

Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Nuevos catalizadores con Ni y Ru para la metanación de CO₂

Autora

Adriana Gallardo Echaide

Director:

José Antonio González Marcos

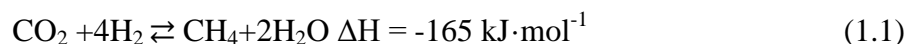
ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. PROBLEMÁTICA DEL CO ₂ Y CAMBIO CLIMÁTICO	2
1.1.1. Reducción de emisiones de CO ₂ . Acuerdo de París.....	3
1.2. ENERGÍAS RENOVABLES	3
1.3. PROCESO POWER TO GAS (PtG).....	4
1.3.1. Obtención de H ₂ para la reacción de metanación.....	5
1.3.2. Reacción de metanación de CO ₂ . Condiciones de operación y reactor	5
1.4 CATALIZADORES Ni-Ru/Al ₂ O ₃ PARA LA METANACIÓN DE CO ₂	6
2. OBJETIVOS.....	8
3. METODOLOGÍA	9
3.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	9
3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	10
3.2.1. Termogravimetría (TG).....	10
3.2.2. Fisorción-Adsorción física de N ₂	11
3.2.3. Difracción de Rayos X (DRX)	13
3.2.4. Quimisorción	13
3.2.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	14
3.2.6. Reducción a temperatura programada (TPR).....	14
3.3. REACCIÓN.....	15
3.3.1 Sistema y equipo de reacción	15
3.3.2. Método de cálculo	15
4. RESULTADOS	17
4.1. CALCINACIÓN EN DIFERENTES ATMÓSFERAS.....	17
4.2 INFLUENCIA DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN EN LA DISPERSIÓN DEL RUTENIO	19
4.2.1 Propiedades texturales	19
4.2.2. Cristalinidad	21
4.2.3. Superficie metálica	23
4.2.4 Comparativa de las técnicas de caracterización: DRX, quimisorción y TEM	26
4.2.5. Actividad catalítica.....	26
4.3. INFLUENCIA DE LA CARGA DE RUTENIO	28
4.3.1 Propiedades texturales	28
4.3.2. Cristalinidad	29
4.3.3. Reducibilidad.....	30
4.3.4. Actividad catalítica.....	31

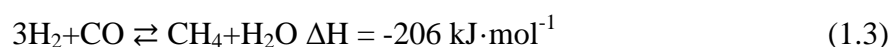
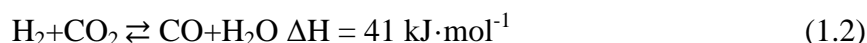
5. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	36
5.1 RESUMEN.....	36
5.2. CONCLUSIONES.....	36
6. NOMENCLATURA	38
7. BIBLIOGRAFÍA.....	40

1. INTRODUCCIÓN

La reacción de metanación también conocida como reacción de Sabatier tiene su origen en 1910. Sin embargo, es en la actualidad cuando está teniendo mayor importancia debido a la necesidad de impulsar la obtención de energía a partir de fuentes renovables. La reacción de metanación de CO₂ es la siguiente:



El mecanismo de reacción por el que ocurre consiste en dos etapas: una reacción de Water Gas Shift Inversa (RWGS) y la metanación de CO. (Stangeland y cols., 2017)



La reacción 1.1 es fuertemente exotérmica y por lo tanto resulta favorecida a bajas temperaturas. Sin embargo, a menor temperatura, menor es la velocidad de reacción. Por otro lado, el número de moles de productos es menor que el de reactivos por lo que el equilibrio termodinámico se favorece a elevadas presiones. No obstante, trabajar a presiones elevadas implica un elevado coste económico por lo que se suele trabajar a presión atmosférica (Kangas y cols., 2017). Además, cabe destacar que la reducción completa del CO₂ (estado de oxidación +4) a metano (estado de oxidación -4) implica la cesión de 8 electrones, es decir, es necesario superar una elevada barrera cinética. Por lo tanto, la utilización de catalizadores resulta imprescindible (Gahib y Ben-Fares, 2018).

De forma general, los catalizadores empleados para esta reacción deben presentar estabilidad térmica para la temperatura de operación que se encuentra entre los 200 y 400 °C. Se han empleado durante los últimos años distintos catalizadores con distintas fases activas (Fe, Ni, Rh, Ru, Co...) y distintos soportes (Al₂O₃, zeolitas, SiO₂, TiO₂...).

Entre las fases activas, el níquel presenta conversiones elevadas de CO₂ y por su abundancia y bajo coste es una de las más utilizadas. Sin embargo, a la temperatura de operación tiende a desactivarse por sinterización. El hierro es muy poco selectivo hacia la formación de metano y por ello a pesar de su bajo coste no se tiende a utilizar. El cobalto, en cambio, presenta una selectividad similar al níquel pero con un mayor coste por lo que tampoco se suele utilizar. Rodio o rutenio son metales nobles muy selectivos hacia la formación de metano incluso a bajas temperaturas. Sin embargo, su elevado coste reduce su utilización.

En cuanto al soporte, éste puede influir en los siguientes aspectos: (i) dispersión de la fase activa, (ii) formación de espinelas que reducen la actividad del catalizador y (iii) reducibilidad de la fase activa. Cabe destacar que la difusión de los reactivos hacia los centros activos depende de la estructura del soporte elegido. Dicha difusión resultará favorecida por soportes que posean tanto interporosidad como intraporosidad. Los soportes empleados generalmente son sólidos mesoporosos básicos. La alúmina, en concreto, ha sido el más empleado para llevar a cabo esta reacción. Este soporte promovido por óxidos alcalinos tiene la capacidad de favorecer la dispersión de la fase activa y estabilizar la dispersión de las partículas metálicas para evitar la desactivación por sinterización.

La hidrogenación de CO_2 ofrece la posibilidad de almacenar el excedente de energía renovable en forma de vector energético como el metano. De esta forma, se fomenta la utilización de energía renovable mitigando los efectos del cambio climático.

1.1. PROBLEMÁTICA DEL CO_2 Y CAMBIO CLIMÁTICO

El CO_2 antropogénico es un gas de efecto invernadero que proviene principalmente de la oxidación de combustibles fósiles. El aumento en la concentración atmosférica de este compuesto incoloro empezó a ser notable a partir de la revolución industrial (280 ppm). Debido al crecimiento exponencial de las emisiones de CO_2 a partir de dicha época, en la actualidad, la concentración atmosférica de dióxido de carbono es de 403 ppm.

El elevado aumento de la concentración de CO_2 atmosférica se traduce en un aumento de la temperatura. En la Figura 1 se muestra el aumento de la temperatura en función de la concentración de CO_2 equivalente según tres niveles de sensibilidad climática: el más pesimista (línea roja), el más probable (línea azul oscuro) y el más optimista (línea azul claro). Cabe destacar que se estudia la influencia de la concentración de CO_2 equivalente.

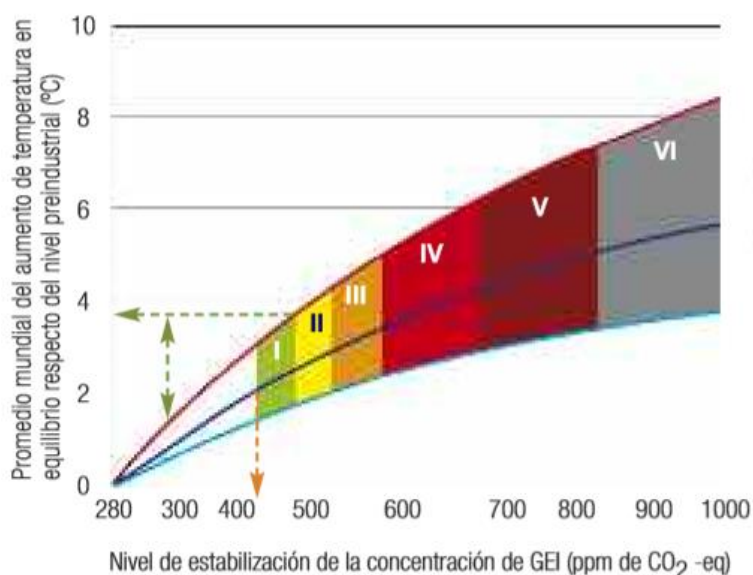


Figura 1. Aumento de la temperatura en función de la concentración de CO_2 equivalente para distintos niveles de sensibilidad.

Se observa que para cada rango de concentración de GEI le corresponde un escenario determinado. De acuerdo con la máxima subida de temperatura establecida en $2\text{ }^{\circ}\text{C}$, se observa que según el nivel de sensibilidad más probable la concentración de GEI se encuentra en poco más de 400 ppm. Por lo tanto, en la actualidad el nivel de concentración es crítico y se deben tomar medidas para mitigar los efectos del cambio climático de forma inminente.

El aumento de la concentración de gases de efecto invernadero de forma general implica de forma indirecta el aumento del nivel del mar por el derretimiento de los glaciares. Del mismo modo, el consecuente aumento de temperatura dará lugar a la pérdida de ecosistemas y de múltiples especies debido a que éstas no serían capaces de adaptarse a las nuevas condiciones ambientales o por los sucesivos casos de incendios que tendrían lugar por las sequías que se originasen (Groot y cols., 2013).

Todas las fatales consecuencias conducen a la necesidad de un cambio en la utilización de los recursos que ofrece el planeta para la obtención de energía así como a una política de emisiones más estricta. Por esa razón, se están promoviendo distintos acuerdos a nivel mundial que impliquen al mayor número de países posible para que trabajando conjuntamente se consigan frenar el aumento de la temperatura global.

1.1.1. Reducción de emisiones de CO₂. Acuerdo de París.

La implicación de los países desarrollados contra el cambio climático resulta de vital importancia. Son estos países los que disponen de los recursos necesarios para la investigación de nuevos procesos así como para la inversión en tecnología que reduzca las emisiones de CO₂. Asimismo, se quiere promover el aumento en la eficacia de los procesos para que de esta forma se reduzca la necesidad de materias primas.

Según el acuerdo de París, 195 naciones coinciden en apostar por una serie de medidas que permitan que la temperatura mundial no aumente, en el peor de los escenarios, más de 2°C respecto a la temperatura de la época preindustrial. Se intentará, a ser posible, que el aumento sea como máximo de 1,5 °C ya que así se establece una mayor seguridad en caso de posibles sucesos inesperados.

Para ello, el acuerdo de París ha tomado como base distintos acuerdos existentes en países que ya tenían como objetivo desde hace años reducir las emisiones de CO₂ (Protocolo de Kioto). Del mismo modo, se promueve que la reducción de las emisiones se vaya dando de forma continua desde la actualidad hasta 2020. También se pretende que la financiación contra el cambio climático ascienda a 100.000 millones de dólares para 2020 y dicha cifra aumente todavía más en años posteriores según el informe de CMNUCC que se firmó en París en diciembre de 2015.

1.2. ENERGÍAS RENOVABLES

Como consecuencia del agotamiento de los combustibles fósiles y del amenazador cambio climático resulta necesaria la obtención de energía a partir de fuentes renovables. No obstante, en la actualidad, la mayor parte de la energía se obtiene a partir del petróleo, del carbón, del gas natural y del uranio. A continuación en la Figura 2 se muestra las fuentes de energía para la producción de electricidad en España.

Se observa que únicamente el 14 % de la energía la energía primaria corresponde a fuentes de energía renovables. Además, cabe destacar que la mayor parte de esta energía se produce en países de la OCDE. Dentro de las energías renovables que se utilizan para la obtención de energía primaria la eólica junto con la energía solar son las más utilizadas. La producción de energía a partir de esta última se puede dar de forma directa (solar fotovoltaica) a partir de la transformación de la radiación solar en electricidad por los paneles solares. La segunda forma e indirecta (solar termoeléctrica) en la que se concentra mediante espejos la radiación solar, para el posterior calentamiento de un líquido hasta llevarlo a fase gas para producir con el vapor obtenido electricidad (Shahsavari y Akbari, 2018).

Por una parte, la principal ventaja de las energías renovables es el mínimo impacto ambiental que ocasionan en comparación con las fuentes de energía no renovables. Además, son duraderas y ofrecen a los países seguridad energética en tanto que fomentan la autosuficiencia energética. Sin embargo, se continúa apostando fuertemente por el carbón y el crudo en gran

medida, debido a que se dispone de una tecnología mucho más desarrollada logrando todavía mayores rendimientos.

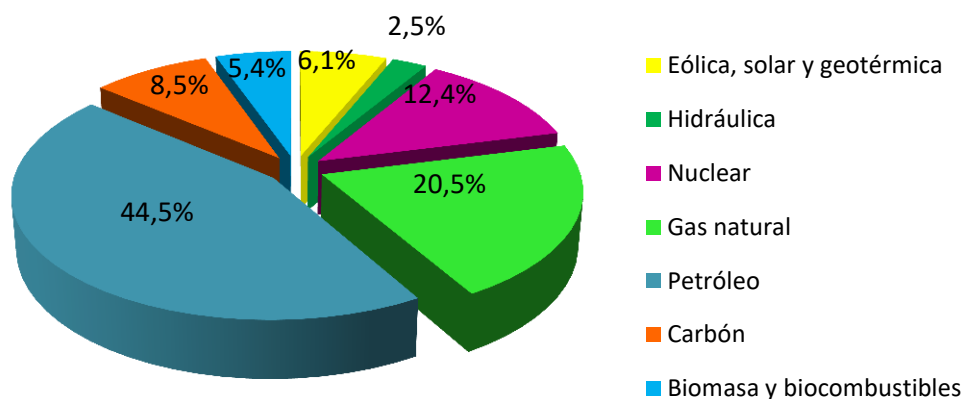


Figura 2. Distribución de las fuentes de producción de electricidad de 2016. Datos obtenidos del informe de la Energía de 2016 elaborado por el Ministerio de Energía, Turismo y Agenda digital.

Por otra parte, la falta de medios de almacenamiento de la energía en tiempos en los que hay excedente es una desventaja. No obstante, en vista a la sostenibilidad del planeta se debería invertir más en tecnología para hacer todavía más rentables y eficaces las energías renovables. Por este motivo, en este TFG se opta por el almacenamiento del excedente de energía en forma de gas natural sintético.

1.3. PROCESO POWER TO GAS (PtG)

Se apuesta por la tecnología Power to Gas (PtG) optando por la conversión de CO_2 a gas natural sintético (GNS) debido a que es la opción que resulta termodinámicamente más favorable. Este proceso tiene como objetivo el almacenamiento del exceso de potencia renovable en forma de gas combustible. Mediante este proceso no sólo se reducen las emisiones de CO_2 , sino que también se mejora la eficiencia de las renovables mediante la formación de vectores energéticos como el metanol, DME o CH_4 . Otra ventaja, es la flexibilidad operativa que presenta en tanto que el excedente de energía producida en una determinada época puede ser utilizada en posteriores periodos en los que haya escasez (Walker y cols., 2017).

El proceso consta de una primera etapa en la que el excedente de energía renovable se utilizará para la obtención de hidrógeno por la electrolisis del agua. La segunda etapa consiste en la reacción del hidrogenación de CO_2 para la obtención del gas natural sintético (GNS).

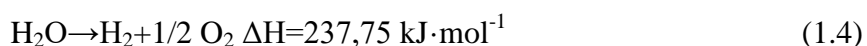
Un ejemplo de una planta Power to gas es Audie e-gas que se encuentra en Wertle (Alemania) en funcionamiento desde 2013. Esta planta consta de una instalación de captura de CO_2 del biogás mediante la absorción con aminas. El H_2 para la reacción de metanación se obtiene a partir de tres electrolizadores alcalinos. La reacción tiene lugar en un reactor tubular al que se alimentan los reactivos en distintas zonas. El producto de salida, se seca y se incorpora a la red de gas natural (Gahib y Ben-Fares, 2018).

