



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

Departamento de Ingeniería Química  
Ingeniaritza Kimikoa Saila

**PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR OXIDACIÓN  
PARCIAL DE METANO SOBRE CATALIZADORES  
DERIVADOS DE ALUMINATO DE NÍQUEL**

**MEMORIA**

para optar al  
Grado de Doctor  
en Ingeniería Química  
presentada por

**MIRYAM GIL CALVO**

Directores:

Dr. Rubén López Fonseca  
Dr. Jose Ignacio Gutiérrez Ortiz

Leioa, Octubre de 2018



*Nere ama eta aitari,*

*Asierri,*



*Llegados al final de esta intensa etapa, me gustaría dedicar unas líneas de agradecimiento a todas las personas que de una manera u otra han contribuido y hecho posible el desarrollo de esta Tesis Doctoral.*

*En primer lugar, quisiera dar las gracias a mis directores, el Dr. Rubén López Fonseca y el Dr. Jose Ignacio Gutiérrez Ortiz, por brindarme la oportunidad de embarcarme en esta aventura, por su constante dedicación y orientación tanto a nivel personal como profesional y, fundamentalmente, por su confianza y cariño.*

*A las diferentes entidades financiadoras que han permitido que este trabajo se lleve a cabo, el Gobierno Vasco (Beca pre-doctoral PRE\_2013\_1\_1021) y el Ministerio de Educación y Competitividad (CTQ2016-80253-R y ENE2013-41187-R).*

*A los Servicios Generales de Investigación (SGiker) de la Universidad del País Vasco UPV/EHU, eta bereziki, Aitor eta Belén teknikariei, zuen laguntza ezinbestekoa izan delako. Asimismo, desearía extender el agradecimiento al Servicio ICP-AES de la Universidad de Cádiz y, particularmente, al Dr. Miguel Ángel Cauqui y a la Dra. Maria Pilar Yeste por su colaboración.*

*A mi grupo de investigación, TQSA, tanto a los Doctores Juan Ramón, Miguel Ángel, José Antonio, María Pilar, Beatriz, José Luis, Beñat, Asier, Zouhair, Jon Iñaki y Jose María, como a mis compañeros de laboratorio Itxaso, Karina, Carmen, Edwin, Cristina, Unai, Ainara, Andoni Salbi, Miren, Jonatan, Maitane, Jon Ander, Adriana, Alberto, Andoni, Adrián, Alejandro, Juani y Asier, gracias por las risas en los ratitos de café. Acordarme también de mis proyectistas, Amaia y Joane.*

*Aipamen berezi bat baita ikaskide izan ziren eta gaur egun lagun diren Arregi eta, berriz, Maitaneri. Pitxu, zuri bihotzez eskertu urte hauetan zehar nere oinarrizko euskarria bihurtu izana, zalantza barik Unibertsitatetik daramadan saririk ederrena. A mis amigas, zuei ere neskak eskerrik asko aldamenean egotearren.*

*A mi gran familia, tíos, primos, a Maite, qué suerte la mía de teneros en mi vida, y, en especial, a mis #Tatas, gracias por alegrar y poner música a mis días.*

*A mis aitas, Silvia y Evaristo, por estar siempre ahí, por ser mi mayor apoyo y motivación, por vuestro esfuerzo, paciencia y comprensión. Porque sin vosotros esto no hubiera sido posible. GRACIAS por todo y más.*

*Y finalmente, a Asiertxo, mi compañero de viaje. Mila esker por el día a día, por creer en mí y, sobretodo, por demostrarme que por muy alta que sea la montaña siempre habrá un camino hacia la cima.*



## ÍNDICE

---





## ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
1.1. EL HIDRÓGENO.....	5
1.1.1. Economía del hidrógeno.....	5
1.1.2. Aplicaciones del hidrógeno: pilas de combustible.....	6
1.2. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO .....	10
1.2.1. Reformado con vapor de agua de metano.....	17
1.2.2. Reformado seco de metano .....	18
1.2.3. Oxidación parcial de metano.....	19
1.2.4. Catalizadores para la oxidación parcial de metano .....	20
1.3. OBJETIVO Y ESTRUCTURA DE LA TESIS.....	27
<b>2. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS.....</b>	<b>33</b>
2.1. SOPORTES Y REACTIVOS.....	33
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CATALÍTICOS.....	36
2.2.1. Espectroscopía de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES).....	36
2.2.2. Espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF) .....	38
2.2.3. Adsorción física de gases.....	42

## ÍNDICE

---

2.2.4. Difracción de rayos X (XRD).....	46
2.2.5. Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible- infrarrojo cercano (UV-vis-NIR DRS).....	49
2.2.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	51
2.2.7. Reducción a temperatura programada con hidrógeno (H <sub>2</sub> -TPR) ...	53
2.2.8. Análisis termogravimétrico (TGA-MS) .....	55
2.2.9. Quimisorción de dióxido de carbono .....	57
2.2.10. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	59
2.2.11. Espectroscopía Raman .....	63
<b>2.3. SISTEMA DE REACCIÓN.....</b>	<b>65</b>
2.3.1. Equipo de reacción.....	65
2.3.2. Sistema de análisis de reacción .....	67
2.3.3. Procedimiento de reacción.....	72
<b>3. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE NÍQUEL CON BASE DE ESPINELA SOPORTADOS SOBRE ÓXIDOS DE CERIO .....</b>	<b>81</b>
3.1. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	82
3.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS SOPORTES, PRECURSORES Y CATALIZADORES.....	85
3.2.1. Composición y propiedades texturales.....	85
3.2.2. Propiedades estructurales y naturaleza de las especies Ni <sup>2+</sup> a nivel superficial .....	94

---

3.2.3. Reducibilidad y activación de los precursores .....	100
3.2.4. Propiedades metálicas: tamaño de partícula, dispersión y superficie metálica.....	117
3.3. VISIÓN GLOBAL Y CONCLUSIONES .....	120
<b>4. COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES DE NÍQUEL SOPORTADOS EN LA OXIDACIÓN PARCIAL DE METANO.....</b>	<b>127</b>
4.1. ESQUEMA DE REACCIÓN Y SELECCIÓN DE CONDICIONES PARA EL ANÁLISIS COMPARATIVO .....	128
4.2. COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN CONDICIONES ESTEQUIOMÉTRICAS DE REACCIÓN.....	135
4.3. COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN CONDICIONES SUBESTEQUIOMÉTRICAS DE REACCIÓN .....	143
4.4. EFECTO DE LA ADICIÓN DE ÓXIDO DE LANTANO SOBRE EL COMPORTAMIENTO DEL CATALIZADOR DE NÍQUEL SOPORTADO SOBRE EL ÓXIDO DE CERIO-CIRCONIO.....	158
4.5. VISIÓN GLOBAL Y CONCLUSIONES .....	168
<b>5. OPTIMIZACIÓN DEL CATALIZADOR DE NÍQUEL SOPORTADO SOBRE ÓXIDO DE CERIO .....</b>	<b>175</b>
5.1. EFECTO DEL CONTENIDO METÁLICO.....	176
5.1.1. Caracterización físico-química.....	177
5.1.2. Comportamiento catalítico.....	191
5.2. EFECTO DE LA ADICIÓN DE ÓXIDO DE LANTANO.....	206

---

## ÍNDICE

---

5.2.1. Caracterización físico-química.....	208
5.2.2. Comportamiento catalítico.....	220
5.3. VISIÓN GLOBAL Y CONCLUSIONES .....	226
<b>6. CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES DE NÍQUEL DERIVADOS DE ESPINELAS SUBESTEQUIOMÉTRICAS.....</b>	<b>233</b>
6.1. PREPARACIÓN DE LAS ESPINELAS SUBESTEQUIOMÉTRICAS ...	235
6.2. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LAS ESPINELAS SUBESTEQUIOMÉTRICAS CALCINADAS.....	237
6.3. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LAS ESPINELAS SUBESTEQUIOMÉTRICAS REDUCIDAS .....	257
6.4. COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN CONDICIONES ESTEQUIOMÉTRICAS DE REACCIÓN.....	264
6.5. COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN CONDICIONES SUBESTEQUIOMÉTRICAS DE REACCIÓN .....	273
6.6. VISIÓN GLOBAL Y CONCLUSIONES .....	283
<b>7. COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN EL REFORMADO CON VAPOR DE AGUA DE METANO .....</b>	<b>293</b>
7.1. EVALUACIÓN DEL MODO DE OPERACIÓN Y ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES.....	295
7.2. INFLUENCIA DE LA RELACIÓN MOLAR H <sub>2</sub> O/C Y ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA.....	305
7.3. VISIÓN GLOBAL Y CONCLUSIONES .....	309

<b>8. RESUMEN Y CONCLUSIONES .....</b>	<b>313</b>
8.1. RESUMEN .....	313
8.2. CONCLUSIONES .....	315
8.3. TRABAJOS FUTUROS .....	318
<b>9. NOMENCLATURA .....</b>	<b>323</b>
<b>10. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>333</b>
<b>ANEXO. PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS DOCTORAL .....</b>	<b>369</b>



# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

---





## 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La industrialización y la expansión económica existente, particularmente en países emergentes como India, Rusia, China o Brasil, conlleva un incremento continuo en la demanda energética mundial [1]. Así, la demanda de energía primaria se situó en 14500 millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep) en 2015 y la Agencia Internacional de la Energía estima que, de acuerdo al escenario geopolítico actual, dicho valor aumentará hasta 18500 Mtep en 2040, lo que se traduce en una tasa de crecimiento próxima al 30% [2]. La Figura 1.1 muestra la contribución de las distintas fuentes primarias en el suministro mundial. La mayor parte de las necesidades energéticas (alrededor del 85%) se satisface con los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural) mientras que los recursos de origen renovable conforman únicamente el 10% de la producción global. De hecho, en la actualidad aproximadamente dos tercios de la electricidad y casi la totalidad del combustible de transporte provienen de recursos fósiles [3].

La superioridad de los hidrocarburos frente a las fuentes renovables (solar, eólica, hidráulica o biomasa) reside, por un lado, en su amplia disponibilidad de reservas y abundantes infraestructuras de almacenamiento, procesado, transporte y distribución, y por otro lado, en su elevado poder calorífico a un costo relativamente bajo. No obstante, el empleo de estos recursos entraña un inconveniente trascendental, relacionado con el hecho de que los combustibles fósiles son los principales responsables de las ingentes emisiones de gases de efecto invernadero (particularmente CO<sub>2</sub>). A modo de ejemplo, el 99% de las 33400 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> emitidas en 2017 tienen este origen [4].

Esta preocupación medioambiental, junto con la implantación de legislaciones restrictivas establecidas por el protocolo de Kioto y el Acuerdo de París, se suma al problema de suministro que en un futuro próximo puede suponer la naturaleza limitada de estos recursos (51, 60 y 200 años para el petróleo, gas natural y carbón, respectivamente [5]). En consecuencia, esta coyuntura hace imprescindible la búsqueda de fuentes alternativas, renovables y medioambientalmente más amigables. El hidrógeno se postula como un vector adecuado para la transición hacia un modelo energético y climático sostenible, pudiendo ser usado directamente como combustible en motores de combustión interna o suministrando energía eléctrica indirectamente a partir de pilas de combustible [6,7]. En apartados sucesivos se discutirán de forma detallada las características de este vector energético tan prometedor, que resulta en la denominada economía del hidrógeno, así como sus diferentes aplicaciones a escala industrial y los métodos de producción actuales y emergentes.

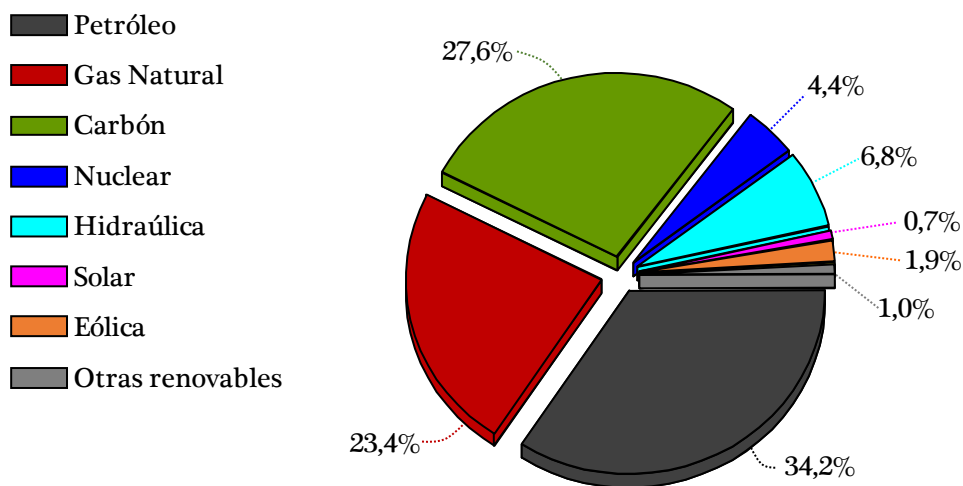


Figura 1.1. Consumo de energía primaria a nivel mundial [8].

## 1.1. EL HIDRÓGENO

### 1.1.1. Economía del hidrógeno

Como se ha indicado previamente, el hidrógeno constituye un vector energético ideal para abastecer de manera sostenible la cada vez más cuantiosa demanda de energía. Por este motivo, en las últimas décadas, el hidrógeno se ha convertido en un foco principal de investigación. Aunque es el compuesto más abundante del universo, no se encuentra de manera aislada en la naturaleza sino combinado con otros elementos, como pueden ser los hidrocarburos, los alcoholes, la biomasa o el agua [9]. Por tanto, no se trata de una energía primaria sino de una vía de energía secundaria que debe ser obtenida a partir de una fuente energética primaria.

El hidrógeno cuenta con unas propiedades físico-químicas atractivas. Entre sus principales ventajas destacan su elevada densidad energética, superior a la de cualquier combustible convencional (metano, gasolina, diésel, metanol o etanol), su versatilidad de almacenamiento (gaseoso, líquido o sólido combinado con metales híbridos), su facilidad de conversión a otras formas energéticas y su nula contribución al calentamiento global, ya que su combustión genera agua como único subproducto [10]. No obstante, es el elemento más liviano de la tabla periódica, lo que dificulta las tareas de manipulación, almacenamiento, transporte y distribución. Estos obstáculos, unidos a las costosas inversiones que supone su indisponibilidad inmediata en la naturaleza, encarece el empleo de este vector energético.

