avogadro
NO_x	Óxidos de nitrógeno
P/P ₀	Presión Relativa
PID	Controlador proporcional, integral y derivado.
RFR	Reverse Flow Reactor
S_{CO/CO_2}	Selectividad hacia el CO/CO ₂
TCD	Detector de Conductividad Térmica
TPR	Reducción a temperatura programada
W	Peso de catalizador
X_A	Conversión de A
XRD	Difracción de Rayos X
θ	Ángulo de difracción
λ	longitud de onda
σ	Área de la molécula de gas

7. BIBLIOGRAFÍA

Asedegbega-Nieto E, Díaz E, Vega A, Ordóñez S. 2010. Transition metal-exchanged LTA zeolites as novel catalysts for methane combustion. *Catal Today* 157(1–4):425-31.

Bergamaschi P, Houweling S, Segers A, Krol M, Frankenberg C, Scheepmaker RA, Dlugokencky E, Wofsy SC, Kort EA, Sweeney C, et al. 2013. Atmospheric CH₄ in the first decade of the 21st century: Inverse modeling analysis using SCIAMACHY satellite retrievals and NOAA surface measurements. *J Geophys Res-Atmos* 118(13):7350-69.

Bounechada D, Groppi G, Forzatti P, Kallinen K, Kinnunen T. 2012. Effect of periodic lean/rich switch on methane conversion over a Ce–Zr promoted pd-Rh/Al₂O₃ catalyst in the exhausts of natural gas vehicles. *Appl Catal B-Environ* 119–120:91-9.

Brunekreef B and Holgate ST. 2002. Air pollution and health. *The Lancet* 360(9341):1233-42.

Callister.W.D 2007 *The Structure of Crystalline Solids*. In: *Materials science and engineering: And introduction*, 7 edition. . John Wiley & Sons, p 66-71.

Chan-Yeung MN. 2000. Air pollution and health. *Hong Kong Med J* 6(4):390-8.

Dry ME. 2002. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000. *Catal Today* 71(3–4):227-41.

Engerer H and Horn M. 2010. Natural gas vehicles: An option for europe. *Energy Policy* 38(2):1017-29.

Everaert K and Baeyens J. 2004. Catalytic combustion of volatile organic compounds. *J Hazard Mater* 109(1–3):113-39.

Forzatti P and Lietti L. 1999. Catalyst deactivation. *Catal Today* 52(2–3):165-81.

González F and Rodríguez H. 1999. Proyecciones de las emisiones de gases de efecto de invernadero (GEI) colombia 1998-2010. *Rev Acad Colomb Cienc* 23(89):497-505.

Guo T, Du J, Wu J, Wang S, Li J. 2016. Structure and kinetic investigations of surface-stepped CeO₂-supported pd catalysts for low-concentration methane oxidation. *Chem Eng J* 306:745-53.

Hongfeng Li, Guanzhong Lu, Dongsheng Qiao, Yanquin Wang, Yun Guo, Yanglong Guo. 2011. Catalytic methane combustion over Co₃O₄/CeO₂ composite oxides prepared by modified citrate Sol–Gel method. *Catal Lett* (141):452-8.

Inventory of U.S. greenhouse gas emissions and sinks: 1990-2015. Última revision: 2017. Fecha de acceso: 23/06/2017. Enlace: https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-02/documents/2017_complete_report.pdf

IPCC. 2013. Climate change 2013: The physical science basis. chap 8: Anthropogenic and natural radiative forcing. Ipcc . . Última revision: 11/12/2015. Fecha de acceso: 23/06/2017. Enlace: <http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>

IPCC. 2007. Climate change 2007: The physical science basis. Intergovernmental Panel on Climate Change . . Última revision: 15/06/2012. Fecha de acceso: 23/06/2017. Enlace: http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/contents.html

Jansson J, Palmqvist AEC, Fridell E, Skoglundh M, Österlund L, Thormählen P, Langer V. 2002. On the catalytic activity of Co_3O_4 in low-temperature CO oxidation. *J Catal* 211(2):387-97.

K. Wark and C.F. Werner. 1998. Efectos y fuentes de los contaminantes del aire. In: Contaminación del aire: Origen y control. México: Ed. Limusa.

Khan FI and Kr. Ghoshal A. 2000. Removal of volatile organic compounds from polluted air. *J Loss Prev Process Ind* 13(6):527-45.

Kim MH and Kim DW. 2011. Parametric study on the deactivation of supported Co_3O_4 catalysts for low temperature CO oxidation. *Chinese J Catal* 32(5):762-70.

Lampert JK, Kazi MS, Farrauto RJ. 1997. Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles. *Appl Catal B-Environ* 14(3):211-23.

Lee JH and Trimm DL. 1995. Catalytic combustion of methane. *Fuel Process Tech* 42(2):339-59.

Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, Venturelli B. 1998. Surface area and pore texture of catalysts. *Catal Today* 41(1-3):207-19.

Liotta LF, Di Carlo G, Pantaleo G, Venezia AM, Deganello G. 2006. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ composite oxides for methane emissions abatement: Relationship between $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ interaction and catalytic activity. *Appl Catal B-Environ* 66(3-4):217-27.

Londoño CA. 2006. Estimación de la emisión de gases de efecto invernadero en el municipio de montería (cordoba, colombia). *Revista De Ingenierías Universidad De Medellín* 5(9):85-96.

Ordóñez S, Paredes JR, Díez FV. 2008. Sulphur poisoning of transition metal oxides used as catalysts for methane combustion. *Appl Catal A-Gen* 341(1-2):174-80.

Qwabe LQ, Friedrich HB, Singh S. 2015. Preferential oxidation of CO in a hydrogen rich feed stream using Co-Fe mixed metal oxide catalysts prepared from hydrotalcite precursors. *J Mol Catal A-Chem* 404-405:167-77.

Vallero D.A. 2008. The changing face of air pollution. En: *Fundamentals of air pollution (Fourth edition)*. Burlington: Academic Press. 3-51 p.

Wuebbles DJ and Hayhoe K. 2002. Atmospheric methane and global change. *Earth-Sci Rev* 57(3–4):177-210.

Xie S, Liu Y, Deng J, Zhao X, Yang J, Zhang K, Han Z, Arandiyana H, Dai H. 2017. Effect of transition metal doping on the catalytic performance of Au–Pd/3DOM Mn₂O₃ for the oxidation of methane and o-xylene. *Appl Catal B-Environ* 206:221-32.

Yeh S. 2007. An empirical analysis on the adoption of alternative fuel vehicles: The case of natural gas vehicles. *Energy Policy* 35(11):5865-75.