1.3.1. Obtención de H₂ para la reacción de metanación

La reacción de Sabatier utiliza 4 moles de hidrógeno por cada mol de CO₂. En la actualidad la mayor parte del H₂ se obtiene a partir del petróleo y del gas natural en procesos de reformado catalítico. La reacción de metanación tiene como objetivo el fomento de la utilización de las fuentes de energía renovables para combatir los efectos del cambio climático. Por lo tanto, la obtención del H₂ a utilizar a partir del reformado catalítico carece de importancia y se debería dar a partir de fuentes renovables.

Existen múltiples procesos para la obtención de H₂ a partir de materias primas sostenibles como el agua (electrólisis) o la biomasa (fermentación y gasificación). Se considera que la primera forma de obtención resulta más limpia y por ello será la explicada a continuación:

Esta opción consiste en la ruptura de la molécula de agua mediante la aportación de una determinada cantidad de energía eléctrica renovable que está definida por la endotermicidad de la reacción. Cabe destacar que los costes del proceso dependen fuertemente del coste de dicha electricidad.



Mediante la reacción anterior se obtiene un hidrógeno de elevada pureza (99,5%) destacando que como subproducto se produce únicamente oxígeno. Esta reacción se produce en electrolizadores alcalinos que permiten una buena conducción de electrones. (Ganci y cols., 2018).

Se investiga el almacenamiento de la energía en forma de hidrógeno. Sin embargo, esta forma presenta múltiples inconvenientes por su baja densidad. Si el almacenamiento se realiza en forma líquida (-253 °C), los costes de licuación son muy elevados tanto por los requerimientos energéticos como por el tiempo necesario (Barthelemy y cols., 2016). Si se opta por la compresión del hidrógeno, se debe comprimir hasta una presión de 200 atm aproximadamente. Del mismo modo, el hidrógeno es muy reactivo por lo que el material de los recipientes debe ser inerte (Abdalla y cols., 2018).

Las desventajas que presenta este método de almacenamiento llevan a la búsqueda de nuevos métodos que no impliquen costes tan elevados. Por estos motivos, se opta por la obtención de hidrógeno y su posterior utilización para la metanación de CO₂

1.3.2. Reacción de metanación de CO₂. Condiciones de operación y reactor

La presión de operación depende del tipo de reactor en el que se produzca la reacción, aunque cabe destacar que se prefiere trabajar a presión atmosférica para reducir costes. La temperatura de operación se encuentra entre los 200-400 °C. Asimismo, el tiempo espacial conviene que sea elevado, es decir, es preferible con una velocidad espacial baja ya que así se obtienen mayores conversiones de CO₂. El rango de velocidades espaciales con el que se suele trabajar es de 4000-20000 h⁻¹. (Lazdans y cols., 2016)

Con el objetivo de obtener la máxima conversión con los mínimos requerimientos energéticos, la elección del reactor resulta de vital importancia. Debido a la exotermicidad de la reacción se requiere una buena transferencia de calor.

Por un lado, los reactores de lecho fijo adiabáticos no resultan muy adecuados debido a las elevadas caídas de presión que presentan, y a la formación de puntos calientes de temperatura.

Los reactores estructurados, en cambio, debido a su estructura interna permiten una mejor transferencia de calor de forma radial y minimizan la caída de presión. Una modalidad de este tipo de reactores son los microestructurados que presentan una gran área en relación al volumen. La principal desventaja es la compleja colocación del catalizador.

Esta reacción también se puede realizar en reactores de lecho fluidizado en los que la transferencia de calor también se produce de forma adecuada, y se consigue trabajar en régimen isoterma. Se trabaja con la temperatura que garantice la conversión total hacia metano. La desventaja que presenta es que la fluidización del lecho hace que el catalizador esté sometido a estrés mecánico y por lo tanto se desactive por atrición. (Rönsch y cols., 2015)

1.4 CATALIZADORES Ni-Ru/Al₂O₃ PARA LA METANACIÓN DE CO₂

La alúmina es un soporte muy utilizado en las reacciones de metanación. Presenta distintas modificaciones cristalográficas (γ , K , α , Θ , δ) siendo γ -Al₂O₃ la más empleada por su elevada superficie específica, la estructura de los poros, su estabilidad mecánica y bajo coste. El inconveniente de este soporte se encuentra en la baja estabilidad térmica que presenta ya que cambia la estructura cristalina y pasa a Θ -Al₂O₃ o δ -Al₂O₃ a temperaturas superiores a los 500 °C. Sin embargo, en la reacción de metanación no se alcanzan temperaturas superiores por lo que se mantiene la estructura de γ -Al₂O₃. Cabe destacar que en procesos que requieran trabajar a temperaturas superiores 500 °C, se puede mantener la estructura cristalina de γ -Al₂O₃ mediante la adición de metales alcalinos. (Sepehri y cols., 2016).

Los catalizadores soportados de níquel son unos de los más utilizados para llevar a cabo la metanación de CO₂ debido a la elevada actividad que presenta así como a la abundancia de este metal y su correspondiente bajo coste. La principal desventaja es que los catalizadores monometálicos de níquel se desactivan por sinterización a temperaturas elevadas. (Shuangshuang y cols., 2017)

Los catalizadores con rutenio como fase activa presentan una elevada selectividad hacia la formación de metano. No obstante, el coste es muy elevado por lo que se debe tratar de minimizar la carga de este metal. Como alternativa se puede optar por catalizadores bimetalicos en los que el níquel se encuentre en una mayor proporción mientras que el rutenio en una proporción mucho menor. En este tipo de catalizadores bimetalicos, se modifica la estructura electrónica de los metales modificando a su vez la estabilidad, selectividad y durabilidad (Shadravan y cols., 2018). Además, la interacción entre ambos metales mejora la dispersión del níquel aumentando así la superficie específica de los centros activos. La utilización de rutenio permite aumentar la estabilidad térmica del catalizador. Del mismo modo, le aporta al catalizador una mayor tolerancia al sulfuro de hidrógeno presente en las corrientes de salida de los procesos de combustión (Yuan y cols., 2015).

La actividad es función de la dispersión de la fase activa, a mayor dispersión mayor conversión de CO₂. Por lo tanto, se deben conseguir tamaños de partículas lo más pequeños posibles. Para ello, el método de preparación debe ser seleccionado cuidadosamente (Jeong y cols., 2013). La preparación de los catalizadores se suele dar por métodos de impregnación y coimpregnación a pesar de que se están investigando nuevos métodos más complejos que ofrezcan mayores dispersiones.

Para aumentar la dispersión de la fase activa en la preparación de los catalizadores por impregnación se pueden utilizar disolventes. La utilización de disolventes puede favorecer la

dispersión de la fase activa. En este TFG se opta por la utilización de glicerol como disolvente orgánico ya que es un disolvente sostenible y que se encuentra en abundancia. El glicerol inmoviliza las nanopartículas metálicas evitando así la sinterización. Del mismo modo, en los catalizadores bimetálicos favorecerá los efectos sinérgicos (Favier y cols., 2018).

Gudyka y cols. (2017) observaron que la cantidad de glicerol óptima para catalizadores de cobalto era del 30% por lo que se estudiará la influencia de dicha cantidad en la preparación de los catalizadores monometálicos de rutenio utilizando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte por las propiedades que presenta.

Tanto el níquel como el rutenio han sido metales muy empleados en el ámbito de la catálisis y por ello se quiere estudiar la influencia de éstos en la metanación de CO_2 . Además, la actividad de ambos metales se ha estudiado de forma separada en esta reacción por distintos grupos de investigación. Es por ello, que en este TFG se opta por el estudio de catalizadores bimetálicos de níquel-rutenio en los que se espera aumentar la conversión de CO_2 respecto a los catalizadores monometálicos de níquel tratando de utilizar el menor contenido de rutenio. Para ello, se debe lograr que la dispersión de la fase activa sea máxima y por este motivo se estudiará la influencia del método de preparación.

2. OBJETIVOS

El principal objetivo de este TFG es el estudio de catalizadores bimetálicos para llevar a cabo la reacción de metanación de CO_2 . Se opta por dos metales como son el níquel y el rutenio debido a que en estudios anteriores se ha demostrado que son adecuados para esta reacción utilizándolos por separado en catalizadores monometálicos.

El cumplimiento de ese objetivo principal requiere el desarrollo de estos objetivos adicionales:

- Elección del método de preparación que proporcione la máxima dispersión del Ru. A fin de lograr este objetivo, se prepararán catalizadores 3%Ru/ Al_2O_3 mediante los métodos de impregnación húmeda y humedad incipiente. Además, se evaluará si la adición de un disolvente orgánico como es el glicerol favorece la dispersión. También se estudiará la influencia de la atmósfera de calcinación (oxidante y reductora) para estos catalizadores.
- A partir del método de preparación que ofrezca la máxima dispersión de rutenio y por lo tanto las mayores conversiones de CO_2 , se prepararán catalizadores bimetálicos. Estos catalizadores contendrán un 12% de níquel ya que estudios anteriores han demostrado que es el contenido óptimo y se variará la carga de rutenio para observar la influencia de este parámetro. La elección de la carga de rutenio óptima para esta reacción se hará teniendo en cuenta los resultados de actividad de los catalizadores.

3. METODOLOGÍA

3.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

La preparación de los catalizadores se ha llevado a cabo a través de dos métodos: impregnación a humedad incipiente asistida por glicerol (la disolución se introduce por fuerzas capilares) e impregnación húmeda a través del rotavapor (transferencia de materia por difusión). Las sales precursoras empleadas para la impregnación de la fase activa han sido $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Como soporte se ha utilizado $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h (estabilización térmica) y con un tamaño de partícula de $40\text{-}160\text{ }\mu\text{m}$. El objetivo de este primer apartado es el estudio del efecto de estos dos métodos de preparación sobre la dispersión del rutenio así como la influencia de la atmósfera de calcinación. A continuación, Figura 3 se muestra un diagrama de bloques del procedimiento empleado para la preparación de los catalizadores.

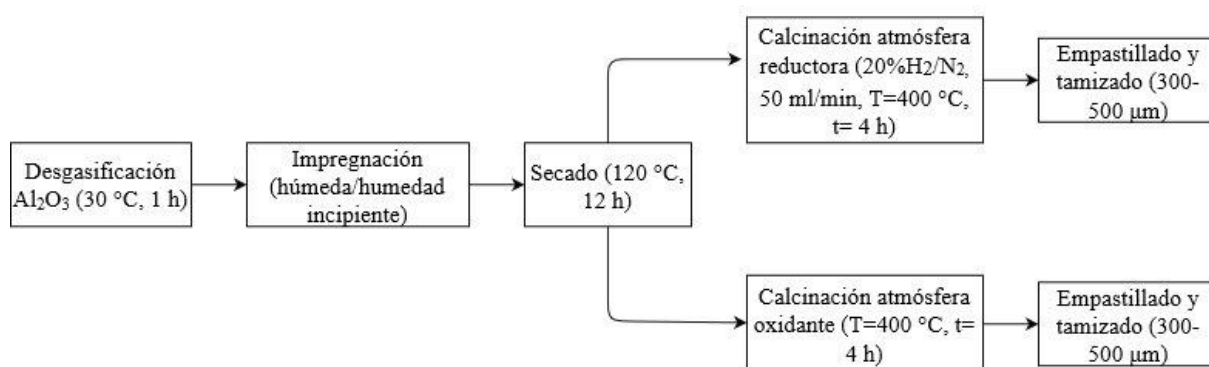


Figura 3. Diagrama de bloques de la preparación de los catalizadores monometálicos de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Cabe destacar que la preparación de catalizador por impregnación húmeda se ha llevado a cabo en un rotavapor en el que se vierte la disolución de $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ gota a gota sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que se encuentra en un matraz a presión de vacío (2 cmHg) y bajo agitación. La impregnación se produce a una temperatura de $30\text{-}35\text{ }^\circ\text{C}$. La preparación de catalizadores asistida por un disolvente orgánico, en cambio, se ha llevado mediante 4 impregnaciones sucesivas a humedad incipiente, ya que, debido a limitaciones de concentración (glicerol) resulta imposible introducir un 3% de Ru de una única vez. Por ello, se introduce en cada una de las impregnaciones el 0,75% y entre las impregnaciones se produce un secado de 2 h en la estufa. La cantidad de glicerol total que se emplea es del 30% (Gudyka y cols., 2017) y se introduce de forma equitativa en cada una de las impregnaciones.

Los catalizadores monometálicos se han etiquetado en función del método de preparación y de la atmósfera de calcinación. Los preparados mediante impregnación acuosa llevan la terminación 'IA' y los preparados mediante impregnación asistida por glicerol 'IG'. Del mismo modo, los calcinados en atmósfera oxidante llevan 'O' y en atmósfera reductora 'R'.

La preparación de catalizadores bimetálicos de níquel y rutenio se lleva a cabo mediante la coimpregnación de ambos metales por impregnación a humedad incipiente asistida por glicerol. Se han preparado tres catalizadores con un 12% de níquel variando el porcentaje de rutenio (de 0,5 a 1,5%). Por lo tanto, los catalizadores preparados se han etiquetado como Ni-

0,5%Ru/Al₂O₃, Ni-1%Ru/Al₂O₃ y Ni-1,5%Ru/Al₂O₃. Para un 0,5% de rutenio se ha realizado una única impregnación, para un 1% se han realizado dos impregnaciones sucesivas con secado en la estufa intermedio (120 °C durante 2 h) y para el último catalizador con un 1,5% de rutenio se han realizado tres impregnaciones sucesivas también con secados intermedios. Después se han secado los catalizadores durante 12 h en la estufa y finalmente se han calcinado los tres catalizadores únicamente en una atmósfera reductora de 20% H₂/N₂.

3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

En este apartado se describe el fundamento teórico así como el objetivo con el que se han realizado cada una de las técnicas. Se incluye también el protocolo empleado en cada una de ellas para la caracterización de los catalizadores. Las técnicas realizadas son las siguientes:

- Termogravimetría
- Fisisorción-Adsorción física de N₂
- Difracción de Rayos X
- Quimisorción
- Microscopía electrónica de transmisión
- Reducción a temperatura programada

3.2.1. Termogravimetría (TG)

La técnica de termogravimetría se fundamenta en el estudio de la variación de la masa en función de la temperatura. Esta técnica consiste en someter una muestra, en este caso sólida, a un tratamiento térmico bajo una atmósfera determinada. Esta técnica de caracterización permite la observación de los cambios químicos que sufre el catalizador en referencia a la descomposición de la materia orgánica o de los nitratos como también fenómenos. También permite el análisis de fenómenos físicos de desorción de agua. En este trabajo, la evolución de la masa en función de la temperatura (simulación de la calcinación) se ha seguido bajo atmósfera oxidante y reductora.

El proceso se lleva a cabo en una termobalanza, “Setsys Evolution” TGA. El equipo consta de una balanza de alta precisión así como de un horno, y está conectado a un ordenador de control que permite la introducción del protocolo así como la recopilación de datos.