La economía del hidrógeno se basa en un modelo económico energético alternativo al uso de combustibles fósiles, en el cual la energía se obtiene a partir de hidrógeno, tanto para la producción de electricidad como para la producción de calor. En definitiva, el término economía del hidrógeno responde

a una visión de futuro donde este gas, generado de forma limpia y económica, servirá para cubrir las necesidades energéticas de la sociedad. A su vez, este sistema considera el establecimiento de una nueva red energética en la que el usuario final será también productor, participando en lo que se denomina la generación distribuida. En este sentido, la posibilidad de producir hidrógeno en cualquier localización geográfica implicará la creación de un modelo descentralizado, poniendo fin a la actual dependencia mundial de las importaciones de combustibles petrolíferos.

Bajo estas premisas, queda justificada la apuesta decidida de los gobiernos y las empresas por la transición de una economía energética basada en combustibles fósiles a un modelo basado en hidrógeno. Este cambio necesariamente conllevará una labor investigadora activa que solvante las actuales barreras económicas y tecnológicas para la obtención de este combustible de una forma rentable y sostenible.

### **1.1.2. Aplicaciones del hidrógeno: pilas de combustible**

La bibliografía reciente es un reflejo de la versatilidad que ofrece el hidrógeno y contempla las diversas aplicaciones de este vector, abarcando todas las esferas de la actividad del ser humano, ya sea industrial, transporte, doméstico o espacial. En la Figura 1.2. se desglosan los principales destinos del hidrógeno producido, 65 millones de toneladas en 2017 [11].

En la actualidad el hidrógeno se utiliza fundamentalmente en refinerías de petróleo, en la producción de amoníaco y/o fertilizantes, y en menor extensión, en el refinado de metales tales como níquel, tungsteno, molibdeno, cobre, zinc, uranio y plomo, consumiendo conjuntamente el 63% de la producción global [12-14]. Además, también participa en la síntesis de compuestos oxigenados (metanol, etanol y dimetiléter), en procesos de

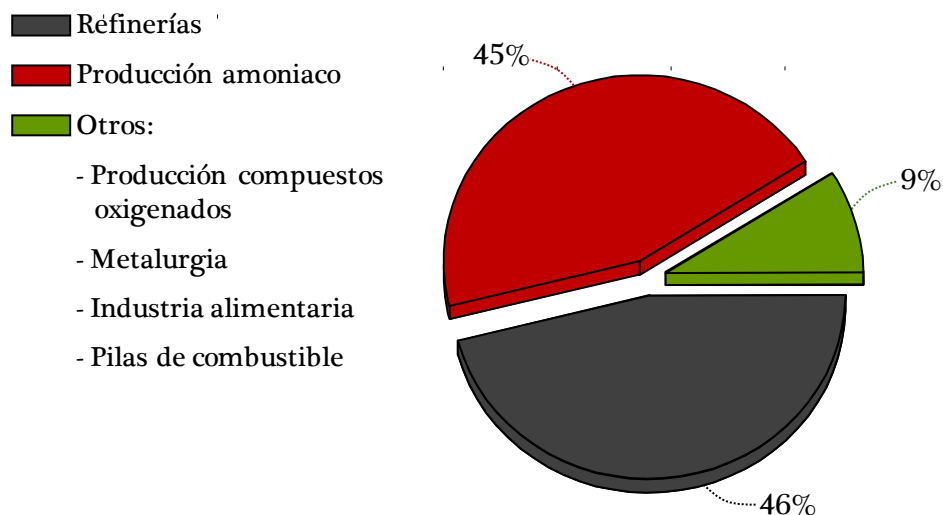


Figura 1.2. Principales sectores de consumo de hidrógeno a nivel mundial [11].

desulfurización de residuos peligrosos, en la industria alimentaria y, más recientemente, en la producción de electricidad a través de pilas de combustible [15]. Estos dispositivos ofrecen eficacias de generación energética superiores a los sistemas convencionales basados en motores y turbinas. Pese a que admiten hidrocarburos ligeros, oxigenados y pesados como alimentación, el hidrógeno es la fuente más frecuente [16-19]. Queda, por tanto, patente que este gas puede sustituir a los combustibles fósiles actuales prácticamente en cualquier aplicación tanto móvil como estacionaria, ofreciendo así beneficios inmediatos ligados a la minimización de la contaminación.

Una pila de combustible, también llamada célula o celda de combustible (FC, *Fuel Cell*), es un dispositivo electroquímico que transforma directamente la energía química en eléctrica. A diferencia de las baterías, admite una alimentación continua de los reactivos y cuenta con electrodos catalíticos

relativamente estables. La Figura 1.3 esquematiza los componentes fundamentales de una pila de combustible. Este sistema consta de dos electrodos: el ánodo, donde se oxida el combustible y el cátodo, donde el oxidante o comburente, generalmente aire, es reducido. El electrolito actúa simultáneamente como aislante eléctrico, conductor protónico y separador de las reacciones que tienen lugar en el ánodo. Debido a lo anterior, los electrones viajan desde el ánodo hasta el cátodo a través del circuito externo, generando de esta forma una corriente eléctrica, mientras que los protones lo hacen a través del electrolito. En el cátodo, los electrones, los protones y el comburente se recombinan, dando lugar a los productos. La reacción es exotérmica y, aunque es espontánea, suele ser muy lenta como para ser operativa sin la presencia de catalizadores. Por este motivo lo más común es que los propios electrodos sean utilizados como catalizadores.

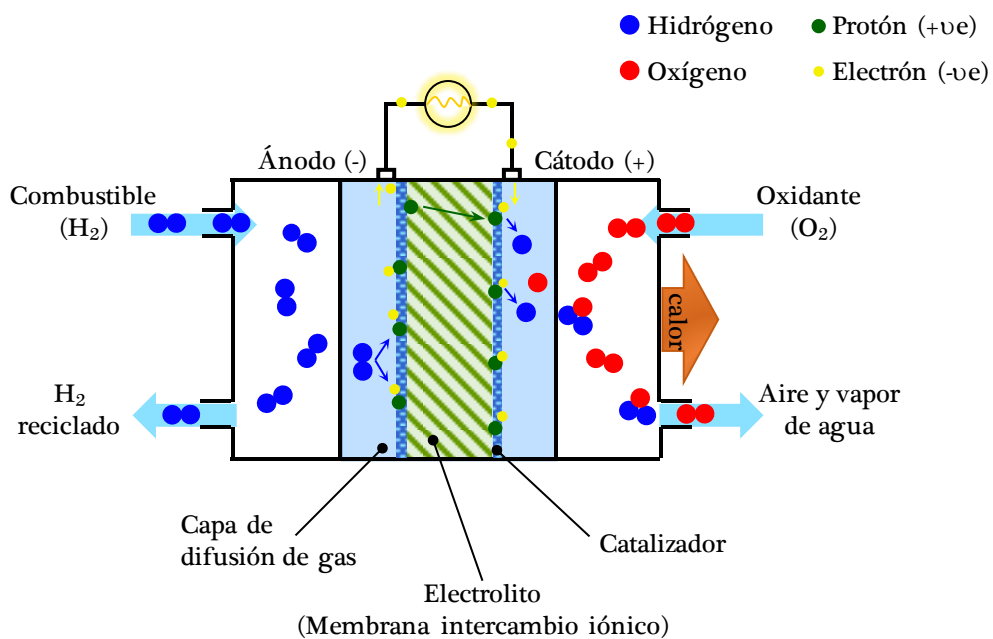


Figura 1.3. Esquema de una pila de combustible PEMFC.

La clasificación de las pilas de combustible puede realizarse atendiendo a varios criterios: el electrolito empleado, las reacciones electroquímicas que ocurren o la temperatura de operación. En la Tabla 1.1 se detallan las principales características de estos dispositivos [20].

Tabla 1.1. Principales características de las pilas de combustible.

Pila de combustible	$T, ^\circ\text{C}$	Electrolito	Carga/ catalizador/ combustible	Eficacia eléctrica, %	Potencia, kW	Aplicaciones
Alcalina (AFC)	70-100	KOH (acuoso)	$\text{H}^+$ Ni $\text{H}_2$	60-70	10-100	Espaciales
Membrana polimérica (PEMFC)	50-100	Membranas poliméricas (sólido)	$\text{H}^+$ Pt $\text{H}_2$	30-50	0,1-500	Transporte, portátiles, residencial
Metanol directo (DMFC)	90-120	Membranas poliméricas (sólido)	$\text{H}^+$ Pt Metanol	20-30	100-1000	Portátiles
Etanol directo (DEFC)	90-120	Membranas poliméricas (sólido)	$\text{H}^+$ Pt Etanol	20-30	100-1000	Portátiles
Ácido fosfórico (PAFC)	150-220	Ácido fosfórico (líquido)	$\text{H}^+$ Pt $\text{H}_2$	40-55	5-10000	Generación eléctrica y automoción
Carbonato fundido (MCFC)	650-700	Carbonato alcalino (líquido)	$\text{CO}^{2-}$ Ni $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CH}_4$	50-60	103-300	Generación eléctrica y cogeneración
Óxido de sólido (SOFC)	800-1000	Circonia con itria (sólido)	$\text{O}^{2-}$ Ni $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CH}_4$	50-60	0,5-100	Generación eléctrica y cogeneración

La pila de combustible alcalina (AFC, *Alcaline Fuel Cell*), que opera en un intervalo de temperatura 70-100 °C, requiere oxígeno puro o aire libre de CO<sub>2</sub> como agente oxidante y por eso, su desarrollo investigador no ha sido favorecido. La pila de membrana polimérica (PEM, *Polymer Electrolyte Membrane* o también denominada PEMFC, *Proton-Exchange Membrane Fuel Cell*), pertenece igualmente a los sistemas de baja temperatura y ha sido elegida por la mayoría de los fabricantes automovilísticos como la fuente de energía para vehículos futuros. Por su parte, la pila de combustible de ácido fosfórico (PAFC, *Phosphoric Acid Fuel Cell*) es la más desarrollada a escala de planta piloto, pero ha sido adelantada recientemente por la celda de combustible PEMFC.

Esta agrupación de pilas de baja temperatura, junto con las de metanol y etanol directo (DMFC y DEFC, *Direct Methanol Fuel Cell* y *Direct Ethanol Fuel Cell*, respectivamente), hace un uso extensivo de catalizadores. Por esa razón, estos sistemas cuentan con el inconveniente de que las impurezas pueden envenenar el catalizador y, por consiguiente, reducir su actividad y eficacia. Sin embargo, las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cell*) y carbonato fundido (MCFC, *Molten Carbonate Fuel Cell*), como operan a temperaturas de 650-1000 °C, son capaces de convertir los hidrocarburos o combustibles derivados de alcoholes mediante combustión interna en el ánodo, lo que da lugar a eficacias más elevadas.

## 1.2. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

En la actualidad existe una amplia gama de procesos para la obtención de hidrógeno, que se encuentran en diferentes etapas de desarrollo. La producción de hidrógeno puede proceder tanto de combustibles fósiles como de recursos de origen renovable. La Figura 1.4 engloba las tecnologías



disponibles para su generación en función de la naturaleza de la materia prima empleada [21].

En el primer grupo se ubican las estrategias convencionales basadas en combustibles fósiles, que conforman la rama más desarrollada e industrialmente consolidada. Como dato clarificador destaca que casi la totalidad de la demanda de hidrógeno está cubierta por estos recursos, concretamente, el 48% de hidrógeno se genera a partir de gas natural, el 30% a partir de hidrocarburos pesados y nafta y el 18% a partir de carbón [22]. La extracción del hidrógeno a partir de estos combustibles puede llevarse a cabo mediante pirólisis, gasificación, craqueo o reformado, siendo esta última la vía

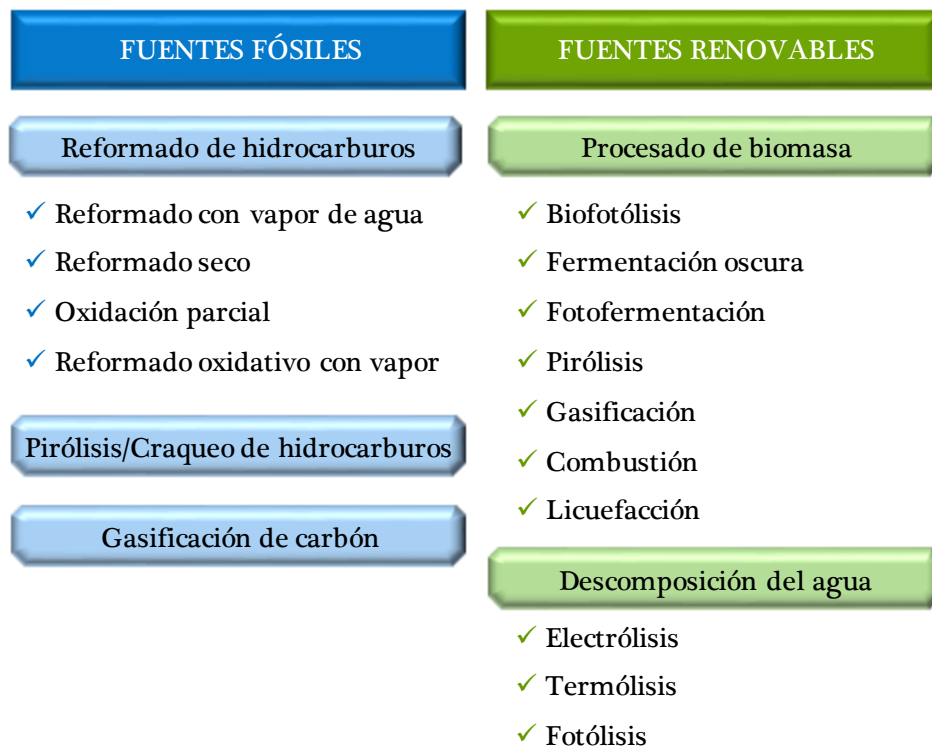


Figura 1.4. Métodos de producción de hidrógeno [21].

más extendida. Para el proceso de reformado, además de alimentar el propio hidrocarburo, es necesario utilizar un reactivo oxidante como puede ser vapor de agua en el proceso conocido como reformado con vapor de agua, dióxido de carbono en el reformado seco, oxígeno en el método de oxidación parcial o una mezcla de vapor de agua y oxígeno en el proceso combinado denominado reformado oxidativo con vapor de agua.

El segundo bloque de tecnologías para la obtención de hidrógeno está constituido por un conjunto de alternativas más recientes y basadas en el uso de recursos renovables. En particular, en la Figura 1.4 se muestran las posibles vías para la obtención de hidrógeno a partir de la biomasa y el agua. El procesado de la biomasa agrupa tanto procesos biológicos (biofotólisis, fermentación oscura y fotofermentación) como procesos termoquímicos (pirólisis, gasificación, combustión y licuefacción) mientras que para la extracción del hidrógeno del agua se plantean diferentes estrategias de descomposición (electrólisis, termólisis y fotólisis). Entre las tecnologías renovables mencionadas, la ruptura del agua mediante electrólisis (donde la electricidad haya sido obtenida empleando energía eólica, fotovoltaica, hidráulica o solar) es la única disponible comercialmente. No obstante, en la actualidad ambas materias primas representan una fuente minoritaria que complementa a los combustibles fósiles con una producción de hidrógeno del 3,9% en el caso del agua y 0,1% en el caso de la biomasa [23].