El protocolo empleado ha consistido en lo siguiente:

- 1- Pesada de la cesta vacía. Cuando la cesta se encuentra completamente limpia, el peso es de -20 mg.
- 2- Introducción de la muestra. Para los catalizadores de Ru/Al₂O₃ se introducen 30 mg mientras que para los de Ni/Al₂O₃ se introducen 50 mg.
- 3- Colocar la válvula de paso de gas en la conexión. Se han realizado experimentos para la simulación de la calcinación tanto en aire como en una atmósfera reductora de 5% H₂/Ar.
- 4- Mediante el programa informático “setsoft” establecer el protocolo de simulación de calcinación en el que se establece que la muestra se mantenga a una temperatura de 30 °C durante 10 min, una rampa para la subida de la temperatura de 5 °C·min⁻¹ hasta alcanzar los 900 °C y la muestra se mantiene a dicha temperatura durante 15 min. Para la bajada de temperatura, la rampa es de 30 °C·min⁻¹

3.2.2. Fisorción-Adsorción física de N₂

Esta técnica de caracterización tiene como objetivo la determinación del tamaño de poro del catalizador empleado. Se fundamenta en la formación de una película del gas empleado como adsorbato sobre la superficie del material en estudio, en este caso alúmina (sólido poroso). Este fenómeno se produce debido a que las moléculas de la superficie del sólido se encuentran descompensadas en cuanto a enlaces se refiere. Es por ello, que al circular un gas por la superficie del material, las moléculas del gas quedan adsorbidas físicamente por fuerzas de Wan der Waals, neutralizando así las fuerzas atómicas superficiales. Se forma así una monocapa y a medida que circula el gas, capas sucesivas llegando a formar finalmente un sistema multicapa. Se debe destacar el hecho de que la formación de estos enlaces es un proceso exotérmico por lo que resultará favorecido al disminuir la temperatura o al producirse un incremento en la presión.

Como adsorbato se utiliza N₂ debido a que es un gas inerte con el catalizador empleado así como también su presión de saturación a la temperatura a la que se realizarán los experimentos es elevada y por lo tanto se puede realizar una medición precisa de la presión relativa.

Una vez realizado el experimento se representarán los datos de la cantidad de N₂ adsorbida frente a la presión relativa. La cantidad de gas adsorbida por masa de catalizador es dependiente de la presión de equilibrio, de la temperatura y del sistema gas-sólido del que se dispone:

$$\frac{n}{m} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)T \quad (3.1)$$

Existen seis tipos de isotermas y cada una de ellas hace referencia a un tipo de sólido poroso. La alúmina es un sólido mesoporoso en el que la adsorción del gas se produce en un proceso multicapa y el tipo de isoterma que le corresponde es el de tipo IV. A continuación se muestra una gráfica característica:

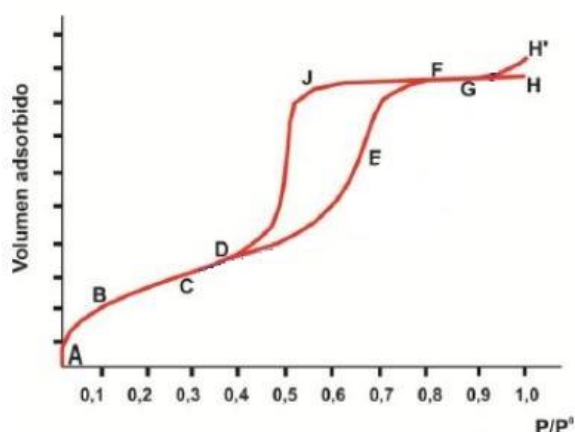


Figura 4. Isoterma tipo IV de adsorción-desorción

El primer ascenso pronunciado (A-B) de la curva corresponde con la formación de la primera monocapa. Al seguir aumentando la presión relativa se forman capas sucesivas de adsorbato (C-D-E) hasta que se alcanzan presiones próximas a la presión de saturación dónde la pendiente disminuye (F-G-H) debido a que ya se ha alcanzado el espesor máximo. En algunos

casos, en la última etapa se puede observar un aumento en la pendiente (G-H'). Se observa un ciclo de histéresis característico de este tipo de isothermas que indica que el proceso de desorción difiere del proceso de adsorción. Existen cuatro tipos de histéresis, la que suele producirse en los sólidos mesoporosos es la tipo I en la que la tendencia de la curva de desorción es vertical y paralela a la curva de adsorción. Se corresponde con una distribución del tamaño de los poros estrecha

Existen cuatro tipos de histéresis, la que suele producirse en los sólidos mesoporosos es la tipo I en la que la tendencia de la curva de desorción es vertical y paralela a la curva de adsorción. Se corresponde con una distribución del tamaño de los poros estrecha

Para la determinación de la superficie se utiliza el método BET que es aplicable a este tipo de isoterma y cuya ecuación linealizada es la siguiente:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (3.2)$$

dónde,

P: presión (KPa)

P₀: presión de saturación del adsorbato (KPa)

C: parámetro función de las entalpías de adsorción y desorción

V_{ads}: volumen de gas adsorbido por unidad de masa en equilibrio (cm³·g⁻¹)

V_m: volumen de gas adsorbido en la monocapa (cm³·g⁻¹)

A partir de la ecuación anterior se obtienen los valores de V_m y C para la zona isoterma que se encuentra en un rango de P/P₀ de 0,05 y 0,2. Los datos obtenidos se introducirán en la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = 10^{-18} \frac{V_m N_A}{m V_{mol}} A_m \quad (3.3)$$

dónde,

S_{BET}: superficie específica (m²·g⁻¹)

V_m: volumen de gas adsorbido en la monocapa (cm³·g⁻¹)

N_A: número de Avogadro

A_m: área de la sección transversal del adsorbato (nm²)

m: masa de muestra (g)

V_{mol}: volumen molar del adsorbato (cm³·mol⁻¹)

La realización del experimento se lleva a cabo en el equipo "Tri Star II" de Micromeritics. El protocolo empleado para la realización de los experimentos ha sido el siguiente:

1. Pesada de la cantidad de catalizador para obtención de una superficie entre 20 y 50 m². La cantidad necesaria es de 0,2-0,22 g de catalizador
2. Desgasificación del catalizador con N₂ en un reactor de cuarzo para la eliminación de impurezas.
3. Pesada del catalizador de nuevo para calcular así la pérdida de masa y con ello la nueva masa del catalizador.
4. Colocación de los reactores en el equipo de fisisorción junto con un Dewar de nitrógeno líquido.

5. Lanzamiento del experimento mediante el ordenador de control en el que se establece que se aumente la presión en 8 puntos para cuantificar los correspondientes volúmenes adsorbidos.

3.2.3. Difracción de Rayos X (DRX)

La aplicación de los rayos X en el estudio de la estructura de los materiales comenzó a partir de 1912. Asimismo, las técnicas de difracción permiten la observación en el rango atómico lo que resulta de gran utilidad para la caracterización e identificación de muestras cristalinas en el ámbito de la catálisis.

Es una técnica de caracterización que se basa en la incisión de una radiación monocromática sobre la muestra a estudiar y dependiendo de la estructura cristalina presente y su correspondiente ordenación y distribución el haz aplicado difractará con un ángulo Θ determinado. Cabe destacar que el alcance de la radiación emitida es de aproximadamente de 1000 nm desde la superficie del sólido a estudiar y que la absorción del rayo y su posterior reemisión se produce en un sistema de capas, esto es, la radiación no reemitida en una primera capa pasa a una segunda capa de átomos siendo reemitida parte de esta radiación y otra parte siendo penetrada a la siguiente capa. Como resultado de este análisis se obtienen una serie de difractogramas que ofrecen información sobre la fase metálica presente en el soporte del catalizador así como su correspondiente tamaño.

El equipo empleado en esta técnica es un difractómetro PANalytical Xpert PRO de la Unidad de Análisis de Rocas y Minerales del Servicio General de Rayos X que se encuentra en los servicios generales de SGiker de la UPV/EHU.

3.2.4. Quimisorción

La quimisorción se basa en la interacción química entre el adsorbente y el adsorbato y la correspondiente formación de un enlace químico de elevada energía. Esta técnica de caracterización permite la medida de la fase activa presente en el catalizador en tanto que permite la obtención de la superficie metálica así como la dispersión de ésta y el tamaño de cristalito metálico de los metales presentes sobre el soporte del catalizador.

La estequiometría de la quimisorción hace referencia al número de moléculas o átomos quimisorbidos sobre un centro o átomo metálico. El gas empleado para la quimisorción es hidrógeno y la estequiometría con la fase metálica del catalizador, esto es, rutenio es de 1. La principal ventaja de la utilización de hidrógeno podría considerarse la poca adsorción física que presenta.

El equipo empleado ha sido Micromeritics, ASAP 2010C destacando que la determinación de la dispersión se realiza mediante la relación de los átomos quimisorbidos en la superficie frente a los totales quimisorbidos.

El protocolo empleado ha consistido en lo siguiente:

1. Reducción de la muestra a 300 °C durante 2 h con un flujo de 100% H₂. Temperatura alcanzada con una rampa de 5 °C·min⁻¹
2. Evacuación a 300 °C para la limpieza de la superficie del catalizador.
3. Análisis a 100 °C variando la presión parcial en 8 ocasiones para la obtención de 8 puntos de la curva mediante una primera medida del H₂ adsorbido total y la correspondiente resta del H₂ quimisorbido.

$$H_{2\text{Fisisorbido}} = H_{2\text{Total}} - H_{2\text{Químisorbido}} \quad (3.4)$$

3.2.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Se utiliza un microscopio electrónico de transmisión en el que se consigue un aumento de la superficie a observar de 1000 veces y una resolución de 5 nm. Esta técnica de caracterización permite el conocimiento de la estructura interna, la dispersión e identificación de la fase metálica de la superficie del catalizador a observar en este caso.

El fundamento de la microscopía por TEM es la iluminación de la muestra por un haz de electrones producidos por el cañón que se encuentra en la parte superior de éste. A continuación, dichos electrones pasan por una zona con una gran diferencia de potencial que les confiere una determinada energía cinética y son focalizados sobre una muestra delgada mediante dos lentes condensadoras. Cabe destacar que la muestra es transparente a los electrones. Una vez que los electrones han la muestra éstos son recogidos y focalizados por otra lente objetivo que genera una imagen intermedia ampliada y dicha imagen es ampliada aún más por una lentes proyectoras que se encuentran localizadas debajo de las anteriores y son las encargadas de controlar la ampliación de la imagen generada en la pantalla fluorescente.

Por otro lado, la formación de la imagen se puede producir por dos métodos. Uno de ellos consiste en la obtención de la imagen a partir del haz de electrones que ha sido transmitido pero que no ha sufrido dispersión alguna tras haber incidido en la muestra. De esta forma, la imagen generada es oscura encontrándose sobre un fondo brillante y a este método se le conoce como formación de imagen en campo claro. En el caso contrario, formación de imagen en campo oscuro la imagen se genera a partir de los electrones dispersados apareciendo éstos brillantes sobre un fondo oscuro. La caracterización mediante TEM se ha llevado a cabo en los servicios generales de SGiker de la UPV destacando que el campo utilizado en este caso es oscuro.

3.2.6. Reducción a temperatura programada (TPR)

En esta técnica de caracterización se mide la reductibilidad de la fase activa así como del promotor y su correspondiente interacción con el soporte, en este caso, con la alúmina. Se hace pasar un gas reductor y con un aumento lineal de la temperatura se estudia el cambio de composición que sufren las especies del catalizador mediante el análisis de los gases de salida del reactor. Este análisis se produce a través de un detector de conductividad (TCD) y el gas reductor que se utiliza generalmente es hidrógeno diluido junto con algún otro gas inerte. El equipo empleado ha sido "Autochem II" de Micromeritics

El protocolo empleado es el siguiente:

1. Introducción de la muestra en un reactor de lecho fijo con forma de U.
2. Colocación de una trampa (papilla de isopropanol y nitrógeno líquido) que condense el agua, para que ésta no pase al detector TCD y no lo dañe.
3. Reducción en atmósfera de 5% H₂/Ar a 500 °C durante 15 min con una rampa de 10 °C·min⁻¹.
4. Bajada de temperatura hasta 50 °C con una corriente de Ar.
5. Oxidación en atmósfera de 5% O₂/He a 500°C durante 15 min con una rampa de 10 °C·min⁻¹.
6. Bajada de temperatura hasta 50 °C con una corriente de Ar.

7. Colocación de nuevo de la trampa.
8. Reducción en atmósfera de 5% H₂/Ar a 900 °C durante 15 min con una rampa de 10 °C·min⁻¹. Bajada de temperatura hasta 50 °C.

3.3. REACCIÓN

3.3.1 Sistema y equipo de reacción

La reacción de metanación para la evaluación de la actividad de los catalizadores se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo automatizado de la casa Micromeritics. Este equipo consta de tres zonas: alimentación, reacción y análisis.

- Alimentación: en esta zona se encuentran las botellas que contienen los reactivos así como los conductos que las conectan con el reactor. Se alimenta un caudal de 250 ml/min con una relación molar de H₂/CO₂/He = 4/1/1,25. Asimismo, esta zona dispone de controladores másicos.
- Reacción: el reactor empleado es de acero inoxidable con un diámetro externo de 14,5 mm, un diámetro interno de 9 mm y una longitud de 305 mm. Los reactivos se introducen de forma descendente.
- Análisis: la detección de los gases de salida se analiza de forma continua mediante un cromatógrafo de gases (MicroGC Agilent Technologies 490). Este equipo consta de dos canales. El primero de ellos consta de dos columnas de tamiz molecular que detectan el hidrógeno y el helio. En el segundo canal se detecta el CO₂ mediante una columna HAYESEP y el CO de salida se detecta con un tamiz molecular.

En todas las reacciones se ha empleado una masa de catalizador de 0,5 g de un diámetro de partícula de 0,3-0,5 mm. Se han añadido 0,7 g de cuarzo para mejorar la transferencia de calor del lecho con un tamaño de partícula que se encuentra entre 1 y 1,25 mm. El protocolo que se ha llevado a cabo para la evaluación de la actividad de los catalizadores monometálicos ha sido el siguiente:

1. Realización de 3 bypass consecutivos para medir los flujos de reactivos iniciales.
2. Reducción del catalizador in situ bajo 200 ml/min de 20% H₂/He durante 1 h a 300 °C.
3. Reacción
 - 3.1 Desde 200 a 400 °C con intervalos de temperatura de 25 °C para los catalizadores Ru/Al₂O₃ y a presión atmosférica.
 - 3.2 Desde 200 a 500 °C con intervalos de temperatura de 25 °C para los catalizadores Ni-Ru/Al₂O₃ y a presión atmosférica.

3.3.2. Método de cálculo

A partir de los datos de salida del cromatógrafo de gases se realiza un estudio de la actividad del catalizador con los datos de conversión y selectividad hacia metano.

La conversión de CO₂ viene determinada a partir de la siguiente ecuación:

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2,in} - F_{CO_2,out}}{F_{CO_2,in}} \times 100 \quad (3.5)$$

La selectividad hacia la producción de metano se calcula de la siguiente forma:

$$S_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}}{F_{CO_2in} - F_{CO_2out}} \times F.E \times 100 \quad (3.6)$$

Dónde el factor estequiométrico (F.E) tiene un valor de 1 para la reacción de metanación de CO_2 ya que hace referencia al cociente entre los coeficientes estequiométricos del reactivo (CO_2) y del producto (CH_4).

4. RESULTADOS

Este apartado se divide en tres subapartados. En el primero de ellos, se incluye el análisis de la simulación de la calcinación. Se estudia la influencia de la atmósfera de calcinación en los catalizadores de níquel y rutenio. Se analiza también, la descomposición del glicerol tanto en una atmósfera oxidante como reductora.

En el segundo de ellos, se estudia la influencia del método de preparación en catalizadores monometálicos de Ru/Al₂O₃ con un contenido en rutenio en todos ellos del 3%. Para ello, se han caracterizado según fisisorción, difracción de rayos X, quimisorción y TEM. Del mismo modo, se ha realizado un análisis de actividad a través de ensayos de reacción (apartado 3.3.1).

Una vez que se obtiene el método de preparación óptimo para la reacción de metanación de CO₂ se lleva a cabo la preparación de tres catalizadores bimetálicos en los que el porcentaje de níquel se mantiene fijo en un 12% y se varía la carga de rutenio desde un 0,5% a un 1,5%. Para la caracterización de estos catalizadores se utilizan únicamente técnicas: fisisorción, difracción de rayos X y reducción a temperatura programada. Se realiza también un análisis de actividad llevándolos a reacción según el protocolo indicado en el apartado (3.3.1).

4.1. CALCINACIÓN EN DIFERENTES ATMÓSFERAS

En primer lugar se ha realizado la simulación de la calcinación de los catalizadores de rutenio y de níquel tanto en aire como en 5% H₂/Ar para observar la influencia de la atmósfera en el proceso de calcinación. El análisis se realiza mediante una termobalanza y partir del termograma obtenido se asociará cada curva a la descomposición de una o varias sustancias determinadas. Para ello, se ha representado la pérdida de masa y la velocidad de descomposición frente a la temperatura en términos de %. En la Figura 5 se muestran los resultados obtenidos para ambos catalizadores.

Se observa que los termogramas constan de dos etapas. La primera de ellas se asocia a la descomposición del agua mientras que la segunda hace referencia a la descomposición de los nitratos que poseen los precursores empleados.

Para los catalizadores de Ru/Al₂O₃ se observa que la primera etapa se produce desde la temperatura ambiente (25 °C) hasta los 120 °C. Es una etapa endotérmica en la que la pérdida de masa por la descomposición del agua varía ligeramente en función de la atmósfera empleada. Se observa que la pérdida de masa en esta etapa es del 3,5% para los calcinados en aire y de un 4,8% para los calcinados en una atmósfera reductora.

La segunda etapa tiene lugar a partir de los 120 °C. En esta segunda etapa se observa una gran influencia de la atmósfera empleada para la calcinación. En el caso de los catalizadores calcinados en atmósfera oxidante, se observa que esta etapa finaliza a los 425 °C con una pérdida de masa del 20,6%. En el caso contrario, (atmósfera reductora) la descomposición de los nitratos tiene lugar hasta una temperatura de 325 °C siendo del 20%. Del mismo modo, la velocidad de pérdida de masa es mayor en el segundo caso.

Para los catalizadores de Ni/Al₂O₃ se observa que los termogramas presentan más similitudes y por lo tanto no es tan significativa la influencia de la atmósfera en el proceso de calcinación. En ambos casos, se observa que hasta una temperatura de 125 °C, la pérdida de masa

corresponde a la evaporación del agua. En el rango de temperaturas de 125-250 °C se produce la deshidratación del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Por último la descomposición de los nitratos se produce entre los 250 y los 325 °C según Harun y cols. (2018). Se realizará el análisis al igual que en caso que de los catalizadores de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

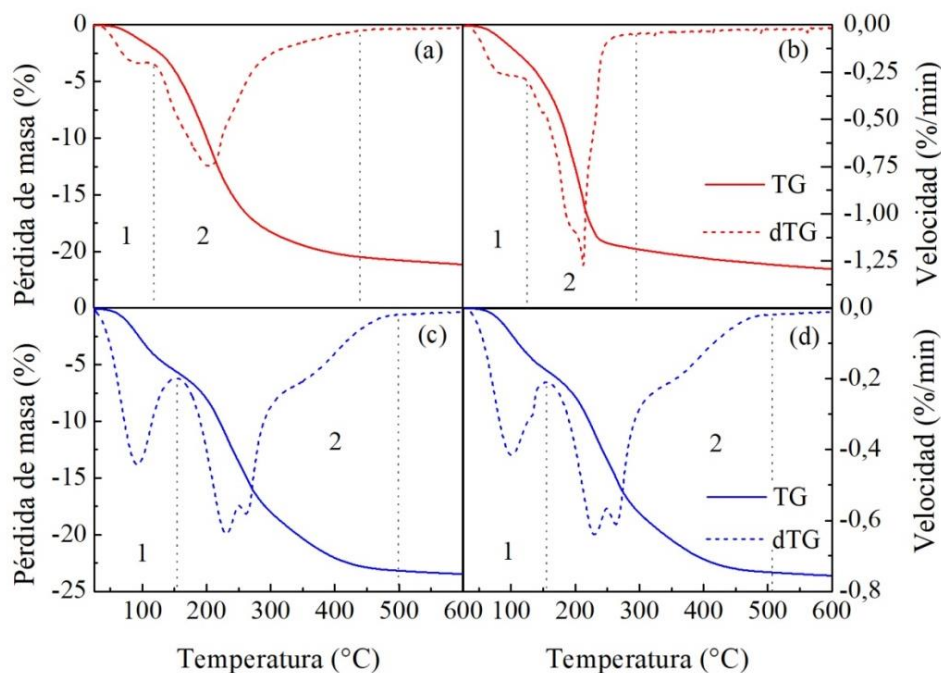


Figura 5. Termogramas del catalizador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en (a) atmósfera oxidante y (b) atmósfera reductora y del catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en (c) atmósfera oxidante y (d) atmósfera reductora.

Para el catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinado en atmósfera oxidante la primera etapa transcurre desde los 25 °C hasta los 150 °C siendo la cantidad de agua que se descompone del 5,4%. La descomposición de los nitratos que se produce es de un total del 23,2% desde una temperatura de 150 °C hasta los 500 °C.

En una atmósfera reductora la pérdida de masa correspondiente a la primera etapa es muy similar al caso anterior ocurriendo en el mismo rango y siendo la pérdida de masa del 5,2%. Este valor es prácticamente igual que al obtenido para una atmósfera oxidante. La segunda etapa ocurre desde 150 °C hasta los 510 °C con una pérdida de masa correspondiente también aproximadamente al 23%.

La eliminación tanto del agua como de los nitratos resulta imprescindible para la obtención de la fase activa del catalizador. Por lo tanto, se considera más efectiva aquella en la los requerimientos energéticos sean menores. Del mismo modo, la temperatura de calcinación afecta a las propiedades texturales del catalizador en tanto que a una mayor temperatura se tiende a disminuir la superficie específica y el volumen de poro. En vista a los resultados, se considera más adecuada la calcinación en atmósfera reductora para los catalizadores de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La temperatura de calcinación seleccionada para estos catalizadores ha sido de 400 °C.

La elección de la atmósfera para el proceso de calcinación resulta más compleja para los catalizadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ por la similitud de ambos termogramas. La descomposición completa de los nitratos se produce a temperaturas muy similares con una diferencia entre

ambas de únicamente 10 °C. Por consiguiente, la descomposición de los nitratos no resulta influenciada por la atmósfera empleada debido a que los requerimientos energéticos necesarios son prácticamente iguales. En el caso de los catalizadores con un contenido de níquel, la temperatura de calcinación establecida ha sido de 500 °C.

Por otro lado, se ha realizado la termogravimetría para analizar la descomposición del glicerol. Se ha considerado pertinente este análisis en tanto que resulta imprescindible la eliminación completa de este disolvente orgánico. El punto de ebullición del glicerol es de 290 °C, por lo que teóricamente no debería aparecer esta sustancia tras el proceso de calcinación. Se ha realizado la simulación de la calcinación del glicerol soportado sobre una muestra de alúmina tanto en una atmósfera oxidante como reductora. Los termogramas se muestran en la Figura 6.

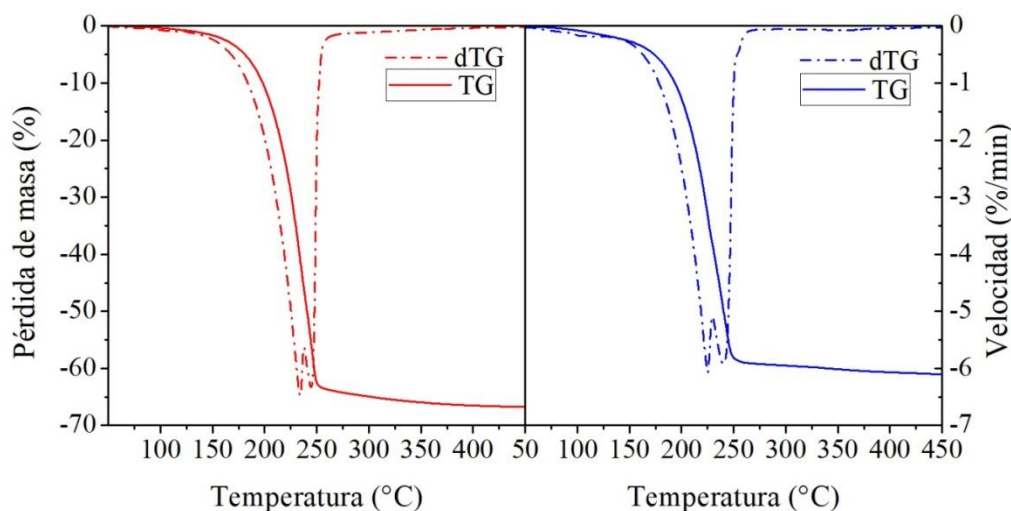


Figura 6. Termogramas de glicerol sobre alúmina en (a) atmósfera oxidante y (b) atmósfera reductora

Se ha introducido una muestra de alúmina con un contenido en glicerol del 60% aproximadamente. Los termogramas muestran que la temperatura a partir de la cual no se observa pérdida de masa es de 300 °C para ambas atmósferas. Con ello, se puede apreciar que la pérdida de masa correspondiente a la descomposición del glicerol se produce antes de dicha temperatura y que encaja con los porcentajes de disolvente introducidos. Por lo tanto, al calcinar los catalizadores de Ru/Al₂O₃ y Ni/ Al₂O₃, ya sea en una atmósfera u otra, se producirá la eliminación completa de este disolvente orgánico.

4.2 INFLUENCIA DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN EN LA DISPERSIÓN DEL RUTENIO

4.2.1 Propiedades texturales

Para una correcta adsorción de los reactivos en el catalizador se requiere que la superficie específica sea muy elevada ya que así los centros activos de rutenio serán más accesibles. De esta forma, se obtendrán mayores conversiones de CO₂ y con una mayor selectividad hacia metano. Para la determinación de este parámetro se ha llevado a cabo análisis de fisisorción según el método BET. En la Figura 7 se muestra la isoterma de adsorción de la alúmina y del catalizador Ru/Al₂O₃-IAO junto con la distribución del tamaño de los poros de cada una de las muestras representadas.

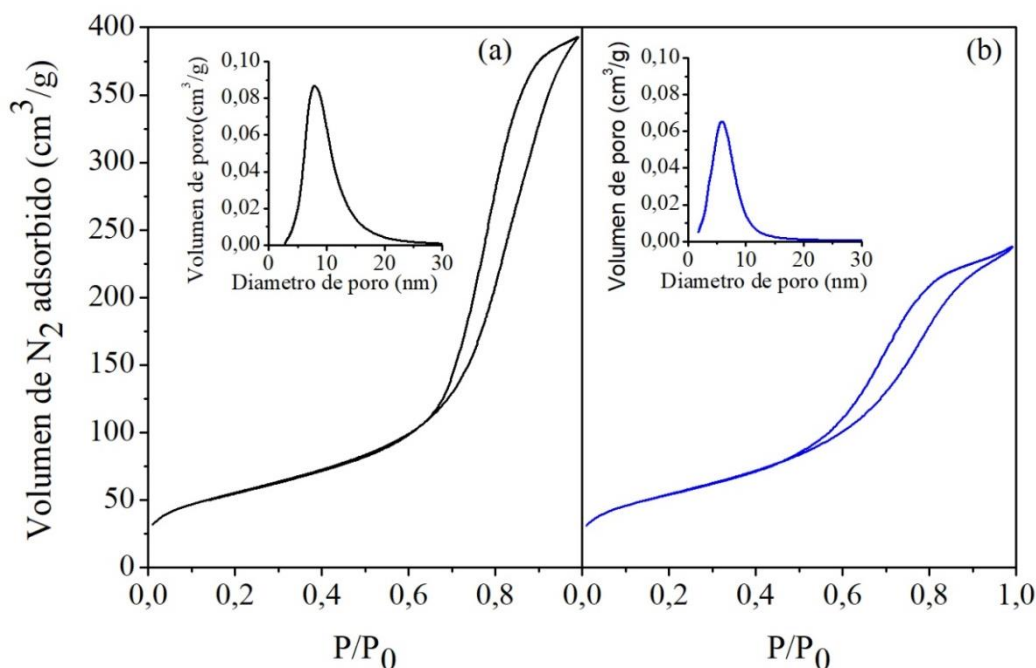


Figura 7. Isotherma de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ sobre (a) alúmina y (b) Ru/Al_2O_3 -IAO

Se observa que la forma de las isothermas se corresponde con la isoterma tipo IV de la IUPAC, característica de sólidos mesoporosos. La alúmina es un sólido mesoporoso que tiene la capacidad de adsorber pequeñas cantidades de gas a bajas presiones. En un rango de P/P_0 de 0,1-0,6 se considera que el aumento del volumen adsorbido aumenta linealmente mientras que al aumentar la presión a partir de 0,6 la linealidad desaparece y el aumento comienza a ser exponencial.

La adición del contenido de rutenio no altera la morfología de las isothermas y la histéresis que presenta es de tipo I. La forma de las isothermas es igual para los catalizadores Ru/Al_2O_3 -IAR, Ru/Al_2O_3 -IGO, Ru/Al_2O_3 -IGR. En cambio, el catalizador Ru/Al_2O_3 -IAO es el que tiene una menor capacidad de adsorción cuando se alcanza la presión de saturación como se observa en la figura 7b.

Se ha calculado las propiedades texturales tanto para la alúmina como para los cuatro catalizadores y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Superficie específica de la alúmina y los cuatro catalizadores Ru/Al_2O_3 .

Catalizador	Superficie específica (m^2/g)	Volumen poro (cm^3/g)
Al_2O_3	200	0,593
Ru/Al_2O_3 -IAO	194	0,360
Ru/Al_2O_3 -IAR	189	0,425
Ru/Al_2O_3 -IGO	197	0,422
Ru/Al_2O_3 -IGR	198	0,412

Con la adición de la fase activa al soporte, se observa que la superficie específica no disminuye de forma significativa. Es decir, la adición de rutenio se ha producido de forma homogénea y no taponando los poros de la propia alúmina (Kok y cols., 2011). Del mismo

modo, los valores obtenidos son ligeramente mayores que los de los catalizadores preparados por Betancourt y cols. (1998) por impregnación a humedad incipiente.

En cuanto a la disminución del tamaño de poro, el catalizador Ru/Al₂O₃-IAO presenta cierto taponamiento de los poros de la alúmina debido a que el tamaño de partícula de óxido de rutenio es similar al del tamaño del poro y por ese motivo al alcanzar la presión de saturación la capacidad de adsorber el volumen de gas disminuye (Figura 7b). El tamaño de RuO₂ se estudia mediante otras técnicas de caracterización que se muestran a lo largo de este apartado Sin embargo, un 3% de rutenio, no es una cantidad lo suficientemente elevada para que se produzca un cambio en las propiedades texturales de la alúmina.

En los catalizadores calcinados en una atmósfera reductora la disminución del tamaño de poro resulta mínima debido a que los tamaños de partículas de rutenio obtenidos son muy pequeños y no taponan los poros de la alúmina. Por último, en el catalizador Ru/Al₂O₃-IGO no se produce la disminución del tamaño de poro por el elevado tamaño de partículas obtenido que se disponen en la superficie de la alúmina mediante una interacción física. Dicho fenómeno se podrá observar a partir de las imágenes ofrecidas por el microscopio electrónico en el apartado de superficie metálica (4.2.3).