La Tabla 1.2 reúne, junto con la eficacia energética, las principales ventajas y desventajas de cada una de las estrategias descritas. De esta comparación global se desprende claramente que, pese al inconveniente de la menor sostenibilidad de los procesos que utilizan combustibles fósiles, éstos proporcionan una eficacia significativamente superior (60-85%) que la alcanzada mediante la mayoría de tecnologías renovables. Además, su ya

Tabla 1.2. Comparación entre los diferentes procesos de obtención de hidrógeno.

Proceso	Eficacia, %	Características
Reformado con vapor de agua	74-85	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Tecnología implantada</li> <li>✓ Tecnología económica</li> </ul>
Oxidación parcial	60-75	<ul style="list-style-type: none"> <li>× CO<sub>2</sub> como subproducto</li> </ul>
Reformado oxidativo con vapor	60-75	<ul style="list-style-type: none"> <li>× Dependencia de combustibles fósiles</li> </ul>
Reformado seco	35-50	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Valorización de CO<sub>2</sub></li> <li>× Medio plazo</li> <li>× Elevada demanda energética</li> <li>× Deposición masiva de coque</li> <li>× Dependencia de combustibles fósiles</li> </ul>
Pirólisis de hidrocarburos	35-50	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Tecnología implantada</li> <li>✓ Libre de emisiones</li> <li>× C como subproducto</li> <li>× Dependencia de combustibles fósiles</li> </ul>
Pirólisis y gasificación de biomasa	35-50	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Balance neutro de CO<sub>2</sub></li> <li>✓ Materia prima abundante y económica</li> <li>× Largo plazo</li> <li>× Formación de alquitrán</li> <li>× Disponibilidad estacional e impurezas de la materias prima</li> </ul>
Biofotólisis	10	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Valorización de CO<sub>2</sub></li> <li>✓ O<sub>2</sub> como único subproducto</li> <li>× Largo plazo</li> <li>× Requiere luz solar y ausencia de O<sub>2</sub></li> <li>× Bajo rendimiento a H<sub>2</sub></li> <li>× Reactores voluminosos</li> </ul>
Fermentación oscura	60-80	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Tecnología simple</li> <li>✓ Balance neutro de CO<sub>2</sub></li> <li>× Largo plazo</li> <li>× Extracción de ácidos grasos</li> <li>× Cinética lenta</li> <li>× Reactores voluminosos</li> </ul>

CAPÍTULO 1

Tabla 1.2. Comparación entre los diferentes procesos de obtención de hidrógeno (cont.).

Proceso	Eficacia, %	Características
Fotofermentación	0,1	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Balance neutro de CO<sub>2</sub></li> <li>✓ Posibilidad de utilizar diferentes residuos orgánicos y aguas residuales</li> <li>× Largo plazo</li> <li>× Requiere luz solar y ausencia de O<sub>2</sub></li> <li>× Bajo rendimiento a H<sub>2</sub></li> <li>× Reactores voluminosos</li> </ul>
Electrólisis	40-60	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Tecnología implantada</li> <li>✓ No contamina empleando fuentes renovables</li> <li>✓ Materia prima abundante</li> <li>✓ O<sub>2</sub> como único subproducto</li> <li>× Baja eficiencia global</li> <li>× Elevado coste de capital</li> </ul>
Termólisis	20-45	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Limpio y renovable</li> <li>✓ Materia prima abundante</li> <li>✓ O<sub>2</sub> como único subproducto</li> <li>× Largo plazo</li> <li>× Productos tóxicos y corrosivos</li> <li>× Elevado coste de capital</li> </ul>
Fotólisis	0,06	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Libre de emisiones</li> <li>✓ Materia prima abundante</li> <li>✓ O<sub>2</sub> como único subproducto</li> <li>× Largo plazo</li> <li>× Requiere luz solar</li> <li>× Baja eficiencia de conversión</li> <li>× Material fotocatalítico no efectivo</li> </ul>

existente infraestructura de abastecimiento y distribución y consolidada implantación industrial, les confiere una ventaja económica adicional con respecto a las estrategias renovables. En términos de coste, el precio del hidrógeno es 6 €/GJ para el reformado con vapor de agua y la oxidación parcial, 9-12 €/GJ para la gasificación de biomasa, 8-14 €/GJ para la pirólisis de biomasa y 16-31 €/GJ para la electrólisis, valor que depende del origen de la energía primaria [24]. Por tanto, es evidente que para que la obtención innovadora de hidrógeno a partir de recursos renovables resulte competitiva e industrialmente aplicable, deben abordar varios desafíos: asequibilidad y acondicionamiento de las materias primas, diseño y optimización del proceso e incremento de las eficacias energéticas [25,26].

Sobre la base de estas consideraciones, el reformado de hidrocarburos sigue siendo a corto-medio plazo la alternativa más conveniente para facilitar la transición hacia el hidrógeno “limpio” [27]. Las necesidades de hidrógeno hasta el momento en que su producción sostenible sea viable, pueden ser cubiertas con el aprovechamiento de las reservas existentes de gas natural (> 90% metano, hidrocarburo con la relación H/C más alta). Recientemente dichas reservas, en forma de gas de esquisto, metano en mantos carboníferos y gas en yacimientos de baja permeabilidad, han sido certificadas en 187 billones de metros cúbicos [8]. Una ventaja adicional de esta materia prima es el reparto geográfico más homogéneo de las reservas.

El proceso global de obtención de corrientes de hidrógeno de elevada pureza requiere etapas adicionales al proceso principal de reformado de metano (Figura 1.5). En primer lugar, si la alimentación contiene compuestos sulfurados como impurezas, el reformado va precedido de una etapa de acondicionamiento que evita el envenenamiento del catalizador. Tras el reformado, la corriente gaseosa se alimenta a un reactor donde el CO reacciona

con vapor de agua para producir hidrógeno adicional mediante la reacción de desplazamiento de agua o *water gas shift*. Finalmente, con objeto de purificar el hidrógeno producido, la mezcla de gas puede someterse a distintos procesos químicos o físicos para eliminar el  $\text{CO}_2$  y las trazas de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}$ . Estos procesos son la oxidación selectiva de  $\text{CO}$ , la metanación de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  y la adsorción con oscilación de presión (PSA, *Pressure Swing Adsorption*). En lo referente a las indeseadas emisiones de  $\text{CO}_2$ , éstas pueden reducirse considerablemente mediante sistemas de captura y almacenamiento (CCS, *Carbon Capture and Storage*).

Como ya se ha comentado con anterioridad, en función del reactivo utilizado para reformar el metano se distinguen principalmente las siguientes estrategias catalíticas: reformado con vapor de agua de metano (SRM, *Steam Reforming of Methane*), reformado seco de metano (DRM, *Dry Reforming of Methane*) y oxidación parcial de metano (POM, *Partial Oxidation of Methane*). Todas ellas se basan en la oxidación del hidrocarburo para producir gas de síntesis rico en hidrógeno [28]. En los siguientes apartados, se describirán brevemente cada uno de los procesos.

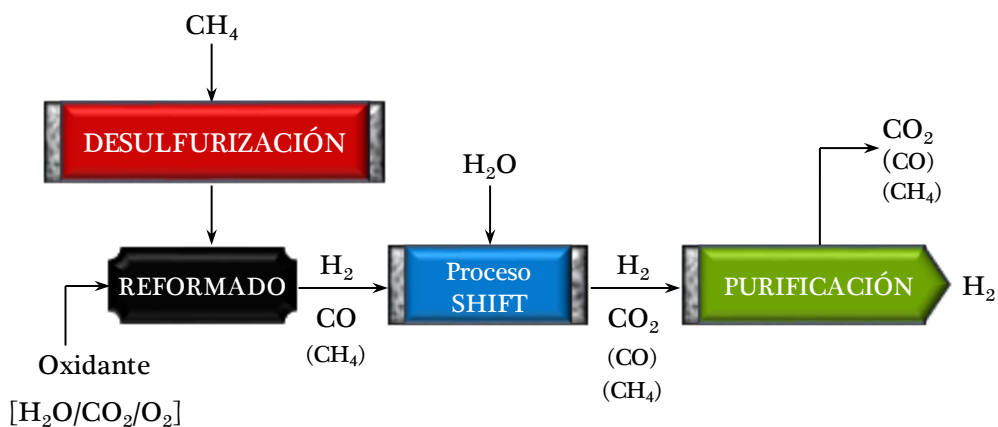


Figura 1.5. Diagrama de flujo de un proceso convencional de obtención de hidrógeno.

### 1.2.1. Reformado con vapor de agua de metano

El reformado con vapor de agua de metano (proceso SRM) ha sido durante décadas la tecnología más utilizada y económica a nivel industrial para la obtención de hidrógeno y, hoy en día es responsable de aproximadamente el 50% de la producción global [29]. Esta tecnología proporciona una elevada relación molar H<sub>2</sub>/CO (H<sub>2</sub>/CO=3).

En este proceso se ven involucradas fundamentalmente dos reacciones: la conversión del hidrocarburo con el vapor de agua (Reacción 1.1) y la reacción de desplazamiento de agua o *water gas shift* (Reacción 1.2).



La reacción de reformado (Reacción 1.1) es altamente endotérmica y por consiguiente, está favorecida a elevadas temperaturas (700-1000 °C), bajas presiones y un cierto exceso de vapor de agua. Este último parámetro es precisamente un factor clave para asegurar una elevada conversión de la alimentación. En los procesos comerciales es habitual trabajar con relaciones vapor de agua/metano superiores a 2,5, a fin de obtener elevados rendimientos a H<sub>2</sub> y prevenir una posible desactivación del catalizador por deposición de residuos carbonosos [30,31]. Por otro lado, debe señalarse que, de acuerdo a la Reacción 1.2, de forma general y no exclusivamente mediante este reformado, se puede obtener hidrógeno adicional.

El reformado con vapor de agua genera corrientes con un alto contenido en hidrógeno pero es una estrategia que requiere un notable aporte calorífico externo motivado por su endotermicidad. De hecho, este requerimiento

energético representa aproximadamente el 22% del poder calorífico del combustible a reformar. A esto se le debe sumar el gasto energético necesario para la vaporización del agua.

### 1.2.2. Reformado seco de metano

El reformado seco de metano (proceso DRM) ha recibido una atención considerable en los últimos años. Consiste en la conversión de metano y dióxido de carbono, identificados como los gases de efecto invernadero más abundantes, en gas de síntesis, con una relación molar  $H_2/CO=1$  [32]. Como resultado, esta tecnología tiene el potencial de mitigar los desafíos ambientales del calentamiento global, valorizar el dióxido de carbono y transformar biogás en gas de síntesis. Asimismo, la menor relación molar  $H_2/CO$  producida en el gas de síntesis es también adecuada para la producción de hidrocarburos a través de la síntesis de Fischer-Tropsch [33] y para la síntesis de compuestos químicos oxigenados [34]. El proceso de reformado seco está gobernado por la Reacción 1.3.



Al ser una reacción extremadamente endotérmica, se requieren altas temperaturas de operación, generalmente en el rango de 650-1000 °C, para lograr niveles de conversión aceptables. La reacción está favorecida a bajas presiones. Igualmente, una relación molar  $CO_2/CH_4$  superior a la exigencia estequiométrica también conduce a altos rendimientos de gas de síntesis [35].

A pesar de su notable interés ambiental, el reformado seco de metano no se considera todavía un proceso industrialmente maduro. La elevada endotermicidad de la reacción y la formación masiva de depósitos carbonosos son sus principales limitaciones operacionales. Además, su lenta cinética de



reacción y el requerimiento de CO<sub>2</sub> puro, hacen que el proceso DRM sea una tecnología que aún necesite desarrollos adicionales [36].

### 1.2.3. Oxidación parcial de metano

La oxidación parcial de metano (proceso POM) es, después del reformado con vapor de agua, la tecnología industrial más común para la obtención de hidrógeno. Esta ruta catalítica, llevada a cabo a temperaturas relativamente altas, se basa en la conversión de metano a gas de síntesis (H<sub>2</sub>/CO=2) en presencia de una cantidad limitada de oxígeno, descrita mediante una reacción global ligeramente exotérmica (Reacción 1.4).



El proceso de oxidación parcial está integrado por numerosas reacciones que transcurren de manera simultánea. Esto da lugar a un mecanismo de reacción complejo, que puede verse afectado por diversos factores como la naturaleza del catalizador y las condiciones de reacción (relación oxígeno/metano, temperatura o velocidad espacial). Debe indicarse que este proceso puede llevarse a cabo también en presencia de vapor de agua, es decir, un reformado que combina las tecnologías POM y SRM. Esta alternativa se conoce como reformado oxidativo con vapor de agua de metano (OSRM).

La oxidación parcial de metano es adecuada para sistemas compactos o aplicaciones móviles acopladas a pilas de combustible SOFC debido a que operan bajo condiciones similares, además de poder utilizar la infraestructura ya existente de combustibles logísticos. La oxidación parcial permite igualmente ser combinada con un tren de operaciones de purificación, de forma que la corriente de producto también puede alimentarse a las pilas PEMFC.

Frente al convencional reformado con vapor de agua esta tecnología presenta numerosas ventajas. Su carácter ligeramente exotérmico implica un menor aporte energético y coste de capital. La unidad de reacción es más simple, con materiales de construcción de menores especificaciones, y además no necesita ningún evaporador externo. A temperaturas moderadas presenta una cinética de reacción rápida, por lo que puede operar con bajos tiempos de contacto permitiendo utilizar reactores pequeños. Además, se obtiene un gas de síntesis con una relación molar  $H_2/CO=2$  adecuada para la producción de metanol y combustibles sintéticos [37]. Este conjunto de beneficios compensa la desventaja del coste que supone el requerimiento de oxígeno puro, y sitúa a esta estrategia como una alternativa viable para la obtención de hidrógeno a corto-medio plazo. El principal desafío que presenta se centra en el diseño de un catalizador que balancee actividad, durabilidad y coste de forma óptima. Los apartados posteriores analizan pormenorizadamente el estado del arte actual e indican las rutas de síntesis más prometedoras de catalizadores para esta aplicación.

### **1.2.4. Catalizadores para la oxidación parcial de metano**

Los catalizadores de oxidación parcial de metano se dividen en dos grandes grupos [38,39]. El primero está constituido por los catalizadores de metales nobles como rodio, platino, paladio, iridio y rutenio [40-42]. Globalmente son sistemas soportados con una elevada actividad intrínseca, caracterizados por contenidos metálicos inferiores al 2% en peso. Los catalizadores de rodio son los que ofrecen las mejores prestaciones con una formación de coque reducida, lo que les confiere una notable estabilidad durante periodos de operación prolongados [43,44]. Sin embargo, su elevado coste limita su aplicación industrial y justifica la búsqueda de catalizadores alternativos con un coste más razonable, conformados generalmente por

metales de transición. Entre ellos, destacan claramente los catalizadores de níquel, con cargas metálicas comprendidas entre 5-20% en peso, debido a su compromiso óptimo entre rendimiento y coste [45]. Otros catalizadores pertenecientes a este grupo, como los catalizadores de cobalto, también presentan resultados interesantes pero normalmente inferiores a los mostrados por el níquel [46].

El diseño de catalizadores de níquel tiene como objetivos primordiales la generación de centros metálicos de alta actividad y estabilidad y la minimización de la deposición de residuos carbonosos. Estos dos logros están enfocados a resolver los principales inconvenientes de este tipo de sistemas, ya que presentan una elevada susceptibilidad a, por una parte, la sinterización y/u oxidación de la fase activa [47] y, por otra parte, a la formación de coque como consecuencia de la descomposición del metano o la reacción de Boudouard [48,49]. La revisión de la bibliografía que aborda el empleo de catalizadores soportados de níquel en procesos de conversión de metano a gas de síntesis, principalmente mediante oxidación parcial, permite organizar las soluciones propuestas en dos categorías principales.

El primer conjunto de aproximaciones de diseño está relacionado con la formulación catalítica. Así, a la fase activa de níquel soportada se le incorporan diferentes aditivos o promotores con el objeto de generar nuevos centros activos específicos de naturaleza ácido/base, redox o bimetálica. Evidentemente, el análisis del efecto del método de preparación de los catalizadores, normalmente consistente en rutas de impregnación, precipitación y sol-gel [50-52], y la selección del soporte adecuado ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  o  $\text{SiO}_2$ ) [53-55] son aspectos cruciales que han sido profusamente estudiados. Dentro de los promotores de carácter básico investigados resaltan fundamentalmente  $\text{MgO}$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$  [56-58]. Las funciones desempeñadas por estos óxidos están relacionadas

con la estabilización de los centros activos de níquel y el control de la generación de depósitos carbonosos.

Una estrategia alternativa para limitar el efecto negativo del coque sobre el rendimiento y estabilidad de los catalizadores de níquel es la utilización de soportes o promotores con una elevada reducibilidad y, por tanto, una notable capacidad para almacenar/liberar especies activas de oxígeno. Aunque existen estudios relacionados con el empleo de óxidos de itrio, molibdeno, manganeso y estaño [59,60], los materiales redox más utilizados son, sin duda, los derivados del óxido de cerio, tanto en su forma pura o dopado estructuralmente con circonio ( $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ) [61-63]. En general, la liberación de especies de oxígeno implica la reducción de los cationes  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$ , mientras que la oxidación de  $\text{Ce}^{3+}$  a  $\text{Ce}^{4+}$  conlleva la recuperación de oxígeno. Esta interconversión es rápida debido al bajo potencial redox entre ambos estados de oxidación. Las propiedades de  $\text{CeO}_2$  pueden ser a su vez optimizadas de manera sustancial con la inserción de cationes  $\text{Zr}^{4+}$  en la red cristalina, dando lugar a óxidos mixtos mejorados en términos de estructura y movilidad de especies de oxígeno. Como resultado, estos materiales son atractivos para numerosas aplicaciones dirigidas a la depuración de efluentes gaseosos en fuentes móviles (gases de escape de motores de gasolina y diésel), combustión de compuestos orgánicos volátiles y oxidación preferencial de CO en corrientes netamente reductoras, entre otras [64].

La utilización de catalizadores de naturaleza bimetálica representa también una solución contrastada para incrementar la actividad del níquel y/o minimizar la desactivación por coque. La función del segundo metal reside básicamente en facilitar la formación de partículas de tamaño controlado o aleaciones metálicas con una actividad intrínseca superior, que de forma simultánea desfavorecen la deposición de coque. Los ejemplos más frecuentes

son la utilización de cobalto [65], cobre [66], platino [67], paladio [68], rodio [69] u oro [70].

El segundo grupo de estrategias de diseño de los sistemas de níquel está centrado en el control de la estructura y topología del catalizador, orientado a un ensamblaje adecuado de los centros activos que permita preservar un tamaño de partícula reducido, incrementar la dispersión metálica y ajustar las interacciones metal-soporte. La totalidad de los catalizadores referenciados anteriormente utilizan NiO como fase precursora y se caracterizan, tras la pertinente etapa de reducción, por una relativamente baja interacción con el soporte y un tamaño de partícula considerable. Ambos fenómenos indeseados incrementan la tendencia del metal a ser oxidado nuevamente a NiO y/o sinterizar, con el consiguiente impacto negativo sobre el rendimiento del catalizador.

Sobre la base de estas consideraciones, la propuesta alternativa consiste en integrar los cationes de níquel dentro de la estructura de un óxido cristalino, con la finalidad de lograr catalizadores altamente dispersos y con una interacción metal-soporte de fortaleza superior tras la conversión parcial/total del precursor sintetizado mediante un tratamiento reductor. Este nuevo abanico de materiales está compuesto esencialmente por perovskitas, hidrotalcitas o espinelas.

Las perovskitas son óxidos mixtos con una estequiometría general  $ABO_3$ . La mayoría poseen un metal lantánido o alcalinotérreo en la posición A mientras que el metal activo se ubica en la posición B. En algunas ocasiones los centros A y B pueden estar parcialmente sustituidos. Las principales aplicaciones de estos materiales están dirigidas a la catálisis medioambiental como la descomposición de NO y  $N_2O$  y la oxidación de CO,  $CH_4$  y compuestos

orgánicos [71]. En el ámbito del reformado de hidrocarburos, la perovskita más estudiada es  $\text{LaNiO}_3$ , que es el precursor del catalizador  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$  [72,73]. Este sistema catalítico combina de forma adecuada las propiedades del metal y la basicidad del soporte.

Las hidrotalcitas o hidróxidos dobles laminares pueden describirse como  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y están estructuradas en capas Mg-Al-OH con los aniones de carbonato y las moléculas de agua ocupando el espacio interlaminar [74]. Estos materiales presentan elevadas superficies específicas y propiedades básicas. Los cationes de la hidrotalcita  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ , junto con el anión interlaminar, pueden ser sustituidos por otros elementos. Particularmente el catión  $\text{Mg}^{2+}$  puede ser sustituido por  $\text{Ni}^{2+}$ , resultando en precursores de interés para aplicaciones de reformado y que, en forma reducida, pueden representarse como catalizadores Ni/Mg-Al [75].

El tercer grupo de precursores cristalinos está conformado por las espinelas. Seguidamente se realizará un especial énfasis en la definición, características y potencial de este tipo de materiales para la conversión de metano a hidrógeno.

El aluminato de níquel pertenece a la familia de las espinelas. Estos materiales son óxidos de fórmula ideal  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , donde A es un catión divalente y B es un catión trivalente. Los cationes divalentes más comunes son  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , mientras que los cationes trivalentes más habituales son  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{3+}$ . En algunas ocasiones, estos cationes pueden corresponder al mismo elemento, como es el caso de los sistemas  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . A nivel estructural, se trata de compuestos constituidos por una serie de aniones de oxígeno situados en los vértices de una subred cúbica centrada en las caras (FCC, *Face-Centered Cubic*) y pertenecientes al grupo espacial

*Fd3m*. De este modo, la celda unidad de la estructura cristalina consta de 96 posiciones reticulares y 56 iones (8 de  $A^{2+}$ , 16 de  $B^{3+}$  y 32 de  $O^{2-}$ ) [76]. La Figura 1.6 ilustra el empaquetamiento cúbico descrito, donde los tetraedros  $AO_4$  se muestran en color azul, los octaedros  $BO_6$  en color gris y los aniones de oxígeno se representan como esferas rojas.

En cada celda unidad existe el mismo número de sitios octaédricos como de aniones de oxígeno, es decir, 32 y dos veces la cantidad de sitios tetraédricos, esto es, 64. Los cationes de  $A^{2+}$  y de  $B^{3+}$  se insertan en la red cristalina llenando la mitad de las posiciones octaédricas disponibles y una octava parte de las posiciones tetraédricas disponibles. Esto significa que existen 8 sitios tetraédricos y 16 sitios octaédricos ocupados en una celda unidad.

En principio, hay dos tipos de disposiciones en las espinelas [77]. Así, si los 8 cationes  $A^{2+}$  se sitúan en los intersticios tetraédricos disponibles en la celda unidad y los 16 cationes  $B^{3+}$  se ubican en los huecos octaédricos permitidos, esta estructura recibe la denominación de espinela normal,  $(A)[B_2]O_4$  [78]. En la formulación química los paréntesis indican centros tetraédricos y los corchetes

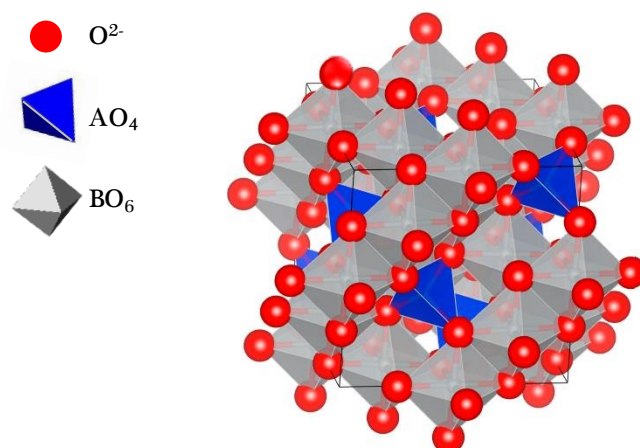


Figura 1.6. Estructura de la espinela de aluminato de níquel [79].

denotan los centros octaédricos. Algunos ejemplos de espinelas con esta configuración son  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  o  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . En la segunda disposición, los 8 cationes  $\text{A}^{2+}$  se sitúan ocupando la mitad de los huecos octaédricos permitidos y la otra mitad es ocupada por 8 cationes  $\text{B}^{3+}$ . El resto de los cationes  $\text{B}^{3+}$  se sitúa en los intersticios tetraédricos de la celda unidad. A esta estructura se le conoce como espinela inversa,  $(\text{B})[\text{AB}]\text{O}_4$ , configuración típica de numerosas ferritas como  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  o  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

Sin embargo, en realidad las espinelas rara vez poseen la estructura exacta de una espinela normal o de una espinela inversa. Para describir estas estructuras intermedias denominadas mixtas, complejas o, más frecuentemente, parcialmente inversas, se utiliza el denominado factor de inversión ( $x$ ), que indica la fracción de huecos tetraédricos ocupados por los cationes  $\text{B}^{3+}$ . En este caso, el sistema está descrito de acuerdo a la formulación general  $(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)[\text{A}_x\text{B}_{2-x}]\text{O}_4$ , donde el valor del factor de inversión está comprendido entre cero (espinela normal) y la unidad (espinela inversa). Valores intermedios de este parámetro están relacionados con una estructura parcialmente inversa. Esta es la situación de ciertas espinelas como  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [80],  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [81] y  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  [82]. El grado de extensión de la inversión está fuertemente condicionado por la temperatura de calcinación [83,84]. En el caso concreto de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , la inversión de la estructura puede entenderse fácilmente debido a la mayor afinidad de los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  por los centros octaédricos, representada por su alta energía de preferencia ( $86 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), en comparación los cationes  $\text{Al}^{3+}$  ( $44 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), lo que fuerza a que estos últimos adopten una coordinación tetraédrica [85].

De forma general, los aluminatos presentan una elevada estabilidad térmica, un comportamiento ferromagnético notable, una alta resistencia mecánica y una baja acidez superficial [86,87]. Centrando la atención en las



aplicaciones de estos sólidos, y en particular del aluminato de níquel,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , destacan su uso como aditivo en materiales cerámicos [88], pigmento [89], material magnético [87], sensor de gases [90], ánodo para pilas de combustible [91] y catalizador. El conjunto de procesos catalíticos en los que la espinela de níquel ha mostrado resultados prometedores es variado, incluyendo reacciones de hidrogenación [92,93], deshidrogenación [94], craqueo [95], oxidación [96], acoplamiento oxidativo [97], acetilación [98] y reformado [99-101]. En esta última aplicación, la espinela realmente actúa como un precursor catalítico. Una vez reducida, se obtiene un catalizador  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  constituido por nanopartículas de níquel soportadas sobre óxido de aluminio (alúmina).

### **1.3. OBJETIVO Y ESTRUCTURA DE LA TESIS**

El hidrógeno constituye la base de la satisfacción futura de la creciente demanda energética mundial, ya que cumple los requerimientos para proporcionar un suministro de energía renovable y libre de emisiones de  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, el tránsito hasta este escenario ideal todavía exigirá, al menos a corto-medio plazo, el empleo de combustibles fósiles como complemento a la biomasa o el agua para la producción de hidrógeno demandada por la tecnología de las pilas de combustible. En particular, el gas natural (compuesto mayoritariamente por metano) se presenta como un recurso de renovado interés dada su abundancia y disponibilidad para garantizar un suministro energético seguro. Dentro de las diferentes posibilidades para convertir el metano a hidrógeno (gas de síntesis), la oxidación parcial representa una opción ventajosa frente al tradicional reformado con vapor de agua por su menor consumo energético y complejidad operacional.

Los catalizadores de níquel soportados están reconocidos como los sistemas de mayor atractivo debido a su adecuado compromiso entre

rendimiento y coste en comparación con los catalizadores basados en metales nobles. Para esta aplicación el diseño de estos materiales debe proporcionar idealmente sistemas con elevadas superficies metálicas y térmicamente estables, dado que frecuentemente se necesitarán temperaturas altas cuando se opere con elevadas velocidades espaciales y/o se procesen hidrocarburos de baja reactividad. Adicionalmente, los catalizadores desarrollados deben presentar una notable estabilidad química, mostrando una resistencia considerable a fenómenos de sinterización, pérdida de fase activa por oxidación y/o formación de coque.