4.2.2. Cristalinidad

Se han caracterizado los catalizadores mediante Difracción de Rayos X. A continuación se muestran los difractogramas obtenidos para las muestras de Ru/Al₂O₃-IAO y Ru/Al₂O₃-IGO. Se muestran los difractogramas posteriores a la calcinación y después del proceso de reducción en la Figura 8.

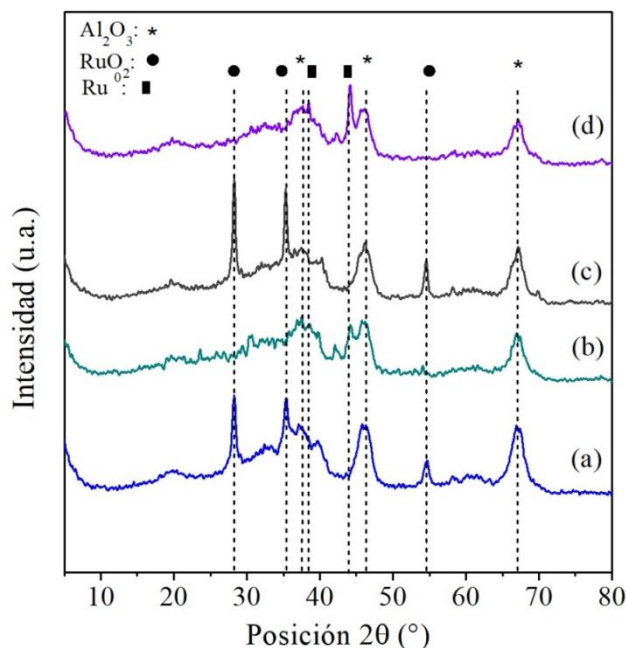


Figura 8. Difractogramas de los catalizadores Ru/Al₂O₃-IAO (a) oxidado y (b) reducido y Ru/Al₂O₃-IGO (c) oxidado y (d) reducido.

Todos los difractogramas muestran un pico en la posición 66,7 ° que corresponde a la alúmina. Este compuesto también difracta aunque con menos intensidad a 45,85 y 37,68 ° (Abate y cols., 2016). En los difractogramas de los catalizadores Ru/Al₂O₃-IAO y Ru/Al₂O₃-

IGO (a y c, respectivamente) se observa que el RuO₂ cristalino difracta en 28,01°, 35,05° y 54,24° siendo el pico más intenso el de 28,01° (Serrano y cols., 2015). En los difractogramas correspondientes a los catalizadores reducidos (b y d) se observa que el rutenio metálico difracta en una posición de 44,01° con la máxima intensidad y con una menor intensidad en la posición 38,39° (Djinovic y cols., 2011).

A partir de los picos de mayor intensidad y su respectiva posición se ha obtenido la anchura media altura (β_{obs}) para poder calcular a continuación el tamaño de cristalito mediante la ecuación de Scherrer:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

Dónde K tiene un valor de 0,9 por considerarse que las partículas son esféricas, λ tiene un valor de 1,5418 Å ya que se utiliza un tubo de cobre. β se tiene que calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$\beta = \beta_{obs} - \beta_{ins} \quad (4.2)$$

Dónde β_{ins} tiene un valor de 0,09 °.

Finalmente los tamaños de cristalito correspondientes tanto al RuO₂ como al rutenio metálico se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Tamaño de cristalitos obtenidos mediante DRX.

Catalizador	τ RuO ₂ (nm)	τ Ru (nm)
Ru/Al ₂ O ₃ -IAO	13	10
Ru/Al ₂ O ₃ -IGO	26	24

Se observa que los catalizadores calcinados en atmósfera oxidante presentan un mayor tamaño de cristalito cuando para su preparación se ha utilizado glicerol como disolvente. Asimismo, se observa que el tamaño disminuye como resulta lógico al reducirse el RuO₂ para dar rutenio metálico. Un tamaño de cristalito de 24 nm no es el más adecuado ya que como expresan Roldan y Behafarid (2015) tamaños de partícula por encima de los 20 nm no ofrecen dispersiones adecuadas. Por lo tanto, en este caso la adición de glicerol no favorece la dispersión de la fase activa. Durante la combustión del glicerol se han podido producir aumentos de temperatura incontrolados que hayan producido la sinterización de las partículas de rutenio y por consiguiente una menor dispersión.

Los difractogramas de los catalizadores calcinados en atmósfera reductora de 20% H₂/N₂ se muestran en la Figura 9. A pesar de que se consideraban reducidos, se volvieron a reducir en una atmósfera de H₂ puro en el análisis de quimisorción y después se llevaron a analizar de nuevo por Difracción de Rayos X.

En los difractogramas no se observan los picos característicos del rutenio. Este hecho puede ser debido a que los tamaños de cristalito de esta sustancia sean menores al tamaño mínimo de cristalito que es capaz de detectarse mediante esta técnica de caracterización (5-10 nm) o a que el rutenio no sea cristalino (Tada y cols., 2014). Se comprobará la presencia de rutenio metálico mediante otras técnicas de caracterización como son quimisorción o TEM. Estas técnicas permitirán además, el cálculo del tamaño de partículas que se dispone ya que la

ausencia de rutenio se considera un suceso imposible debido a que la volatilización del rutenio a temperaturas de 400 °C no se lleva a cabo. Del mismo modo, parece improbable que el rutenio sea amorfo.

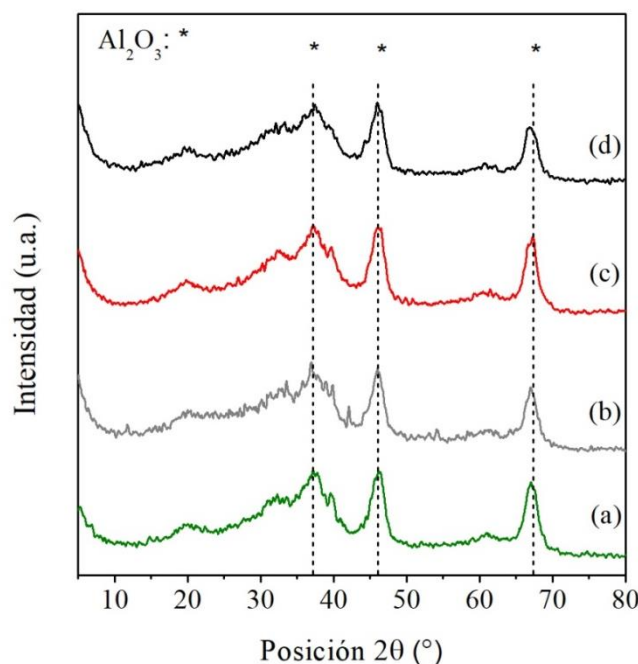


Figura 9. Difractogramas de los catalizadores Ru/Al₂O₃-IAR (a) calcinado y (b) reducido y Ru/Al₂O₃-IGR (c) calcinado y (d) reducido.

4.2.3. Superficie metálica

Los experimentos de quimisorción de H₂ se han llevado a cabo con la finalidad de determinar tanto el tamaño de partícula como la dispersión de la fase activa. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3. Cabe destacar que la presencia de rutenio en el soporte catalítico de los catalizadores calcinados en atmósfera reductora se confirma mediante esta técnica de caracterización. El tamaño de RuO₂ es menor que el tamaño mínimo de detección por lo que no se observaba en los difractogramas. Se considera que los tamaños de partícula en estos casos son adecuados y que se logran valores de dispersión considerablemente elevados. Los catalizadores calcinados en una atmósfera oxidante, en cambio, presentan un tamaño de partícula notablemente más grande. Éste en ambos casos es mayor que el observado por rayos X.

Tabla 3. Diámetro de partícula y dispersión de los 4 catalizadores Ru/Al₂O₃

Catalizador	Dp (nm)	Dispersión (%)
Ru/Al ₂ O ₃ -IAO	29	4,5
Ru/Al ₂ O ₃ -IAR	7	19,0
Ru/Al ₂ O ₃ -IGO	52	2,5
Ru/Al ₂ O ₃ -IGR	5	25,2

La dispersión de rutenio de los catalizadores reducidos disminuye en el siguiente orden: Ru/Al₂O₃-IGR > Ru/Al₂O₃-IAR > Ru/Al₂O₃-IAO > Ru/Al₂O₃-IAO. La influencia de la atmósfera de calcinación es muy notoria en tanto que son los catalizadores calcinados en una

atmósfera reductora los que presentan un tamaño de partícula mucho menor que los calcinados en atmósfera oxidante. Además, la adición de glicerol en este caso permite la obtención de menores tamaños, favoreciendo así la dispersión de la fase activa.

A partir de micrografías TEM se ha calculado la distribución de tamaños de partícula de rutenio. A continuación, en las Figuras 10 y 11, se presenta la distribución de tamaños obtenida para los distintos catalizadores monometálicos junto con las imágenes del microscopio. En las imágenes se observa la presencia de rutenio con una morfología similar (partículas esféricas). El tamaño de partícula varía en función del método de preparación cómo se ha observado mediante otras técnicas de caracterización y con ello la dispersión del metal. A continuación, se expresará de forma detallada la influencia de la atmósfera de calcinación para los catalizadores preparados por impregnación húmeda y por impregnación a humedad incipiente.

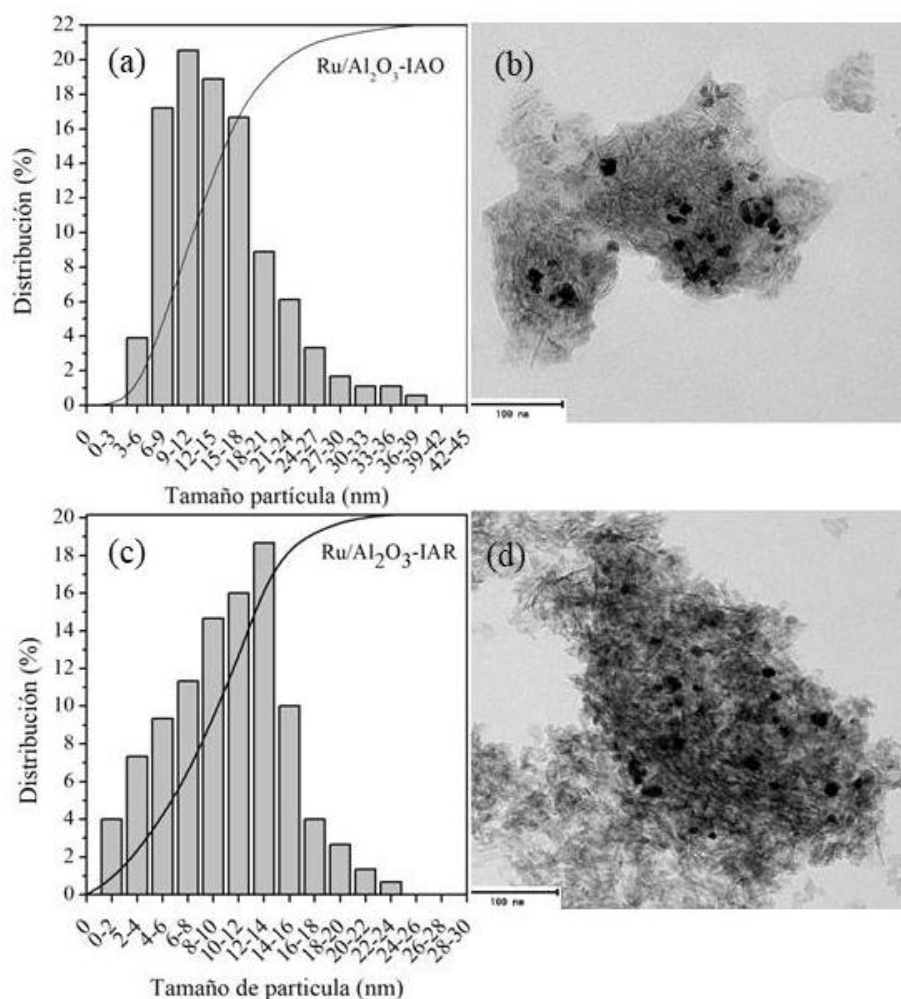


Figura 10. Resultados de TEM. Distribución de tamaños de partícula (a y c) y micrografías (b y d) para los catalizadores Ru/Al₂O₃-IAO y Ru/Al₂O₃-IAR.

Por una parte, los catalizadores Ru/Al₂O₃-IAO y Ru/Al₂O₃-IAR presentan claras diferencias en cuanto a la distribución de tamaños de partícula. Se aprecia claramente que el calcinado en atmósfera oxidante tiene una distribución más ancha que el calcinado en atmósfera reductora presentando una mayor población de partículas superiores a 20 nm. Consecuentemente, el tamaño promedio de partícula es de 14 nm, mientras que el del catalizador Ru/Al₂O₃-IAR es

de 10 nm. Es decir, la dispersión de la fase activa es mayor para el catalizador calcinado en atmósfera reductora.

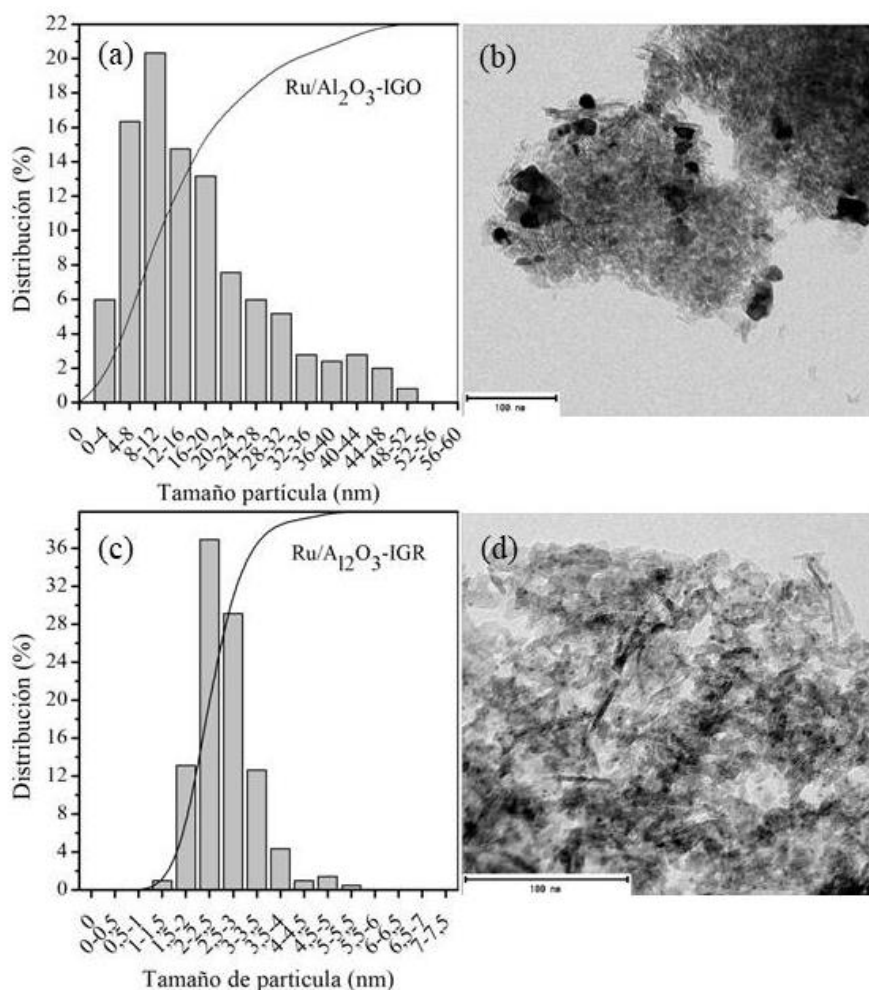


Figura 11. Resultados de TEM. Distribución de tamaños de partícula (a y c) y micrografías (b y d) para los catalizadores Ru/Al₂O₃-IGO y Ru/Al₂O₃-IGR.