En este trabajo se define como objetivo global la producción de corrientes ricas en hidrógeno mediante la conversión de metano a gas de síntesis sobre catalizadores de níquel novedosos que emplean aluminato de níquel como fase metálica precursora. El interés se ha dirigido, por un lado, a sistemas preparados a partir de la espinela de níquel estequiométrica soportada sobre óxidos reducibles de cerio, puro y modificado con circonio y/o lantano, y por otro lado, a sistemas derivados de espinelas subestequiométricas máxicas. Este estudio se ha llevado principalmente a cabo sobre el proceso de oxidación parcial, aunque en la parte final de la Tesis Doctoral se ha examinado la versatilidad de los catalizadores más prometedores para el proceso de reformado con vapor de agua. Este objetivo general puede dividirse en diversos hitos parciales planteados en los sucesivos capítulos que componen la presente memoria.

Previamente, en el Capítulo 1 se han establecido los antecedentes que justifican la investigación propuesta. De este modo, se ha realizado un especial hincapié en el papel jugado por el hidrógeno como vector energético para satisfacer las demandas futuras a nivel mundial así como en las distintas tecnologías existentes para su extracción de materias primas fósiles y

renovables. Centrando su producción a partir de gas natural y su empleo como alimentación para las pilas de combustible, se han descrito los principales procesos catalíticos de reformado. En este último punto, se han revisado las principales estrategias de diseño de los catalizadores de níquel para la oxidación parcial de metano.

En el Capítulo 2 se describen las diferentes técnicas analíticas aplicadas para la caracterización de los soportes, los precursores catalíticos, tanto másicos como soportados, los catalizadores resultantes tras su adecuada activación y las muestras catalíticas usadas. Igualmente, se detalla el equipo de reacción utilizado para la realización de los ensayos catalíticos, así como el sistema experimental empleado para el análisis de los productos de reacción. Por último, se especifican los diferentes protocolos de reacción seleccionados.

En el Capítulo 3, junto con la descripción de la metodología de síntesis de los catalizadores soportados sobre óxidos de cerio, se analizan los resultados de la caracterización de las propiedades físico-químicas de los precursores catalíticos calcinados basados en  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{NiO}$  así como de los catalizadores reducidos. El conjunto de técnicas empleado incluye adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , ICP-AES, WDXRF, XRD, UV-vis-NIR DRS,  $\text{H}_2$ -TPR, XPS, TEM y quimisorción de  $\text{CO}_2$ .

En el Capítulo 4 se muestran los resultados de la evaluación del comportamiento de los catalizadores sintetizados en la oxidación parcial de metano, llevada a cabo bajo diferentes condiciones de temperatura, relación molar O/C de la alimentación, velocidad espacial y tiempo de reacción. Asimismo, se identifican las propiedades catalíticas clave que rigen el rendimiento observado.

En el Capítulo 5, demostrada la superioridad de los catalizadores derivados de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , se profundiza en la mejora del diseño de este tipo de catalizadores soportados sobre óxido de cerio puro, abordando la optimización de la carga metálica de níquel y el efecto de la adición de óxido de lantano como promotor.

En el Capítulo 6 se presenta el estudio sobre la aplicabilidad de una familia de catalizadores no soportados, alternativos a los propuestos en capítulos anteriores, procedentes de espinelas de aluminato de níquel con una relación Ni/Al subestequiométrica. En la parte final se comparan los resultados globales de los catalizadores investigados.

En el Capítulo 7 se aborda el análisis del comportamiento de algunas de las formulaciones catalíticas desarrolladas en el reformado con vapor de agua de metano. En conjunción con los resultados previamente descritos, se definen los catalizadores más adecuados para la conversión de metano a gas de síntesis.

En el Capítulo 8 se presenta el resumen del trabajo de investigación, así como las principales conclusiones que pueden extraerse del mismo. En función de los resultados alcanzados, también se proponen posibles actuaciones futuras para la continuación de la línea de investigación.

Finalmente, en los Capítulos 9 y 10 se indican la nomenclatura y bibliografía utilizadas a lo largo de la memoria, respectivamente. El Anexo I enumera las publicaciones derivadas de la Tesis Doctoral.

## **Capítulo 2**

### **MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS**

---



## 2. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS

En este capítulo se definen los aspectos concernientes a la metodología experimental, es decir, los materiales, métodos y equipos que se han utilizado durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral. Por una parte, se especifican los reactivos utilizados para la preparación de los catalizadores basados en aluminato de níquel, tanto soportados como máscicos, y los sintetizados a partir de óxido de níquel. Seguidamente, se resumen los fundamentos teóricos, los protocolos experimentales de análisis y la descripción de los equipos de cada una de las técnicas empleadas para la caracterización de los catalizadores diseñados. Por último, se detallan las características de la unidad de reacción y las condiciones de operación en las que se han llevado a cabo los ensayos catalíticos, así como las especificaciones del sistema de análisis utilizado para el seguimiento de la corriente de salida del reactor.

### 2.1. SOPORTES Y REACTIVOS

Se han utilizado como soportes dos óxidos de naturaleza reducible, consistentes en un óxido de cerio puro ( $\text{CeO}_2$ ) suministrado por *Rhodia* y un óxido mixto de cerio-circonio con una relación molar Ce/Zr de 0,13 ( $\text{Ce}_{0,13}\text{Zr}_{0,87}\text{O}_2$ , denominado CZ), proporcionado por la casa comercial *Mel Chemicals* (XZO 1580/01). También se ha dispuesto como soporte de una versión del óxido mixto modificado con  $\text{La}_2\text{O}_3$  (5% en peso), que igualmente ha sido provisto por la misma casa comercial (XZO 892/02). Estos soportes han sido estabilizados térmicamente mediante una calcinación en aire a 850 °C durante 8 horas en un horno de mufla.

Por otro lado, se han elegido acetato de níquel,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , y nitrato de aluminio,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , como sales precursoras de níquel y

aluminio, respectivamente. El acetato de níquel ha sido suministrado por la casa *Sigma-Aldrich* con una pureza de 99,998% mientras que el nitrato de aluminio ha sido proporcionado por *Fluka* con una pureza superior al 98%. Como sal precursora de lantano se ha optado por nitrato de lantano ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), facilitado por *Fluka*, cuya pureza es superior al 99%.

Con respecto al agente precipitante, éste ha variado en función de la fase de níquel precursora empleada ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  o  $\text{NiO}$ ). De este modo, en la etapa de precipitación conducente a los precursores catalíticos de aluminato de níquel se ha utilizado una disolución acuosa  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,6 M preparada a partir de hidróxido amónico al 25% de la casa comercial *Merck*. En contraposición, la síntesis de los precursores catalíticos basados en  $\text{NiO}$ , que necesita un pH más básico, ha exigido el uso de una disolución  $\text{NaOH}$  0,6 M, preparada a partir de hidróxido sódico proporcionado por *Panreac*.

El sistema catalítico de referencia empleado en este trabajo ha sido un catalizador comercial de rodio soportado sobre alúmina, denominado en los capítulos sucesivos como  $\text{Rh}(1)\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Este catalizador contiene una carga metálica nominal del 1% en peso y ha sido suministrado por *Alfa Aesar*. A modo de resumen la Tabla 2.1 incluye la relación completa de los materiales catalíticos comerciales y los reactivos utilizados para la preparación de los catalizadores de níquel.

Los gases alimentados en los ensayos de reacción han sido  $\text{N}_2$ , aire sintético,  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$  con una pureza superior al 99,999%, todos proporcionados por *Air Liquide*. Por otra parte, se ha utilizado agua desionizada *Milli-Q* para las reacciones de reformado con vapor de agua de metano. Para el análisis cromatográfico de los productos de reacción se ha empleado He como gas portador, con una calidad superior al 99,999% y suministrado por *Air Liquide*.



Tabla 2.1. Reactivos empleados en la síntesis de los catalizadores.

Reactivo (Pureza, %)		Suministrador	Función
Ceria (CeO <sub>2</sub> )	CeO <sub>2</sub>	<i>Rhodia</i>	Soporte
Óxido mixto de cerio-circonio (CZ)	Ce <sub>0,13</sub> Zr <sub>0,87</sub> O <sub>2</sub>	<i>Mel Chemicals</i>	Soporte
Óxido mixto de cerio-circonio modificado con lantano (LaCZ)	La <sub>0,04</sub> Ce <sub>0,13</sub> Zr <sub>0,83</sub> O <sub>2</sub>	<i>Mel Chemicals</i>	Soporte
Acetato de níquel	Ni(CH <sub>3</sub> -COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (99,998%)	<i>Sigma-Aldrich</i>	Sal precursora de Ni
Nitrato de aluminio	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O (98%)	<i>Fluka</i>	Sal precursora de Al
Nitrato de lantano	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O (99%)	<i>Fluka</i>	Sal precursora de La
Hidróxido amónico	NH <sub>4</sub> OH (25%)	<i>Panreac</i>	Agente precipitante
Hidróxido sódico	NaOH (98%)	<i>Merck</i>	Agente precipitante
Rh(1)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>Alfa Aesar</i>	Catalizador referencia

Finalmente, los gases empleados en las distintas técnicas de caracterización de los materiales catalíticos han sido He, N<sub>2</sub>, 5%CO<sub>2</sub>/He, 5%O<sub>2</sub>/He, 5%H<sub>2</sub>/Ar y Ar, todos ellos de calidad 3X suministrados por *Praxair*.

## **2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CATALÍTICOS**

La caracterización de los precursores catalíticos y los catalizadores resultantes tras su activación es un requisito imprescindible para la comprensión de la relación del funcionamiento del catalizador (rendimiento y estabilidad) con sus propiedades físico-químicas. A lo largo del desarrollo del presente trabajo se han utilizado las técnicas de caracterización que se describen a continuación.

### **2.2.1. Espectroscopía de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)**

El análisis químico de una muestra comprende la determinación cuantitativa de los elementos que lo constituyen, tanto si se encuentran a nivel mayoritario como minoritario o en trazas. Actualmente, la mayoría de los análisis químicos para la medición de la composición de una muestra se abordan por espectroscopía de absorción o emisión atómica, espectrometría de fluorescencia de rayos X o técnicas electroquímicas, metodologías cuya señal es proporcional a la concentración atómica y permiten elaborar las correspondientes curvas de calibración. Entre las principales ventajas de este primer grupo de técnicas destacan su sensibilidad, su velocidad de análisis y que las determinaciones se encuentran prácticamente libres de interferencias.

La espectroscopía de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES, *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*) estudia la emisión de radiación por átomos o iones libres en estado excitado. La longitud de onda de la radiación emitida es específica para cada elemento, lo que posibilita su identificación. Por otro lado, la intensidad de

la radiación a esa longitud de onda característica es proporcional a la cantidad del elemento presente en la muestra.

La técnica de emisión atómica se basa en la generación de radiación por parte de los átomos presentes en un material que es sometido a una serie de procesos consecutivos de disolución, nebulización y ruptura de enlaces para obtener átomos en estado de excitación. Cuando un átomo es excitado vuelve de forma espontánea a su estado fundamental emitiendo una radiación. Estas radiaciones pueden cuantificarse y para ello es necesario disponer del elemento en forma de átomo en su estado excitado, lo que se consigue efectuando un aporte energético mediante una llama, un horno de grafito o un plasma. El plasma es un estado de la materia compuesto por una mezcla de partículas cargadas (iones y electrones), siendo estas últimas las responsables de las propiedades particulares del plasma. Un plasma es, por tanto, un gas altamente ionizado, aunque globalmente neutro, que emite radiación. El gas empleado generalmente para formar el plasma es argón, por ser un gas monoatómico que proporciona un espectro de emisión muy simple, ya que posee escasa reactividad y elevada energía de ionización (15,76 eV) [102,103].

#### Procedimiento experimental

El equipo empleado en los análisis ICP-AES ha sido un espectrómetro de emisión atómica marca *Thermo Elemental*, modelo *IRIS Intrepid*, que utiliza Ar para generar el plasma. Los parámetros de operación seleccionados han sido: potencia de generador 1,15 kW, caudal de gas plasmógeno 14 L min<sup>-1</sup>, presión de nebulizador 140 kPa, caudal de muestra 1 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, tiempo de integración 10 s y número de integraciones 3.

Debe señalarse que el resultado del análisis de un material mediante espectroscopía de emisión atómica depende considerablemente de la

preparación de la muestra. Las determinaciones solo son posibles si los elementos a medir se encuentran en disolución o en la forma adecuada para ser transportados al plasma donde se romperán los enlaces quedando como átomos libres. Por ello, previamente al análisis cuantitativo ICP-AES las muestras sólidas deben ser disgregadas. Este procedimiento ha consistido en una digestión ácida a vaso abierto, por duplicado, de 10-20 mg de muestra, pesados exactamente y llevados a un volumen final de 100 cm<sup>3</sup> con agua desionizada *Milli-Q*. De este modo, se ha obtenido una concentración situada aproximadamente en el centro del intervalo lineal de absorbancia y concentración para cada metal.

Posteriormente, la muestra disuelta se ha transportado a un sistema nebulizador donde se transforma en un aerosol mediante la acción de una corriente de gas (Ar) a elevada presión. La alta velocidad del gas rompe el líquido en pequeñas gotas, siendo entonces el aerosol formado conducido a la fuente de plasma. Bajo la acción del plasma, los átomos de la muestra son ionizados/excitados. Cuando los iones o átomos regresan a su estado fundamental cada elemento emite una radiación característica, cuya intensidad guarda relación con la concentración de dicho elemento en la muestra. Estos análisis se han llevado a cabo en los Servicios Centrales de Investigación Científica y Tecnológica (SC-ICYT-Unidad de Espectroscopía atómica) de la Universidad de Cádiz.

### **2.2.2. Espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF)**

La espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF, *Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence*) es una técnica analítica empleada fundamentalmente para la identificación y cuantificación

de los elementos presentes en los materiales [104,105]. Esta técnica utiliza los rayos X que se generan en una muestra sometida a bombardeo electrónico para definir los elementos presentes y establecer su concentración. Los rayos X se producen como consecuencia de choques inelásticos de los electrones incidentes que excitan los átomos de la muestra cediéndoles parte de su energía cinética. Cuando los átomos vuelven a su estado fundamental emiten la radiación X característica. La detección de estos rayos X se realiza mediante espectrómetros por dispersión de longitud de onda o dispersión de energía.

Los espectrómetros por dispersión de longitud de onda están basados en la selección de la longitud de onda característica al difractar la radiación incidente en un cristal monocromador de espaciado adecuado, y su posterior detección por un contador proporcional que mide la intensidad de los rayos X difractados. En la Figura 2.1 se muestran los componentes principales de este equipo. Básicamente, consta de una cámara cilíndrica llena de gas con una ventana por la que pueden penetrar los fotones de rayos X, donde en el eje tiene un filamento metálico que se mantiene a un determinado potencial negativo con respecto a la pared de la cámara. El fotón de rayos X provoca la ionización

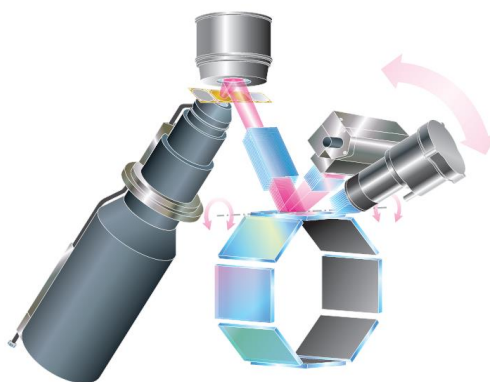


Figura 2.1. Configuración del espectrómetro de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda.

positiva de los átomos del gas siendo atraídos por el filamento central. Al chocar con él se produce su neutralización y como consecuencia un impulso de corriente.

Si la intensidad de la radiación electromagnética se representa frente a su longitud de onda (o energía), se obtiene el espectro de rayos X (Figura 2.2). Este espectro está constituido por una serie de picos de intensidad variable, designados también como líneas, a los que se denomina rayos X característicos. Estas líneas se nombran en función de la capa a la que pertenece el electrón arrancado (familias K, L, M) y el electrón proporcionado a esta capa (líneas  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ). Los rayos X ocupan un pequeño intervalo de longitudes de onda en el espectro general de radiaciones electromagnéticas, entre  $10^{-8}$  y  $10^{-12}$  m, que corresponden al intervalo de energía entre  $10^{-1}$ - $10^3$  keV. La longitud de onda,  $\lambda$ , la frecuencia,  $\nu$ , y la energía,  $E$ , de cualquier radiación, están relacionadas por la Ecuación 2.1:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (2.1)$$

siendo  $h$  la constante de Planck ( $4,136 \cdot 10^{-15}$  eV·s) y  $c$  la velocidad de la luz ( $2,998 \cdot 10^{17}$  nm s<sup>-1</sup>).

El análisis de los rayos X característicos emitidos por la muestra es la operación que va a permitir conocer su composición. Dicho análisis consiste en medir la longitud de onda o la energía de los fotones producidos, previa transformación de su energía electromagnética en señal eléctrica. Análogamente, el mismo análisis se puede realizar mediante el seguimiento de la energía de fotones producidos. Sin embargo, la resolución espectral de los espectrómetros de longitud de onda frente a los de dispersión de energías es superior comparativamente, lo que implica relaciones pico/fondo más elevadas.

Esto significa que los límites mínimos detectables y la posibilidad de superposición de picos serán notablemente inferiores en los espectrómetros de longitud de onda.

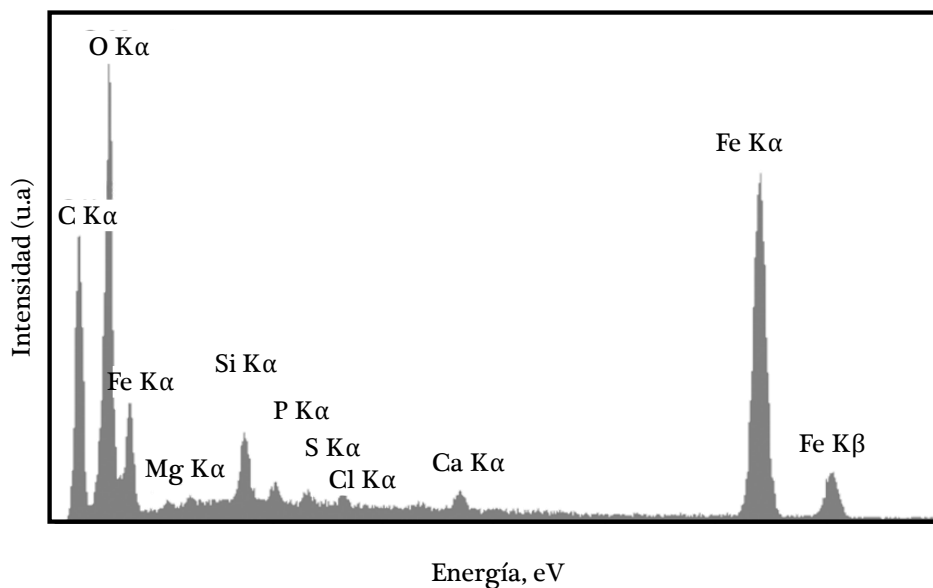


Figura 2.2. Espectro típico obtenido mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda.

### Procedimiento experimental

Los análisis químicos se han realizado empleando un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda de la marca *PANalytical*, modelo *AXIOS*, dotado con un tubo de rodio, tres detectores (flujo gaseoso, centelleo y sellado de Xe) y una potencia máxima de 4 kW. El análisis de las muestras se ha realizado sobre una perla de vidrio en atmósfera de vacío. La perla se ha preparado por fusión en un microhorno de inducción mezclando el fundente, *Spectromelt A12* de la casa *Merck* (66% tetraborato de dilio/34% metaborato de litio), con la muestra seca y molida (tamaño inferior

a 40  $\mu\text{m}$ ) en una proporción másica aproximada de 20:1. De esta manera, se obtiene una superficie lisa, un tamaño de partícula homogéneo y se eliminan parcialmente los efectos de matriz garantizando la reproducibilidad de la medida.

Para la confección de las rectas de calibrado se han utilizado patrones internacionales ampliamente caracterizados para el estudio de rocas y minerales. Además, se han empleado cinco patrones correspondientes a las mezclas pesadas de distintos porcentajes conocidos de NiO (1, 5, 15, 25 y 35%) con  $\gamma$ -alúmina, cuyas perlas se han preparado siguiendo el mismo procedimiento que las muestras a analizar. Los análisis han sido realizados en los Servicios Generales de Investigación (SGIker-Unidad de Rayos X: Rocas y Minerales) de la Universidad del País Vasco UPV/EHU.

### **2.2.3. Adsorción física de gases**

La adsorción física o fisisorción de gases es la técnica más empleada para el estudio de las propiedades texturales de los materiales catalíticos sólidos. Ésta proporciona información relativa al área superficial y a la estructura de los poros (volumen de poros y distribución de tamaño de poro) [106]. La adsorción física de gases tiene su fundamento en las interacciones débiles que tienen lugar entre el gas adsorbato y la superficie del sólido a estudiar. Este fenómeno está caracterizado por fuerzas de bajo contenido energético (fuerzas de Van der Waals), independientemente del material sólido que se trate y su reversibilidad. Se trata de un método estático en el que la muestra sólida sometida a una presión de adsorbato alcanza el equilibrio [107].

A bajas temperaturas las moléculas de gas adsorbato tienden a formar una monocapa sobre la superficie del sólido, que depende exclusivamente del tamaño de la molécula, ya que éstas se agrupan tan próximas como les permita



su tamaño. El adsorbato utilizado más frecuentemente para la determinación de áreas es el nitrógeno a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , temperatura del nitrógeno líquido. El área de la sección transversal del nitrógeno puede calcularse a partir de la densidad del nitrógeno líquido ( $0,81\text{ g cm}^{-3}$ ) sobre la base de un modelo de esferas de empaquetamiento compacto. El valor promedio más aceptado para la molécula de nitrógeno en las condiciones de operación citadas es de  $0,162\text{ nm}^2$ . De este modo, conociéndose el área ocupada por una molécula de adsorbato, la medida del área superficial del sólido puede calcularse en función del número de moléculas de gas adsorbidas necesarias para formar una monocapa determinada por métodos volumétricos o gravimétricos.

La adsorción de un gas en un sólido se caracteriza normalmente mediante una isoterma, que representa la cantidad adsorbida de gas en el sólido en el equilibrio a una temperatura dada en función de la presión. Mediante la representación del volumen total adsorbido y desorbido para las distintas presiones de equilibrio, se obtienen las correspondientes curvas de adsorción y desorción.

De acuerdo con las características del sólido, Brunauer, Emmett y Teller [108] propusieron cinco modelos diferentes de isoterma, a los que posteriormente Sing [109] añadió un sexto modelo. La isoterma tipo I es típica de sólidos microporosos, mientras que la isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos. Las isotermas tipo III y V se producen cuando la interacción entre adsorbato-adsorbente es baja. La isoterma tipo VI se produce en sólidos con una superficie no porosa y muy uniforme mientras que las de tipo IV son características de sólidos mesoporosos. Las isotermas IV y V presentan un ciclo de histéresis entre la adsorción y la desorción debido a la condensación capilar en el interior de los poros. La forma de la histéresis depende de la morfología y tamaño de los poros. Según la IUPAC existen cuatro

clases de histéresis dependiendo de si los poros son cilíndricos uniformes (H1), cuello de botella (H2) y rejillas uniformes (H4) o no (H3) [110,111].

El ajuste a la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller, conocida como ecuación BET, es el método más extendido para el cálculo del área superficial. En su forma linealizada y simplificada la isoterma BET se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2.2)$$

donde  $V_{\text{ads}}$  ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) es el volumen de gas adsorbido por unidad de masa de sólido en equilibrio para una presión  $P$  (kPa) dada,  $V_m$  ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) es el volumen de adsorbato requerido para formar una monocapa,  $P_0$  (kPa) es la presión de saturación del adsorbato en las condiciones de análisis y  $C$  es un parámetro asociado con las entalpías de adsorción y desorción del adsorbato [112].

El ajuste de los datos de la isoterma a la Ecuación 2.2, entre presiones relativas desde 0,05 y 0,21, permite el cálculo de los parámetros  $V_m$  y  $C$  a partir de la pendiente y la ordenada en el origen. Una vez determinado el parámetro  $V_m$ , la determinación de la superficie específica del sólido,  $S_{\text{BET}}$  ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ), se realiza a través de la expresión:

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m \cdot N_A}{m \cdot V_{\text{mol}}} \cdot A_m \cdot 10^{-18} \quad (2.3)$$

siendo  $N_A$  el número de Avogadro ( $6,022 \cdot 10^{23}$  moléculas  $\text{mol}^{-1}$ ),  $V_{\text{mol}}$  ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) el volumen molar del adsorbato,  $A_m$  el área de la sección transversal del adsorbato ( $0,162 \text{ nm}^2$ ) y  $m$  (g) la masa del sólido empleada para el registro de la isoterma.

Uno de los métodos comúnmente empleados en la determinación del volumen de poros,  $V_p$  ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ), y la distribución de tamaño de poro en las muestras mesoporosas, es el que propusieron Barrett, Joyner y Halenda, también conocido como método BJH [113]. Su modelo se basa en la ecuación de Kelvin para la condensación capilar que se aplica al análisis de la rama de desorción de la isoterma:

$$r_p = \frac{2 \cdot \sigma \cdot V_{\text{ads}} \cdot \cos \nu}{R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{P}{P_0} \right)} \cdot 10^3 + t \quad (2.4)$$

siendo  $r_p$  (nm) el radio de poro,  $\sigma$  ( $\text{N m}^{-1}$ ) la tensión superficial del adsorbato,  $\nu$  ( $^\circ$ ) el ángulo de contacto de la fase condensada y las paredes del sólido,  $T$  (K) la temperatura,  $R$  ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) la constante universal de los gases ideales y  $t$  (nm) el espesor de la capa adsorbida.

Se ha aplicado el método BET para la evaluación de la superficie específica de los materiales catalíticos utilizados en esta Tesis Doctoral. El volumen de poros se ha estimado a partir del volumen de gas adsorbido a presiones relativas de 0,99 y el diámetro medio de poro,  $d_p$  (nm) y la distribución de tamaño de poro se han determinado por el método BJH.

#### Procedimiento experimental

Los ensayos isotermos de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a la temperatura normal de ebullición del  $\text{N}_2$  ( $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ ) se han realizado en un equipo de la casa *Micromeritics* modelo *TRISTAR II 3020*. El análisis es óptimo para un intervalo de área superficial de muestra comprendido entre 20 y 50  $\text{m}^2$ . Las muestras se han desgasificado previamente en un flujo continuo de  $\text{N}_2$  a presión atmosférica

a 300 °C durante 10 horas, eliminándose así la humedad, las moléculas adsorbidas y los posibles condensados susceptibles a interferir en la medida.

La toma de medidas que constituyen la isoterma es automática. La rama de adsorción se obtiene tras añadir sucesivos volúmenes de N<sub>2</sub> a la muestra sólida y registrar los valores de presión de equilibrio, desde la presión más baja ( $< 1 \cdot 10^{-3}$  kPa) hasta la presión de saturación del N<sub>2</sub> ( $\approx 101,3$  kPa). De toda la rama se seleccionan los puntos en el intervalo de presiones relativas de N<sub>2</sub> comprendido entre 0,05 y 0,21 para el cálculo de  $S_{\text{BET}}$ . Seguidamente se obtiene la rama de desorción, eliminando sucesivos volúmenes conocidos de N<sub>2</sub> y registrando valores de presión de equilibrio hasta alcanzarse el cierre de la histéresis. Se considera toda la rama de desorción, intervalo de presiones parciales 0,40-0,99, para la determinación de la distribución de tamaño de poro según el método BJH.

#### **2.2.4. Difracción de rayos X (XRD)**

Los rayos X sufren una serie de interacciones al atravesar la materia. Mientras parte de la energía es transmitida a través del medio, otra parte se transforma en calor, otra es reirradiada y la restante es dispersada. La radiación dispersada de forma coherente, sin variar su longitud de onda, es la empleada por la técnica de difracción de rayos X (XRD, *X-Ray Diffraction*). Esta técnica permite estudiar la estructura interna de los sólidos cristalinos.

La aplicación de la técnica XRD para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas está bien establecida [114]. En la materia cristalina, los átomos están dispuestos de una manera ordenada y periódica en el espacio, formando planos cristalinos. Los planos de una misma familia están separados entre sí por un valor constante,  $d$ , denominado espaciado, que resulta del mismo orden de magnitud que la longitud de onda  $\lambda$  de los rayos X (0,1-10 Å). Por ello,

los rayos X pueden difractarse por las redes cristalinas según la ley de Bragg. Para una radiación X monocromática, es decir, de  $\lambda$  conocida, el haz es difractado en la dirección  $\theta$  si la diferencia de camino de los trenes de onda es un múltiplo entero de la longitud de onda,  $n \cdot \lambda$ . De esta forma, cada una de las diferentes familias de planos reticulares difractarán a un ángulo de incidencia  $\theta$  concreto, de acuerdo con la expresión:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen} \theta \quad (2.5)$$

El método de análisis más extendido es el de muestras en polvo. Al estar la muestra en forma de partículas muy finas orientadas al azar, todas las orientaciones posibles quedan representadas en su superficie, y por tanto, expuestas al haz de rayos X. Según gira la muestra, el ángulo de incidencia  $\theta$  varía mientras el detector, a la vez, gira un ángulo doble ( $2\theta$ ), recogiendo un fondo continuo de radiación con una serie de máximos que corresponden a los rayos X difractados. Se obtiene un espectro llamado difractograma, cuyas posiciones  $2\theta$  e intensidades son características para cada fase cristalina. La comparación del difractograma experimental con los propios de cada fase, que están recogidos en diversas bases de datos (JCPDS, *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, y PDF, *Power Diffraction File*), permite la identificación de las especies presentes en la muestra. En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, espacios reticulares, índices de Miller de los planos, así como otras características del material y las condiciones en las que se ha llevado a cabo la medición.