Por otra parte, se observa también una gran influencia de la atmósfera de calcinación en los catalizadores preparados mediante impregnación a humedad incipiente asistida por glicerol. El catalizador Ru/Al₂O₃-IGO presenta tamaños de rutenio metálico muy elevados. Además, de acuerdo con la distribución obtenida, gran porcentaje de partículas tienen un tamaño superior a los 20 nm, reduciendo la dispersión de la fase activa. Se observa en la figura 11b que el rutenio está disperso en forma de aglomerados. El tamaño medio de partícula para este caso es de 21 nm y la distribución de tamaños es asimétrica habiendo una mayor tendencia hacia la obtención de partículas de tamaños más pequeños.

El catalizador Ru/Al₂O₃-IGR, en cambio, presenta un tamaño de cristalito de rutenio metálico muy pequeño (rango de estudio 0-7,5 nm) y por ello se considera que la preparación mediante la utilización de glicerol y una posterior calcinación en una atmósfera reductora son las condiciones más adecuadas para lograr una óptima dispersión del rutenio. Este hecho, se verifica a través de la imagen 11d en la que se observan multitud de puntos negros distribuidos de forma homogénea sobre la alúmina. Del mismo modo, el tamaño medio de partícula resulta de 2,5 nm y la distribución de tamaños obtenida es simétrica. Este catalizador cumple claramente los requisitos de dispersión definidos por Roldan y Beharid (2015).

4.2.4 Comparativa de las técnicas de caracterización: DRX, quimisorción y TEM

En cuanto al análisis global de los cuatro catalizadores se observa que la adición de glicerol disminuye en gran medida el tamaño de partículas cuando se calcinan en una atmósfera reductora. Para la comparación de los resultados de las tres técnicas de caracterización empleadas para la determinación del tamaño de partículas de rutenio se ha elaborado la Tabla 4 que recoge el tamaño medio de partículas de rutenio obtenido.

Tabla 4. Tamaño de partícula medio obtenido en las distintas técnicas de caracterización.

Catalizador	DRX Dp (nm)	Quimisorción Dp (nm)	TEM Dp (nm)
Ru/Al ₂ O ₃ -IAO	10	29	14
Ru/Al ₂ O ₃ -IAR	-	7	10
Ru/Al ₂ O ₃ -IGO	24	60	21
Ru/Al ₂ O ₃ -IGR	-	6,4	2,5

Existe una gran diferencia entre los tamaños de partículas de rutenio obtenido por TEM y por quimisorción. El tamaño de partícula observado para los catalizadores Ru/Al₂O₃ mediante ambas técnicas de caracterización es en orden ascendente el siguiente: Ru/Al₂O₃-IGR < Ru/Al₂O₃-IAR < Ru/Al₂O₃-IAO < Ru/Al₂O₃-IGO. Los tamaños de partícula de rutenio obtenidos por quimisorción duplican el valor del tamaño obtenido por TEM para todos los catalizadores excepto para el Ru/Al₂O₃-IAR. Sin embargo, la disminución del tamaño de partícula sigue la misma tendencia por todos los métodos de estudio por lo que se puede destacar que la atmósfera de calcinación tiene una gran influencia en el tamaño de partícula de rutenio, obteniendo tamaños menores en una atmósfera reductora. En este caso, el glicerol permite la obtención de una mayor dispersión de la fase activa con tamaños de partículas muy pequeños que garantizarán una elevada conversión de CO₂.

4.2.5. Actividad catalítica

La actividad de los catalizadores se ha medido a través de la reacción con el procedimiento indicado en el apartado 3.3.1. La actividad es función de la dispersión de la fase activa por lo que se cree que los catalizadores que presenten una mayor dispersión de rutenio serán aquellos que presenten una mayor conversión de CO₂. Para su comprobación se analizará la conversión y selectividad de acuerdo con las ecuaciones 3.5 y 3.6 A continuación en la Figura 12 se presentan los resultados obtenidos para el rango de temperatura de estudio en la junto con el equilibrio termodinámico.

Con el aumento la temperatura aumenta la conversión para los cuatro catalizadores alcanzándose la conversión máxima a los 400 °C y la morfología de las curvas así como la temperatura máxima de conversión son similares a los resultados obtenidos por Xu y cols. (2016) con un 5%Ru/Al₂O₃. Del mismo modo, se observa que la atmósfera de calcinación presenta una gran influencia en tanto que son los catalizadores calcinados en una atmósfera reductora los que presentan una mayor conversión. Este resultado concuerda con que son estos catalizadores los que presentan una mayor dispersión de la fase activa según los resultados de caracterización.

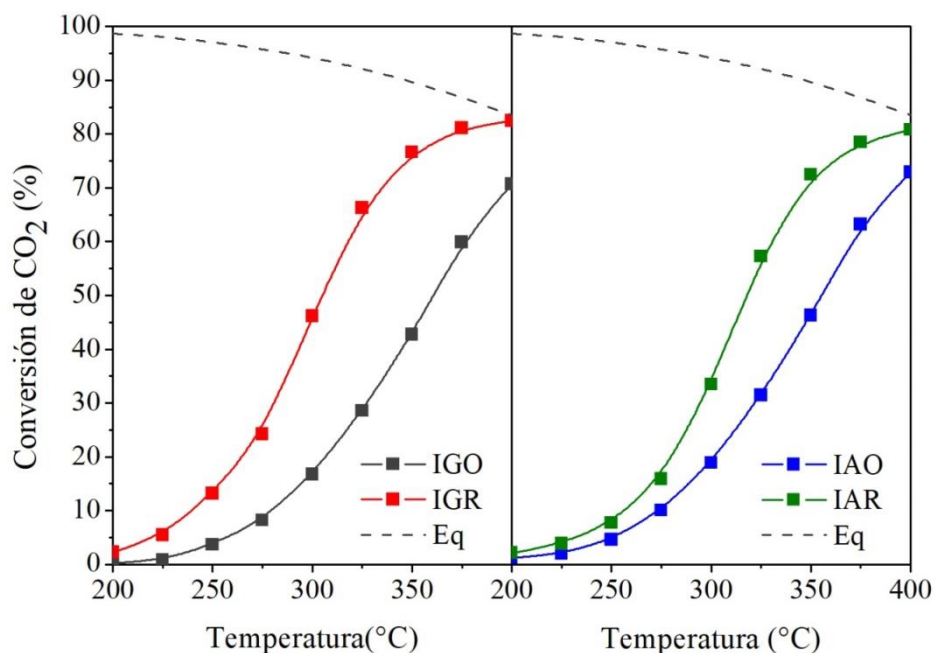


Figura 12. Influencia de la temperatura en la conversión de CO₂ (a) en catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente, (b) en catalizadores preparados por impregnación húmeda.

La utilización de glicerol en el método de preparación ofrece una mejora en la dispersión en el caso de los catalizadores calcinados en atmósfera reductora. El catalizador (Ru/Al₂O₃-IGR) el que ofrece la máxima conversión de CO₂. Se alcanza un valor de conversión del 82,5% a una temperatura de 400 °C, lográndose la conversión de equilibrio.

Las conversiones obtenidas para los catalizadores disminuyen con el grado de dispersión del rutenio en la alúmina. Según los resultados de las distintas técnicas de caracterización la dispersión de la fase activa sigue el siguiente orden: Ru/Al₂O₃-IGR > Ru/Al₂O₃-IAR > Ru/Al₂O₃-IAO > Ru/Al₂O₃-IGO. Se ha estudiado la influencia de este parámetro en las conversiones a una temperatura de 250 °C debido a que es un valor de temperatura bajo en el que se puede considerar un reactor diferencial. Asimismo, se pueden observar diferencias significativas entre los cuatro catalizadores. Los resultados se muestran en la Figura 13.

La conversión de CO₂ es fuertemente dependiente del tamaño de partícula. Se observa que con un tamaño de partícula de rutenio muy bajo, como es el observado para el catalizador Ru/Al₂O₃-IGR, el valor de conversión obtenido es muy elevado. Sin embargo, al aumentar el tamaño de partícula la conversión disminuye significativamente, como ocurre en el caso del catalizador Ru/Al₂O₃-IAR. Tamaños de partícula más elevados se traducen en conversiones más pequeñas destacando que la diferencia entre los valores de conversión en estos casos no es tan notoria ya que las dispersiones de la fase activa son bajas en ambos casos. (Catalizadores Ru/Al₂O₃-IAO y Ru/Al₂O₃-IGO). Estos resultados coinciden con el orden de actividad que se logra. Se muestra el parámetro T₅₀ que verifica dicho hecho: Ru/Al₂O₃-IGR (T₅₀=295 °C) < Ru/Al₂O₃-IAR (T₅₀=315 °C) < Ru/Al₂O₃-IAO (T₅₀=335 °C) < Ru/Al₂O₃-IGO (T₅₀=340 °C).

En cuanto al segundo parámetro de estudio, la selectividad, se ha observado que para los cuatro catalizadores la selectividad hacia metano supera el 99% para cualquier temperatura

del rango de estudio. El rutenio es un metal muy selectivo hacia la formación de metano y con un contenido en los catalizadores del 3% se obtiene prácticamente que la cantidad de CO (subproducto principal) en la corriente de salida resulte nula. Es por ello, que según este parámetro no se aprecian diferencias significativas de los catalizadores y no se puede apreciar la influencia del método de preparación.

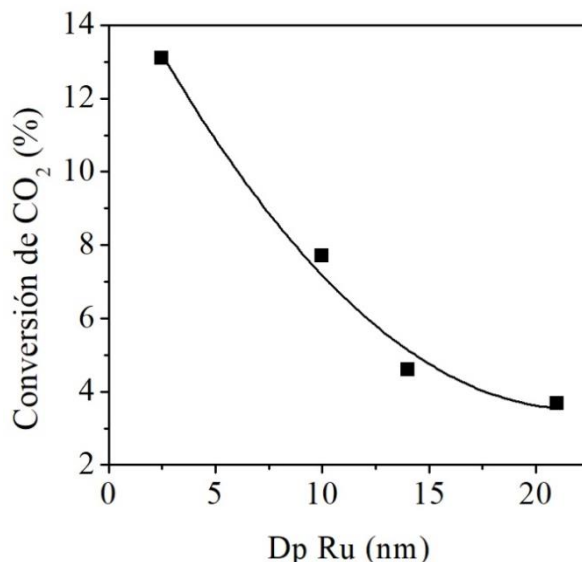


Figura 13. Influencia del tamaño de partícula en la conversión obtenida a 250 °C.

Por lo tanto, según los resultados de conversión obtenidos se observa que los valores máximos de conversión corresponden al catalizador preparado mediante impregnación a humedad incipiente asistida por glicerol ya que éste es un disolvente sostenible que permite la fijación de los centros activos y una mejora en la dispersión (Favier y cols., 2018). Por consiguiente, éste se considera el método de preparación óptimo y los catalizadores para el estudio de la carga de rutenio han sido preparados por este método calcinándolos en una atmósfera reductora.

4.3. INFLUENCIA DE LA CARGA DE RUTENIO

Se han caracterizado los catalizadores bimetalicos preparados por impregnación a humedad incipiente asistida por glicerol por ser el método de preparación que ofrece la mejor dispersión de rutenio. A continuación, se mostrarán los resultados de los análisis de caracterización y del proceso de reacción.

4.3.1 Propiedades texturales

Se ha realizado análisis de fisisorción con el procedimiento indicado en el apartado 3.2.2. Se han representado las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C y se ha determinado la superficie BET al igual que para los catalizadores monometalicos. En la Figura 14 se muestran la isoterma de adsorción de N₂ a -196 °C del catalizador Ni-1,5%Ru/Al₂O₃ ya que las isotermas son iguales para los 3 catalizadores junto con la isoterma de adsorción de la alúmina y de un catalizador de referencia con un contenido en níquel del 12%.

Se observa que la adición del contenido de níquel no modifica la morfología de las isotermas. La cantidad de volumen adsorbido aumenta de forma lineal en un intervalo de presiones de 0,1 a 0,6 y la tendencia del volumen adsorbido es mayor para los catalizadores bimetalicos

que para el catalizador monometálico con un 12% de níquel. Los datos de las propiedades texturales se muestran en la Tabla 5.

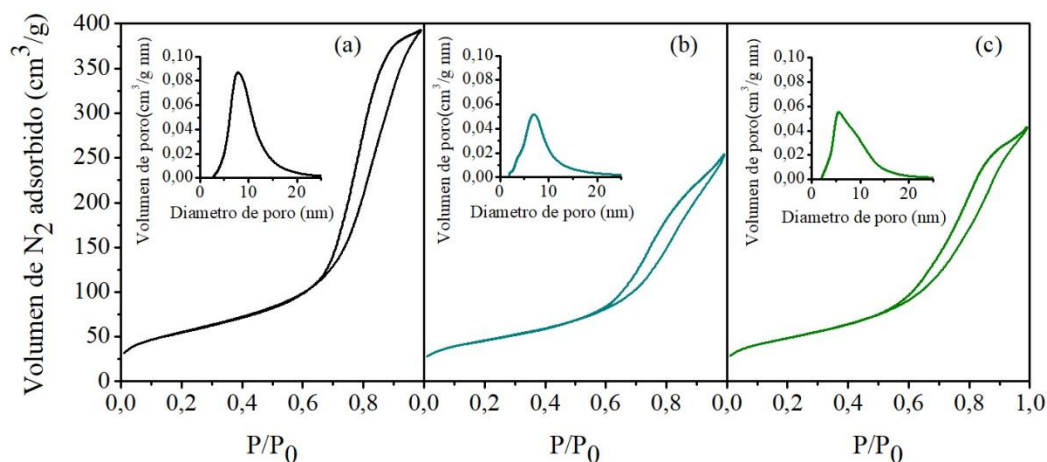


Figura 14. Isotherma de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ del catalizador (a) alúmina y (b) 12%Ni/ Al_2O_3 (c) Ni-1,5%Ru/ Al_2O_3

Tabla 5. Propiedades texturales de la alúmina y de los cuatro catalizadores Ni-Ru/ Al_2O_3 .

Catalizador	Superficie específica (m^2/g)	Disminución superficie específica (%)	Volumen poro (cm^3/g)
Al_2O_3	200	-	0,593
12%Ni/ Al_2O_3	166	17	0,373
Ni-0,5%Ru/ Al_2O_3	168	16	0,428
Ni-1%Ru/ Al_2O_3	174	13	0,428
Ni-1,5%Ru/ Al_2O_3	175	12,5	0,422

Se puede observar que la impregnación de un 12% de níquel reduce la superficie específica del soporte en un 17%. No obstante, la adición de cargas de rutenio crecientes de rutenio (0,5-15) no se traduce en una disminución de las propiedades texturales. Al contrario, éstas mejoran ligeramente la superficie específica (de 166 a 175 m^2/g) y el volumen de poro también aumenta (de 0,373 a 0,422 m^3/g) cuando se impregna un 1,5% de rutenio.

En vista de los resultados, la disminución de la superficie específica de los catalizadores bimetalicos se asocia a las partículas de níquel que se aglomeran en forma de clusters taponando los poros. A medida que aumenta el contenido de rutenio, la disminución de la superficie específica disminuye debido a la favorable interacción que puede ocurrir entre ambos metales y a que el rutenio favorece la dispersión del níquel.

4.3.2. Cristalinidad

Los catalizadores bimetalicos se han caracterizado también mediante Difracción de Rayos X obteniendo los difractogramas que se muestran en la Figura 15. Se observa al igual que para los catalizadores monometálicos los picos de difracción característicos de la propia alúmina en las siguientes posiciones: $66,70^\circ$, $45,85^\circ$ y $37,68^\circ$. El níquel metálico difracta en las posiciones $44,35^\circ$, $51,70^\circ$ y $76,09^\circ$ destacando que con la máxima intensidad en la primera posición (Liu y cols., 2017). Sólo se puede calcular el tamaño de partícula de níquel para el catalizador Ni-0,5%Ru/ Al_2O_3 siendo éste de 5 nm. Para los otros dos catalizadores, resulta

imposible el cálculo de tamaño de las partículas de níquel por tener un tamaño menor del que se puede detectar mediante Difracción de Rayos X.

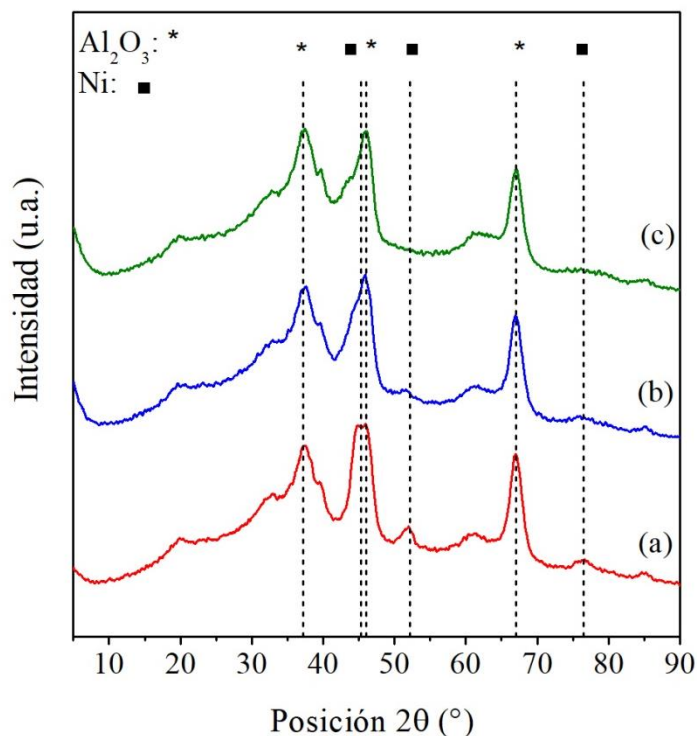


Figura 15. Difractogramas de los catalizadores bimetalicos (a) Ni-0,5%Ru/Al₂O₃ (b) Ni-1%Ru/Al₂O₃ (c) Ni-1,5%Ru/Al₂O₃

Para el catalizador monometálico de Ru/Al₂O₃-IGR no se ha podido calcular el tamaño de partículas de rutenio. En los catalizadores bimetalicos el contenido de rutenio es menor, por lo que la dispersión puede ser mayor y el tamaño de partículas de rutenio puede que sea incluso menor. Por lo tanto, la ausencia de picos característicos de rutenio indica un tamaño de partículas adecuado que ofrece una elevada dispersión.

4.3.3. Reducibilidad

La reducibilidad de las especies activas de los catalizadores se ha obtenido a partir del análisis de Reducción a Temperatura Programada según el protocolo que se menciona en el apartado 3.1.6. Se han representado los resultados obtenidos en la Figura 15.

Por una parte, en el catalizador monometálico de níquel se observa un pico de reducción de NiO a una temperatura de 600 °C con un hombro a una temperatura de 700 °C debido a la reducción del aluminato de níquel (Bentaleb y Marceau, 2012). El níquel es un metal muy reactivo con la alúmina dando lugar a la formación de espinelas que reducen la actividad del catalizador.

Por otra parte, en los catalizadores bimetalicos el primer pico, a una temperatura de 200 °C, está asociado a la reducción del RuO₂ (Mazzieri y cols., 2003). Al aumentar el contenido de rutenio, se observa la presencia de un hombro a una temperatura de 100 °C aproximadamente. Este consumo de hidrógeno se debe a la reducción del rutenio que se encuentra dispersado de una forma muy homogénea y con un tamaño de partícula muy pequeño según Okal y cols. (2016). Cabe destacar que, el contenido de rutenio de los catalizadores preparados es pequeño

y que se considera que la dispersión del metal es muy elevada en todos los casos por lo que ese hombro también se asocia a la reducción de RuO_2 .

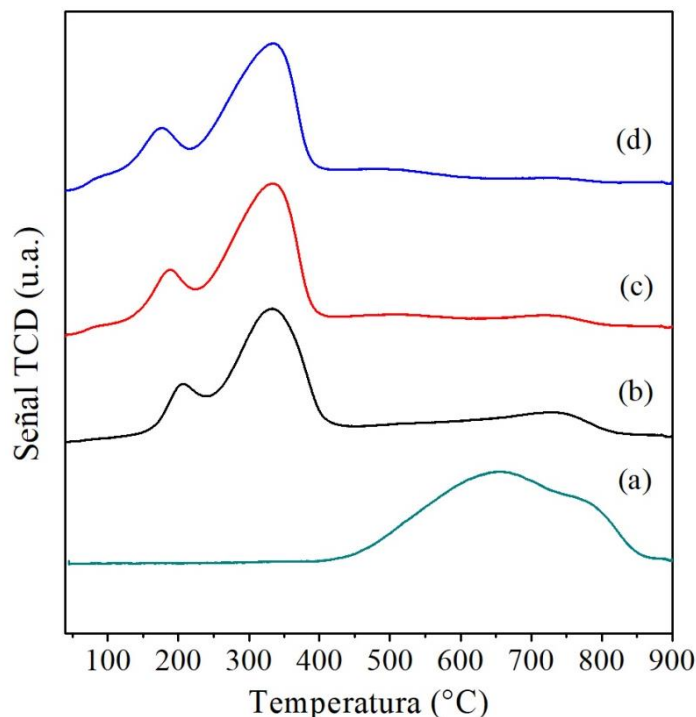


Figura 15. Perfiles de reducción a temperatura programada con hidrógeno (H_2 -TPR) (a) catalizador 12%Ni/ Al_2O_3 (b) Ni-0,5%Ru/ Al_2O_3 (c) Ni-1%Ru/ Al_2O_3 (d) Ni-1,5%Ru/ Al_2O_3 .

El segundo pico, a una temperatura de 330 °C corresponde a la reducción de NiO que presenta poca interacción con la alúmina (Kousi y cols., 2017). Al aumentar el contenido de rutenio, este pico se desplaza a la izquierda indicando que la temperatura de reducción disminuye. Por lo tanto, el rutenio acelera la reducción del níquel (Crisafulli y cols., 2002).

El pico que se observa a 760 °C se corresponde a la reducción del aluminato de níquel. Con la adición de un mayor contenido de rutenio, el pico se hace más leve indicando que la interacción química del níquel con el soporte se reduce. Una menor presencia de espinelas de níquel favorece la superficie metálica accesible traduciéndose en mejores resultados de actividad (Luisetto y cols., 2017).

De forma general se observa que el contenido de rutenio aumenta la velocidad de reducción de las especies de níquel al igual que reduce la formación de espinelas. Por estos motivos, se considera que la adición de rutenio promoverá la actividad de los catalizadores monometálicos de níquel.

4.3.4. Actividad catalítica

Se ha mantenido fijo el contenido de níquel con la finalidad de observar la influencia de la carga de rutenio. Se ha estudiado la actividad catalítica de los catalizadores según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.1. y se han evaluado los parámetros de conversión y selectividad. Además, se comparan los resultados frente a un catalizador de referencia con un contenido de un 12% de níquel.

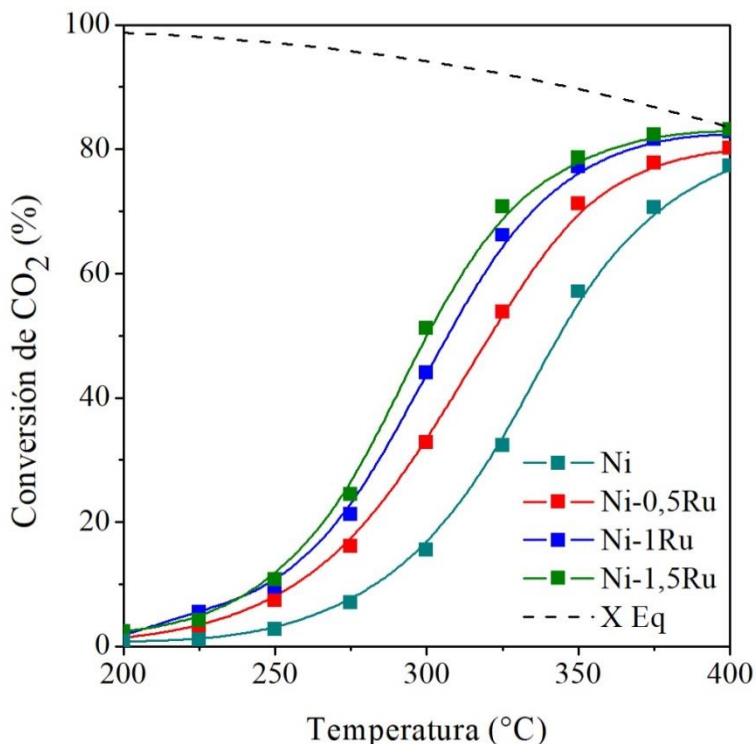


Figura 16. Influencia de la temperatura en la conversión de CO₂ para catalizadores bimetalíticos y un catalizador monometálico 12%Ni/Al₂O₃ de referencia.

Se observa que a medida que aumenta el contenido de rutenio aumenta la conversión para cada temperatura. Existe una gran diferencia en la conversión entre el catalizador monometálico de níquel y los catalizadores bimetalíticos siendo ésta considerablemente mayor en los catalizadores Ni-Ru. Un contenido en rutenio del 0,5% ofrece mejoras significativas respecto al catalizador monometálico. Sin embargo, a medida que se aumenta el contenido de este metal noble las diferencias entre los catalizadores disminuyen. En concreto, para una temperatura de 400 °C se observa que la diferencia entre los catalizadores de Ni-1%Ru/Al₂O₃ y Ni-1,5%Ru/Al₂O₃ es mínima y en ambos casos se alcanza prácticamente la conversión de equilibrio. Al igual que para los catalizadores monometálicos se realiza el análisis del parámetro T₅₀ obteniendo los siguientes resultados: Ni-1,5%Ru/Al₂O₃ (291 °C) < Ni-1%Ru/Al₂O₃ (297 °C) < Ni-0,5%Ru/Al₂O₃ (309 °C) < 12%Ni/Al₂O₃ (343 °C).

Haciendo referencia a la selectividad que presentan los catalizadores bimetalíticos hacia metano, se han obtenido los resultados que se muestran en la Figura 17. Se observa que la incorporación de rutenio al catalizador de referencia de níquel aumenta significativamente la selectividad hacia metano. Cabe destacar que como subproducto de la reacción se obtiene CO y por lo tanto la formación de este compuesto disminuye al aumentar la selectividad hacia metano. La presencia de otros subproductos se considera despreciable por encontrarse en cantidades inferiores al 0,1%. En la comparación de los catalizadores bimetalíticos, el catalizador con un 0,5% de rutenio es el que presenta los valores más bajos de selectividad hacia metano en el rango de temperaturas de estudio. Los otros dos catalizadores restantes (Ni-1%Ru/Al₂O₃ y Ni-1,5%Ru/Al₂O₃) presentan valores de selectividad muy similares.

Más aún, se ha observado que la conversión de CO₂ no varía prácticamente para los catalizadores que contienen un 1,5% de rutenio en comparación con los del 1%. Por consiguiente se considera que la adición de rutenio en 1% es suficiente para aumentar la

selectividad en comparación con catalizadores monometálicos de níquel así como para conseguir la conversión óptima en cuanto al coste de los catalizadores.

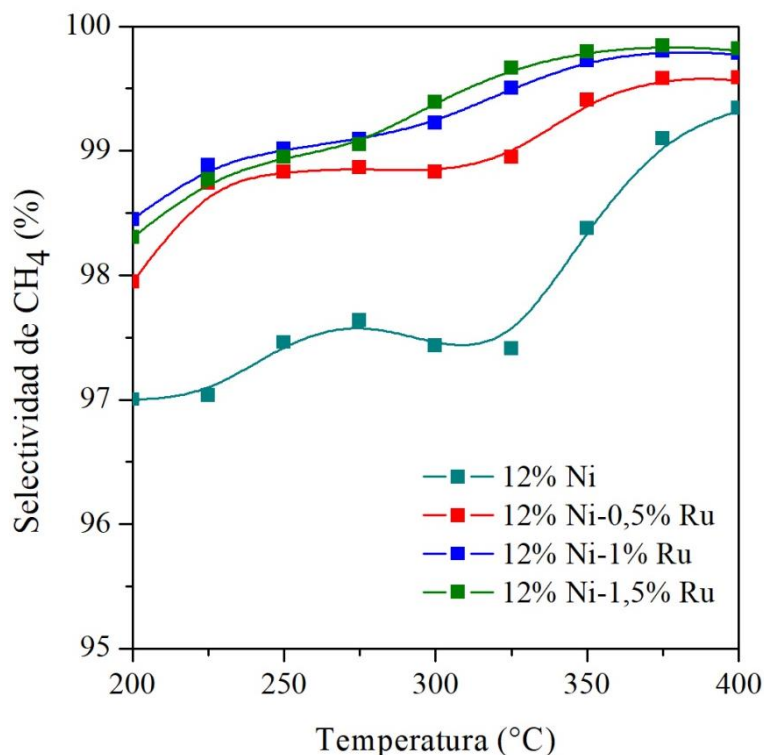


Figura 17. Influencia de la temperatura en la selectividad hacia metano y hacia CO.

Los datos de la influencia del contenido de rutenio en la conversión para una temperatura de 250 °C se muestran en la Figura 18.

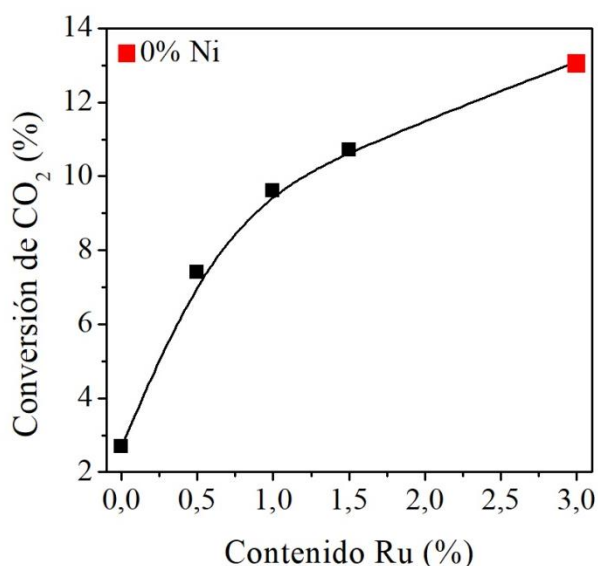


Figura 18. Influencia de la carga de rutenio en la conversión a una temperatura de 250 °C.

Al incluir a los catalizadores monometálicos de níquel un bajo contenido en rutenio como puede ser un 0,5% se mejora significativamente la actividad de éstos tanto en la obtención de mayores conversiones de CO₂ como mayores selectividades hacia metano. Sin embargo, el

aumento no es lineal, esto es, para contenidos elevados de rutenio la conversión de CO_2 no aumenta de forma significativa. Entre los catalizadores Ni-1,5%Ru/ Al_2O_3 y Ru/ Al_2O_3 -IGR (rojo) no se observa una diferencia en la conversión de CO_2 que justifique el doble del contenido de rutenio, a pesar de que se compare un catalizador monometálico con uno bimetálico. Del mismo modo, económicamente es más favorable la utilización de catalizadores bimetálicos de níquel y rutenio que únicamente de este segundo metal. Además, se considera el efecto sinérgico de ambos metales en tanto que los resultados de conversión obtenidos son favorables independientemente del contenido de rutenio.