Por otro lado, a partir del difractograma de rayos X se puede cuantificar el tamaño de cristalito metálico mediante la relación existente entre la anchura y la intensidad de los picos. Una ecuación ampliamente empleada para la

determinación de las dimensiones de cristalito,  $Ni_{XRD}$  (nm), es la fórmula de Scherrer [115]:

$$Ni_{XRD} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2.6)$$

donde  $\lambda$  es la correspondiente longitud de onda,  $\theta$  es el ángulo de difracción del pico considerado,  $K$  es el factor de forma y  $\beta$  es la anchura del pico a media altura expresada en radianes que se calcula de la siguiente forma:

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (2.7)$$

siendo  $B$  la anchura experimental del pico a media altura (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) y  $b$  un factor de corrección del instrumento. El valor de  $b$  está relacionado con la anchura mínima de pico atribuible al equipo de difracción empleado. La determinación de la anchura a media altura se ha obtenido mediante el procesado de los difractogramas con el software *WinPLOTR*.

#### Procedimiento experimental

Las medidas de difracción de rayos X en una muestra policristalina se ha llevado a cabo en un difractómetro automático modelo *X'Pert PRO* de la casa *PANalytical*, con geometría Bragg-Bretano. El sistema dispone de un monocromador secundario de grafito ajustado a una radiación  $K_{\alpha}$  del cobre (1,5418 Å). El generador se ha fijado a 40 kV y 40 mA y el detector PIXcel de estado sólido se ha ajustado a una longitud activa en  $2\theta=3,347^{\circ}$ . Las condiciones de medida, realizadas a temperatura ambiente, se han optimizado para un barrido angular entre 10 y  $80^{\circ}$  en  $2\theta$  con un tamaño de paso de  $0,026^{\circ}$  y un tiempo por paso de 400 s.

El equipo está controlado por el software *X'Pert Data Collector*. Para el tratamiento informático de las medidas de difracción obtenidas y la identificación de las fases presentes se ha utilizado el software específico *WinPLOTR* y *X'Pert HighScore* en combinación con las bases de datos PDF y JCPDS, respectivamente. Los ensayos han sido realizados en los Servicios Generales de Investigación (SGIker-Unidad de Rayos X: Moléculas y Materiales) de la Universidad del País Vasco UPV/EHU.

### **2.2.5. Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-vis-NIR DRS)**

La espectroscopía ultravioleta-visible-infrarrojo cercano por reflectancia difusa (UV-vis-NIR DRS, *Ultraviolet-Visible-Near InfraRed Diffuse Reflectance Spectroscopy*) es una técnica adecuada para el análisis cualitativo, la determinación estructural y el estado de coordinación de especies metálicas u orgánicas [116], siempre que éstas presenten transiciones entre niveles moleculares separados por energías del orden de la región UV y/o visible y/o infrarrojo cercano de la radiación electromagnética (Figura 2.3). En ocasiones la técnica puede también aportar información de naturaleza cuantitativa.

La espectroscopía UV-vis está basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible (radiación con longitud de onda comprendida entre 200-800 nm) por una molécula. La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Las bandas que aparecen en un espectro UV-vis son anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas. La espectroscopía NIR está basada en la absorción

de la radiación a longitudes de onda entre 800 y 2500 nm. En esta zona del espectro electromagnético el proceso de absorción está condicionado por la presencia de sobretonos y bandas de combinación originados por transiciones vibracionales intensas que se producen a longitudes de onda mayores. Los espectros correspondientes a esta región están dominados por la aparición de bandas anchas de baja intensidad.

En la espectroscopía de reflectancia se hace incidir un haz de radiación sobre una superficie rugosa. De esta manera se produce una reflectancia difusa, en la que la radiación penetra a través de la superficie de la capa de partículas, excita los modos de vibración de las moléculas de la muestra para luego dispersarse en todas las direcciones. Esta radiación reflejada se detecta a través de una célula fotosensible y, por comparación de esta intensidad con la de un patrón de referencia, se establece el porcentaje de reflectancia. En los espectros UV-vis-NIR se representa la función Kubelka-Munk frente a la longitud de onda, que depende del valor de la reflectancia difusa y cuyo significado está relacionado con la transformación del espectro de reflectancia difusa a su equivalente en unidades de absorbancia.

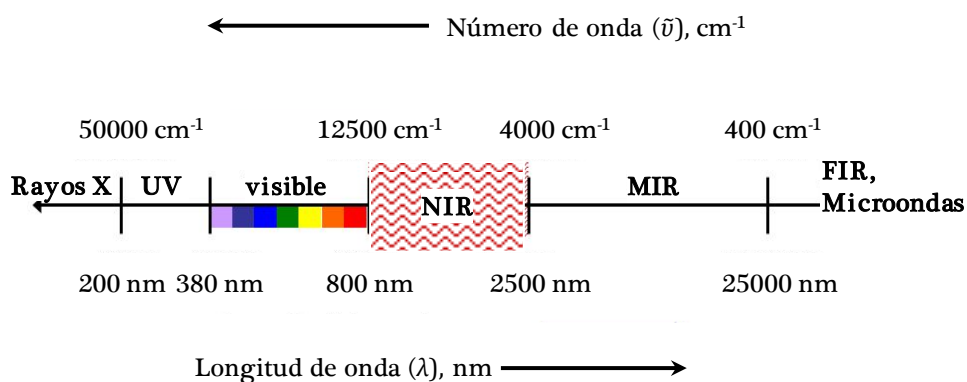


Figura 2.3. Regiones del espectro electromagnético.



### Procedimiento experimental

Los experimentos han sido realizados en un espectrofotómetro UV-vis-NIR modelo *Cary 5000* (versión 1.12) acoplado a una esfera integradora de reflectancia difusa (*Varian*). Se ha operado en un intervalo comprendido entre 200 y 2500 nm, con un tiempo de medida de 0,1 s y una velocidad de 600 nm min<sup>-1</sup> manteniendo la energía del haz constante tanto en el intervalo de UV-vis (*Ultraviolet-Visible*) como en el intervalo NIR (*Near InfraRed*). Los espectros han sido registrados en modo de reflectancia, posteriormente transformados matemáticamente a absorbancia mediante la aplicación del modelo Kubelka-Munk y suavizados a escala 1:25 para eliminar el ruido residual. Estas medidas se han llevado a cabo en los Servicios Generales de Investigación (SGIker-Servicio Central de Análisis) de la Universidad del País Vasco UPV/EHU.

### **2.2.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) se basa en la interacción entre la materia y los fotones; en este caso, el principio físico aplicado es el efecto fotoeléctrico. Dicho principio se basa en que cuando se irradia una muestra con fotones con una energía superior a la energía de ligadura de los electrones de los átomos, los electrones salen de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón respecto la citada energía de ligadura (Figura 2.4) [117]. Suponiendo que los electrones no sufren ninguna colisión inelástica hasta que abandonan el sólido, el balance de energía se puede plantear como:

$$E_c = h \cdot \nu - E_L - \phi \quad (2.8)$$

donde  $E_c$  es la energía cinética,  $E_L$  es la energía de ligadura y  $\phi$  es la función de trabajo del espectrómetro. Por tanto, la medida de la energía cinética de un fotoelectrón permite determinar su energía de ligadura, y junto con el valor de las intensidades de las señales de fotoemisión, posibilitan conocer el estado de oxidación y la concentración de los átomos superficiales.

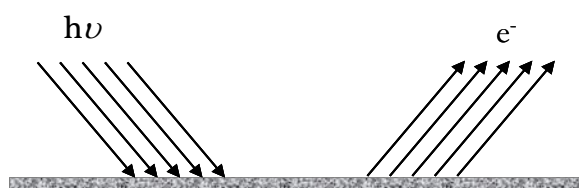


Figura 2.4. Esquema del efecto fotoeléctrico.

#### Procedimiento experimental

Las mediciones XPS sobre muestras autosoportadas se han llevado a cabo en un equipo de la casa *SPECS* equipado con un analizador *Phoibos 150 1D-DLD* y una fuente de radiación monocromática  $Al K_{\alpha}$  (1486,6 eV). Se ha utilizado *flood gun* para compensar el efecto de carga. Tras un análisis inicial para la identificación de los elementos presentes (*survey scan*, energía de paso de 40 eV), se han realizado los análisis de alta resolución de las regiones de los elementos detectados (energía de paso de 20 eV), con un ángulo de salida de electrones de 90°. Las regiones registradas han sido: C 1s, O 1s, Al 2p, Ni 2p, Ce 3d y La 5d.

Los espectros obtenidos han sido corregidos con el pico del carbono adventicio C 1s, cuya energía de ligadura ha sido fijada en 284,6 eV. Los espectros han sido ajustados mediante el software *CasaXPS 2.3.16*, que modeliza las contribuciones Gaussiana-Lorentziana, después de una substracción del fondo tipo *Shirley* [118]. Estas medidas han sido realizadas en los Servicios

Generales de Investigación (SGIker-Unidad de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)) de la Universidad del País Vasco UPV/EHU.

### **2.2.7. Reducción a temperatura programada con hidrógeno (H<sub>2</sub>-TPR)**

La reducción a temperatura programada (TPR, *Temperature-Programmed Reduction*) es un procedimiento ampliamente utilizado en catálisis cuando el tipo de materiales a caracterizar son óxidos metálicos susceptibles a la reducción. El principio de este análisis tiene su base en la detección de los gases desprendidos de la muestra durante el proceso de reducción. Esta técnica permite determinar la capacidad de reducción del material catalítico así como la temperatura necesaria para alcanzar un determinado grado de reducción [119,120].

En un análisis TPR, el sólido es reducido por la acción de una mezcla gaseosa, por regla general hidrógeno diluido en argón o cualquier otro gas inerte, a medida que se va aumentando la temperatura de forma lineal a una velocidad de calentamiento constante. El proceso puede seguirse midiendo la concentración del agente reductor en la fase gaseosa mediante distintos analizadores o bien la pérdida de masa por termogravimetría. A medida que el proceso avanza se observan uno o varios consumos de hidrógeno a unos determinados intervalos de temperatura, que son característicos de las distintas especies presentes en la muestra.

La complejidad de los procesos de reducción no permite aplicar modelos sencillos para la interpretación de los perfiles de reducción, por lo que esta técnica se utiliza principalmente a modo cualitativo. En consecuencia, es recomendable su combinación con otras técnicas para identificar y cuantificar las especies presentes en el catalizador. Existe una serie de factores que deben

ser considerados a la hora de realizar un análisis TPR, como el caudal del gas reductor, la fracción molar de hidrógeno en el gas, la masa de muestra, el tamaño de partícula y del reactor, y la velocidad de calentamiento, siendo todas ellas variables que afectan a la precisión del análisis.

### Procedimiento experimental

Los estudios de reducción a temperatura programada se han realizado en un equipo *Autochem 2920* de *Micromeritics* dotado con un detector de conductividad térmica (TCD, *Thermal Conductivity Detector*). Para el análisis se han hecho fluir  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  de una mezcla de 5% $\text{H}_2$ /Ar a través de un lecho de 30 mg de muestra (60 mg en el caso de las muestras másicas), situado en un reactor de cuarzo en forma de U, desde 30 hasta 950 °C a una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ °C min}^{-1}$ . Una vez alcanzada esta temperatura el ensayo se ha prolongado en modo isoterma durante 30 minutos. Cabe señalar que, previo al análisis de reducción, la muestra se ha sometido a una etapa de acondicionamiento que consiste en un calentamiento con una corriente oxidante 5% $\text{O}_2$ /He a temperatura programada desde 30 hasta 550 °C con objeto de eliminar las posibles impurezas adsorbidas durante el periodo de almacenamiento del sólido.

Este protocolo de análisis ha sido utilizado para la caracterización de los soportes y de los precursores catalíticos másicos. Sin embargo, en el caso de las muestras soportadas, el estudio de las propiedades redox se ha complementado con un segundo ensayo de reducción consecutivo llevado a cabo en las mismas condiciones, pero acompañado de una etapa de oxidación intermedia (hasta 550 °C en una corriente de  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  de oxígeno diluido, 5% $\text{O}_2$ /He). El objetivo de este ciclo  $\text{H}_2$ -TPR(950 °C)/ $\text{O}_2$ -TPO(550 °C)/ $\text{H}_2$ -TPR(950 °C) es la evaluación de la posible formación de  $\text{CeAlO}_3$  en una atmósfera reductora.

### 2.2.8. Análisis termogravimétrico (TGA-MS)

El seguimiento de la pérdida de masa de una muestra sometida a un determinado programa de calentamiento (TGA, *Thermogravimetric Analysis*) en una atmósfera oxidante constituye una metodología analítica adecuada para caracterizar los depósitos de coque que se pueden formar en la superficie de los catalizadores durante la reacción [121,122]. El principio de esta metodología es muy similar al de otras técnicas (desorción o reducción) a temperatura programada con la particularidad de que el proceso se analiza a través de la evolución de la masa de la muestra durante la oxidación. Este tipo de estudio proporciona información sobre la cantidad total del coque formado y permite obtener indicios cualitativos sobre la naturaleza de los depósitos carbonosos en función de la temperatura necesaria para su combustión. Experimentalmente los ensayos termogravimétricos suelen estar complementados con el análisis de los gases desprendidos mediante un espectrómetro de masas, dando lugar a la técnica combinada TGA-MS (*Thermogravimetric Analysis-Mass Spectrometry*).

Brevemente, el fundamento teórico de la espectrometría de masas (MS, *Mass Spectrometry*) se basa en que los iones obtenidos de una sustancia se separan según su relación de masa a carga iónica ( $m/z$ ) dando lugar al espectro de masas característico de la muestra. En la Figura 2.5 se detalla el esquema general del espectrómetro de masas que consta esencialmente de seis partes: entrada de la muestra, cámara de ionización, filtro cuádruplo de masas, detector, sistema de recogida de datos e identificación y sistema de vacío.