También resulta conveniente la comparación de los dos contenidos de rutenio que han ofrecido resultados semejantes tanto de conversión de CO_2 como de selectividad hacia metano. Con un contenido en rutenio de un 1% se logra que la conversión de CO_2 aumente significativamente respecto a un 0,5%. Sin embargo, la adición de un 1,5% no ofrece una diferencia notoria en la conversión teniendo en cuenta que el rutenio es un metal noble de elevado coste. Es por ello, que teniendo en cuenta los datos de selectividad hacia metano y conversión de CO_2 se considera que el catalizador óptimo es Ni-1%Ru/ Al_2O_3 .

5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

5.1 RESUMEN

En este trabajo se estudian nuevas formulaciones y nuevos métodos de preparación de catalizadores metálicos soportados sobre γ - Al_2O_3 buscando mayor actividad y selectividad para la reacción de Sabatier. Se ha estudiado en primer lugar la influencia del método de preparación en la dispersión de la fase activa, observando la influencia de la adición de un disolvente orgánico (glicerol) en la impregnación y de la calcinación de los catalizadores en dos atmósferas (oxidante y reductora). El contenido de rutenio de los catalizadores ha sido del 3% y se han caracterizado mediante fisisorción, DRX, quimisorción y TEM. Se ha realizado un análisis de actividad y según los datos de las distintas técnicas de caracterización y de reacción, el método que ha ofrecido la máxima dispersión y por lo tanto la mayor conversión ha sido el preparado mediante impregnación a humedad incipiente asistida por glicerol y mediante la calcinación en una atmósfera reductora, Ru/ Al_2O_3 -IGR.

En segundo lugar, se ha estudiado la preparación de catalizadores bimetálicos Ni-Ru buscando sinergias entre dos metales que por separado ya se conocen como activos. Para ello, partiendo de catalizadores con un contenido en níquel del 12%, se han preparado nuevos catalizadores bimetálicos incorporando un contenido variable de rutenio (entre 0,5 y 1,5%) por el método que ha ofrecido la mayor dispersión en catalizadores monometálicos de rutenio. Estos catalizadores se han caracterizado (fisisorción, DRX, H_2 -TPR) y se ha realizado también un análisis de actividad. Se observa que la adición de rutenio mejora la actividad de los catalizadores monometálicos de níquel siendo el catalizador Ni-1%Ru/ Al_2O_3 el que ofrece la mejor conversión en relación con la carga de rutenio que posee.

5.2. CONCLUSIONES

A partir de los datos obtenidos y de su correspondiente discusión se puede concluir:

1. Sobre el método de preparación óptimo para la preparación de catalizadores monometálicos de rutenio:
 - La atmósfera de calcinación tiene en gran influencia en la dispersión de la fase activa, en tanto que han sido los catalizadores calcinados en una atmósfera reductora los que han presentado una mayor dispersión.
 - La preparación de los catalizadores mediante la utilización de un disolvente orgánico como es el glicerol favorece la dispersión siempre y cuando la calcinación se produzca en una atmósfera reductora.
 - La actividad de los catalizadores es dependiente de la dispersión de la fase activa y por este motivo el catalizador que ofrece mayores datos de conversión de CO_2 es aquel en el que se obtienen partículas de rutenio con un menor tamaño, esto es, Ru/ Al_2O_3 -IGR.
 - El rutenio es un metal muy selectivo hacia la formación de metano y un contenido de un 3% ofrece unos valores del 100% prácticamente independientemente del método de preparación empleado.
2. Sobre la carga de rutenio óptima en catalizadores bimetálicos con un contenido en níquel del 12%
 - La adición de rutenio en todos los casos mejora la reducibilidad del níquel, requiriéndose valores más bajos de temperatura para la obtención de la fase activa. Del

mismo modo, mejora la actividad de los catalizadores, con todos los catalizadores bimetalicos de rutenio se han obtenido valores de conversión de CO₂ más elevadas que para el catalizador monometálico de un 12% de níquel.

- Según los resultados de reacción, se observan diferencias significativas entre los catalizadores bimetalicos con un contenido en rutenio del 0,5% y 1%. El catalizador con 1% ofrece conversiones mayores de CO₂ a menores temperaturas así como resultados de selectividad hacia metano mejores. Por otro lado, entre una carga de un 1% y 1,5% la diferencia no es significativa tanto para los valores de conversión de CO₂ obtenidos como para la selectividad hacia la formación de metano. De esta forma, se considera que con la adición de un 1% de rutenio a los catalizadores monometálicos de níquel se logra una adecuada actividad del catalizador en cuanto al coste que presentan.

6. NOMENCLATURA

Abreviaturas

CMNUCC:	Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático
DME:	Dimetiléter
DRX:	Difracción de Rayos X
F.E.:	Factor Estequiométrico
GEI:	Gases de Efecto Invernadero
GNS:	Gas Natural Sintético
H2-TPR:	H2 Temperature Programmed Reduction (Reducción a Temperatura Programada con H2)
IUPAC:	International Union of Pure and Applied Chemistry
OCDE:	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico
PtG:	Power to Gas
TCD:	Thermal Conductivity Detector (Detector de Conductividad Térmica)
TEM:	Transmission Electron Microscopy (Microscopio Electrónico de Transmisión)

Variables y constantes físicas

A_m :	Área de la sección transversal del adsorbato, nm^2 .
C :	Parámetro función de las entalpías de adsorción y desorción.
D_p :	Diámetro de partícula, nm .
F_{CH_4} :	Flujo molar, $\text{CH}_4 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$.
$F_{\text{CO}_2\text{in}}$:	Flujo molar CO_2 entrada, $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$.
$F_{\text{CO}_2\text{out}}$:	Flujo molar CO_2 salida, $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$.
H :	Entalpía, kJ mol^{-1} .
m :	Masa, g .
n :	Cantidad de gas adsorbido, mol .
N_A :	Número de Avogadro, $6,023 \cdot 10^{23}$ átomos/mol.
P :	Presión, kPa .
P_0 :	Presión de saturación de adsorbato, kPa .
P/P_0 :	Presión relativa, adimensional.
S_{BET} :	Superficie Específica BET, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
S_{CH_4} :	Selectividad CH_4 , %.
S_{CO} :	Selectividad CO , %.
T :	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$.
V_{ads} :	Volumen de N_2 adsorbido, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.
V_m :	Volumen de gas adsorbido en la monocapa, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.
V_{mol} :	Volumen molar de gas, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.
X_{CO_2} :	Conversión CO_2 , %.
β_{obs} :	Anchura media altura observada, $^{\circ}$.
β_{ins} :	Anchura media altura instrumental, $0,09^{\circ}$.
β :	Anchura media altura, $^{\circ}$.

Símbolos griegos

$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \Theta$	Tipo de alúmina
Θ	Ángulo de incidencia de rayos X, $^{\circ}$.

λ Longitud de onda, nm.

7. BIBLIOGRAFÍA

Abate, S., Mebrahtu, C., Giglio, E., Deorsola, F., Bensaid, S., Perathoner, S., Pirone, R., Centi, G., 2016. Catalytic Performance of γ -Al₂O₃- ZrO₂-TiO₂- CeO₂ Composite Oxide Supported Ni-Based Catalysts for CO₂ Methanation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55, 4451-4460.

Abdalla, M., Hossain, S., Nisfindi, O., Azad, T., Dawood, M., Azad, A., 2018. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with application: A review. *Energy Convers. Manage.* 165, 602-627.

Barthelemy, H., Weber, M., Barbier, F., 2016. Hydrogen storage: recent improvements and industrial perspectives. *Int. J. Hydrogen Energy.* 30, 1-9.

Bentaleb, F., Marceau, E., 2012. Influence of the textural properties of porous aluminas on the reducibility of Ni/Al₂O₃ catalysts. *Microporous Mesoporous Materl.* 156, 40-44.

Betancourt, P., Rives, A., Hubaut, R., Scott, C., Goldwasser, J., 1998. A study of the ruthenium-alumina system. *Appl. Catalysis.* 170, 307-314.

Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, información disponible en https://unfccc.int/files/meetings/paris_nov_2015/application/pdf/paris_agreement_spanish_.pdf, acceso verificado 09/05/2018.

Crisafulli, C., Sciré, S., Minicó, S., Solarino, L., 2002. Ni-Ru bimetallic catalysts for the CO₂ reforming of methane. *Appl. Catalysis., A.* 225, 1-9.

Djinovic, P., Galletti, C., Specchia, S., Specchia, V., 2011. Ru-based catalysts for CO selective methanation reaction in H₂-rich gases. *Catal. Today.* 164, 282-28.

Favier, I., Pla, D., Gómez, M., 2018. Metal-based nanoparticles dispersed in glicerol: An efficient approach for catalysis. *Catal. Today.* 310, 98-106.

Ghaib, K., Ben-Fares, F., 2018. Power to methane: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 81, 433-466.

Ganci, F., Lombardo, S., Sunseri, C., Inguanta, R., 2018. Nanostructured electrodes for hydrogen production in alkaline electrolyzer. *Renewable Energy.* 123, 117-124.

Groot, W., Flannigan, M., Stocks, B., 2013. El Cambio Climático y los Incendios Forestales. Disponible en https://www.fs.fed.us/psw/publications/documents/psw_gtr245/es/psw_gtr245_001.pdf, acceso verificado 09/05/2018

Gudyka, S., Grzybek, G., Grybos, P., Indyka, P., Leszczynski, B., Kotarba, A., Sojka, Z., 2017. Enhancing the deN₂O activity of the supported Co₃O₄ | α -Al₂O₃ catalyst by glycerol-assisted shape engineering of the active phase nanoscale. *Appl. Catalysis., B.* 201, 339-347.

Harun, N., Abidin, S., Osazuwa, O., Taufiq.Yap., Y., Azizan, M., 2018. Hydrogen production from glycerol dry reforming over Ag-promoted Ni/Al₂O₃. *Int. J. Hydrogen Energy.* 30, 1-13.

Jeong, D., Jang, W., Shim, J., Roh, H., Son, I., Lee, S., 2013. The effect of preparation method on the catalytic performance over superior MgO-promoted Ni-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst for CO₂ reforming of CH₄. *Int. J. Hydrogen Energy*. 38, 13649-13654.

Kangas, P., Vidal, F., Savolainen, J., Pajarre, R., Koukkari, P., 2017. Thermodynamic modelling of the methanation process with affinity constraints. *Fuel*. 197, 217-225.

Kok, E., Scott, J., Cant, N., Trimm, D., 2011. The impact of ruthenium, lanthanum and activation conditions on the methanation activity of alumina-supported cobalt catalysts. *Catal. Today*. 164, 297-301.

Lazdans, A., Dace, E., Gusca, J., 2016. Development of the experimental scheme for methanation process. *Energy Procedia*. 95, 540-545.

Luisetto, I., Sarno, C., De Felicis, D., Basoli, F., Battocchio, C., Tuti, S., Licoccia, S., Di Bartolomeo, E., 2017. Ni supported on γ -Al₂O₃ promoted by Ru for the dry reforming of methane in packed and monolithic reactors. *Fuel Process. Techno*. 158, 130-140.

Kousi, K., Kondarides, D., Verykios, X., Papadopoulou, C., 2017. Glycerol steam reforming over modified Ru/Al₂O₃ catalysts. *Appl. Catalysis., A*. 542,201-211.

Liu, Q., Wang, S., Zhao, G., Yang, H., Yuan, M., An, X., Zhou, H., Qiao, Y., 2012. CO₂ methanation over ordered mesoporous NiRu-doped CaO-Al₂O₃ nanocomposites with enhanced catalytic performance. *Int. J. Hydrogen Energy*. 30, 1-12

Luisetto, I., Sarno, C., De Felicis, D., Basoli, F., Battocchio, C., Tuti, S., Licoccia, S., Di Bartolomeo, E., 2017. Ni supported on γ -Al₂O₃ promoted by Ru for the dry reforming of methane in packed and monolithic reactors. *Fuel Process. Techno*. 158, 130-140.

Mazzieri, V., Coloma-Pascual, F., Arcoya, A., L' Argeneière, P., Fígoli, N., 2003. XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al₂O₃ catalysts. *Appl. Surf. Sci*. 210, 222-230.

Ministerio de Energía, Turismo y Agenda digital, disponible en <http://www.mincotur.gob.es/energia/balances/Balances/LibrosEnergia/energia-espana-2016.pdf> , acceso verificado 05/05/2018

Okal, J., Zawadzki, M., Baranowska, K., 2016. Methane combustion over bimetallic Ru-Re/Al₂O₃ catalysts: Effect of Re and pretreatments. *Appl. Catalysis., B*. 194, 22-31.

Roldan, B., Behafarid, F., 2015. Nanocatalysis: size- and shape-dependent chemisorption and catalytic reactivity. *Surf. Sci. Rep*. 70, 135-187.

Rönsch, S., Schneider, J., Matthischke, S., Schluter, M., Gotz, M., Lefebvre, J., Prabhakaran, P., Bajohr, S., 2016. Review on methanation- From fundamentals to current projects. *Fuel*. 166, 276-296.

Sepahri, S., Rezaei, M., Garbarino, G., Busca, G., 2016. Facile synthesis of a mesoporous alumina and its application as a support of Ni-based autothermal reforming catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*. 41, 3456-3464.

Serrano, D.P., Escola, J.M., Briones, L., Medina, S., Martínez, A., 2015. Hydroreforming of the oils from LDPE thermal cracking over Ni-Ru and Ru supported over hierarchical Beta zeolite. *Fuel*. 144, 287-294.

Shadravan, V., Kennedy, E., Stockenhuber, M., 2018. An experimental investigation on the effect of adding a transition metal to Ni/Al₂O₃ for catalytic hydrogenation of CO and CO₂ in presence of light alkanes and alkenes. *Catal. Today*. 307, 277-285.

Shuangshuang, L., Tang, H., Gong, D., Ma, Z., Liu, Y., 2017. Loading Ni/La₂O₃ for CO methanation from syngas. *Catal. Today*. 297, 298-307.

Stangeland, K., Kalai, D., Li, H., Yu, Z., 2017. CO₂ methanation: the effect of catalysts and reaction conditions. *Energy Procedia*. 105, 2022-2027.

Shahsavari, A., Akbari, M., 2018. Potential of solar energy in developing countries for reducing energy-related emissions, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 90, 275-291.

Tada, S., Minori, D., Otsuka, F., Kikuchi, R., Osada, K., Akiyama, K., Satokawa, S., 2014. Effect of Ru and Ni ratio on selective CO methanation over Ru-Ni/TiO₂. *Fuel*. 129, 219-224.

Walker, S., Lanen, D., Mukherjee, U., Fowler, M., 2017. Greenhouse gas emissions reduction from applications of Power-To-Gas in power generation. *Sustainable Energy Technol. Assess.* 20, 25-32.

Xu, J., Lin, Q., Su, X., Duan, H., Geng, H., Huang, Y., 2016. CO₂ methanation over TiO₂-Al₂O₃ binary oxides supported Ru catalysts. *Chin. J. Chem. Eng.* 24, 140-145.

Yuan, C., Yao, N., Wang, X., Wang, Y., Lv, D., Li, X., 2015. The SiO₂ supported bimetallic Ni-Ru particles: A good sulfur-tolerant catalyst for methanation reaction. *Chem. Eng. J.* 260, 1-10.