Para que una muestra pueda ser analizada por espectrometría de masas es preciso introducirla en el equipo de forma gaseosa y en una cantidad muy reducida. De este modo, la siguiente etapa consiste en la ionización de la muestra, que generalmente se lleva a cabo por medio de un impacto

electrónico. Las moléculas constituyentes de la muestra se transforman en los correspondientes iones (fragmentos) moleculares  $M^+$ . La presencia de una carga positiva en estos fragmentos moleculares permite acelerarlos por medio de un campo eléctrico, que los transfiere al elemento separador o analizador de masas del espectrómetro.

El separador de iones más ampliamente utilizado es el filtro cuádruplo. Éste consiste en un cuádruplo formado por cuatro varillas cilíndricas paralelas conectadas dos a dos en diagonal y sometidas a un campo eléctrico. Cuando el haz de partículas atraviesa el cuádruplo, la trayectoria de las partículas ionizadas se ve afectada por la variación del campo eléctrico aplicado. Esta modificación se produce por las rápidas oscilaciones del potencial de radiofrecuencia, de manera que las partículas son transportadas y chocan con el detector, o son desviadas y colisionan con las varillas del cuádruplo, o se escapan a través de ellas. Los resultados se visualizan como un espectro de masas en el que la cantidad relativa de cada ion de masa  $m$  se representa

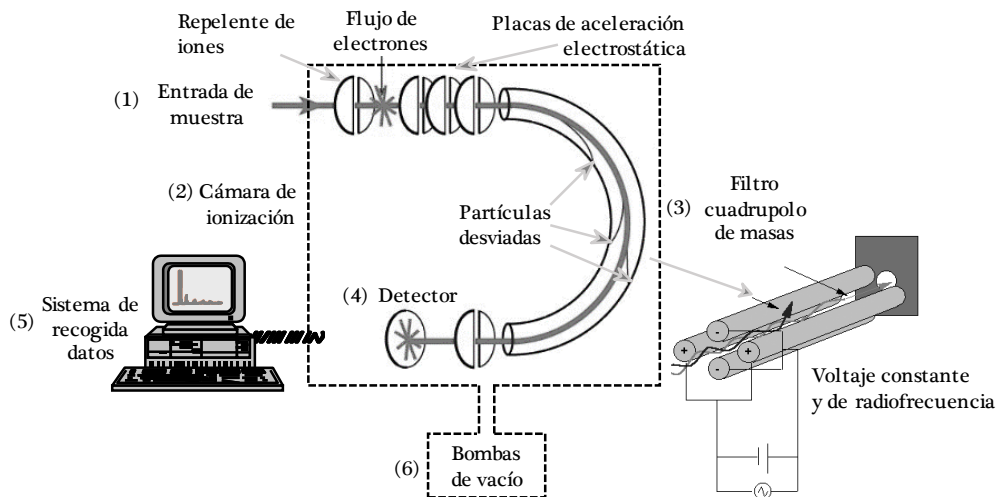


Figura 2.5. Esquema de los componentes de un espectrómetro de masas.

gráficamente en función de sus valores respectivos de relación entre masa y carga ( $m/z$ ) [123].

#### Procedimiento experimental

Los experimentos de termogravimetría dinámica se han realizado en una termobalanza de la marca *Setaram* modelo *Setsys Evolution* equipada con un horno cilíndrico de grafito y control PID de temperatura integrado. La composición gaseosa de la cámara de análisis se ha definido gracias a un sistema interno de alimentación constituido por una serie de controladores de flujo másico calibrados. Este sistema termogravimétrico se ha acoplado a un espectrómetro de masas portátil marca *Pfeifer Vacuum* modelo *DUO 2.5* para el seguimiento de los productos gaseosos formados. La muestra (20 mg) se coloca en un crisol cilíndrico ( $0,17 \text{ cm}^3$ ) de alúmina y se somete a una etapa de secado desde temperatura ambiente hasta  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) en una corriente de  $5\% \text{O}_2/\text{He}$  con un flujo de  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . A continuación, se eleva la temperatura hasta  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . En algunos experimentos puntuales, donde la cantidad de coque formada es elevada, se ha utilizado una cantidad de muestra más reducida (10 mg). Para el tratamiento de los resultados obtenidos mediante TGA-MS, se ha realizado un ajuste matemático de los termogramas aplicando un modelo tipo Gaussiano que modeliza las diferentes contribuciones.

#### **2.2.9. Quimisorción de dióxido de carbono**

El comportamiento de los catalizadores sólidos está frecuentemente condicionado por su carácter básico. La caracterización de las propiedades básicas de un material catalítico puede llevarse a cabo a partir de una gran variedad de técnicas analíticas que incluyen el método de los indicadores coloreados, quimisorción de una molécula básica seguida por termogravimetría

o alguna técnica espectroscópica (infrarroja o XPS) y/o la desorción a temperatura programada de una molécula sonda [124].

En particular, la quimisorción es un método muy empleado en la determinación de la basicidad de los sistemas catalíticos debido a su coste relativamente bajo y simplicidad del equipamiento necesario. Se pueden utilizar diferentes moléculas sonda, siendo el dióxido de carbono una de las más empleadas. Este compuesto constituye una molécula ácida idónea porque además de su elevada estabilidad es virtualmente accesible a todos los centros básicos con su diámetro cinético de  $3,3 \text{ \AA}$ , permitiendo caracterizar adecuadamente la basicidad superficial total mediante la formación de especies carbonatadas [125,126].

### Procedimiento experimental

Los experimentos de quimisorción de  $\text{CO}_2$  se han realizado en una termobalanza de la marca *Setaram* modelo *Setsys*. Previamente a la adsorción, se debe completar la limpieza y acondicionamiento de la superficie del sólido. Para ello, la muestra (80 mg) se coloca en un crisol cilíndrico de alúmina y antes de comenzar la adsorción de  $\text{CO}_2$ , se somete a una etapa de reducción *in situ* a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas con un flujo de  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  de  $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$ . Debe señalarse que, a partir de este momento, esta corriente reductora se mantiene durante todo el análisis para evitar la oxidación del catalizador. Seguidamente, se lleva a cabo la etapa de adsorción haciendo pasar un flujo de  $16 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  de dióxido de carbono diluido en helio ( $5\% \text{CO}_2/\text{He}$ ) a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 hora (tiempo suficiente para saturar la muestra).

Teniendo en cuenta que la ganancia de peso observada durante esta etapa de saturación corresponde tanto a la fracción de la molécula sonda fisisorbida como quimisorbida sobre la muestra, la cuantificación válida del



número de centros básicos requiere la eliminación de la fracción de CO<sub>2</sub> no adsorbida químicamente. Para ello se hace circular únicamente la corriente de 5% H<sub>2</sub>/Ar (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) durante 1 hora a 50 °C. De esta forma, la diferencia entre la masa inicial de la muestra reducida y la muestra barrida con la corriente reductora tras la saturación corresponde a la basicidad total del catalizador.

### 2.2.10. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscopy*) es una técnica capaz de proporcionar información morfológica, composicional y estructural del material hasta la escala nano, resultando una importante herramienta para la caracterización de catalizadores sólidos [127,128]. En el presente trabajo se ha examinado la geometría de las partículas de níquel y su distribución de tamaño para poder calcular la dispersión y superficie metálica de las muestras.

El análisis TEM, cuyo dispositivo experimental está esquematizado en la Figura 2.6, consiste en la irradiación del sólido con un haz de electrones. Dichos electrones son emitidos por un filamento y acelerados por una diferencia de potencial. Los electrones se enfocan a través de unas lentes condensadoras para formar un haz paralelo que incide sobre el material. Cuando los electrones atraviesan la materia, éstos se dispersan y son enfocados con una lente objetivo. A continuación, se aumentan con una lente amplificadora hasta finalmente formar la imagen deseada, que aporta información sobre la estructura a través del contraste de fases.

La imagen obtenida representa la distribución de la intensidad del haz transmitido (campo claro, o en inglés, *Bright Field*, BF). Para generar imágenes en campo claro hay que introducir una apertura que intercepta los haces

difractados por la muestra. De este modo, se logra información de la densidad electrónica de las diferentes zonas de la muestra atravesada. Las partes más oscuras de la imagen formada corresponden a mayores densidades electrónicas de la muestra, ya sea por espesor o por la presencia de átomos electrónicamente más pesados o con mayor cristalinidad.

### Procedimiento experimental

Previo al análisis, las muestras se han dispersado en etanol absoluto mediante ultrasonidos durante 15 minutos. A continuación, se han depositado

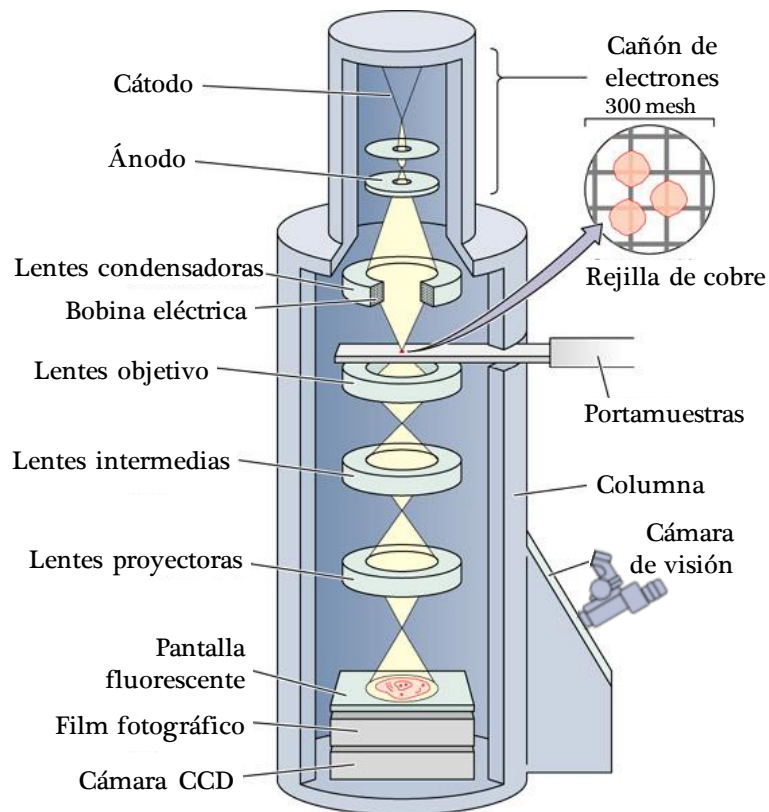


Figura 2.6. Esquema de los componentes de un microscopio electrónico de transmisión.

sobre un film flexible (*Parafilm<sup>®</sup> M*) 10 cm<sup>3</sup> de cada suspensión, de los que, a su vez, se han tomado unas gotas para colocarlas sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono libre de carga. Tras la evaporación del disolvente a temperatura ambiente, las rejillas se han transferido manualmente al portamuestras y se ha limpiado la superficie del material mediante un plasma *cleaner*.

Las imágenes en 2D se han tomado digitalmente a temperatura ambiente con un aumento nominal de 22000-97000 en un microscopio electrónico de transmisión de la casa *Philips*, modelo *CM200*, con un filamento LaB<sub>6</sub> como fuente de electrones a 200 kV y pieza polar *SuperTWIN*. Las imágenes digitales se han registrado en una cámara CCD modelo *TemCam F416* (4K x 4K) de la casa *TVIPS*.

La distribución de tamaño de partícula se ha obtenido a partir de la medida de un conjunto de partículas, típicamente superior a 250 y nunca inferior a 80, utilizando el software *ImageJ* (versión 1.48). El diámetro medio,  $Ni_{TEM}$  (nm), se ha calculado mediante la Ecuación 2.9, donde  $n_i$  es el número de las partículas de diámetro  $d_i$ .

$$Ni_{TEM} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad (2.9)$$

La dispersión metálica,  $D$  (%), se ha determinado a partir del tamaño medio de partícula y de acuerdo a la metodología propuesta por Borodzinski y Bonarowska [129]. Conviene resaltar que este procedimiento de cálculo se ha aplicado a una gran variedad de catalizadores metálicos soportados de níquel [130-134], rutenio [135,136], platino [137], paladio [138,139], oro [140] y cobalto [141,142] y está regido por la Ecuación 2.10:

$$D = \frac{5,01d_{\text{at}} \cdot \sum_j n_j d_j^2 + 2,64d_{\text{at}}^{0,81} \cdot \sum_k n_k d_k^3}{\sum_i n_i d_i^3} \quad (2.10)$$

siendo  $d_{\text{at}}$  el diámetro atómico de níquel (0,248 nm),  $d_j$  y  $d_k$  los diámetros de las partículas metálicas j y k, respectivamente;  $n_j$  el número de partículas con un diámetro  $d_j$  ( $d_j > 24,0d_{\text{at}}$ ) y  $n_k$  el número de partículas con un diámetro  $d_k$  ( $d_k \leq 24,0d_{\text{at}}$ ).

Finalmente, la superficie metálica de los catalizadores,  $S_{\text{Ni}}$  ( $\text{m}^2_{\text{Ni}} \text{g}^{-1}$ ), se ha calculado según la Ecuación 2.11:

$$S_{\text{Ni}} = \frac{A_{\text{at}} \cdot C_{\text{Ni}} \cdot D \cdot N_{\text{A}}}{\text{PM}_{\text{Ni}}} \cdot 10^{-22} \quad (2.11)$$

donde  $A_{\text{at}}$  es el área atómica de níquel ( $0,04831 \text{ nm}^2$ ),  $C_{\text{Ni}}$  (%) es el contenido másico de níquel del catalizador,  $N_{\text{A}}$  es la constante de Avogadro y  $\text{PM}_{\text{Ni}}$  es la masa atómica del níquel ( $58,69 \text{ g mol}^{-1}$ ).

Por otra parte, esta técnica también ha sido empleada para caracterizar los catalizadores usados. En este caso, además de examinar las propiedades metálicas tras la reacción, las imágenes TEM se han utilizado como evidencia adicional para verificar la posible deposición de coque y analizar su morfología. La preparación de las muestras ha sido similar al procedimiento descrito anteriormente para los catalizadores frescos, incluyendo la etapa de dispersión ultrasónica en etanol absoluto y posterior evaporación tras la deposición sobre una rejilla de cobre recubierta por una capa de carbono amorfo. Los análisis han sido realizados en los Servicios Generales de Investigación (SGIker-Unidad de Microscopía Electrónica y Microanálisis de Materiales) de la Universidad del País Vasco UPV/EHU.

### 2.2.11. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona de forma relativamente rápida información química y estructural de la mayoría de los materiales o compuestos orgánicos y/o inorgánicos, permitiendo así su identificación [143].

El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en incidir un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente, pero una fracción muy pequeña presenta un cambio de frecuencia, resultado de la interacción de la luz con la materia. Por el contrario, la luz que mantiene la misma frecuencia  $\nu_0$  que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a las de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias,  $+\nu_r$  y  $-\nu_r$ , son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente. Cada material tendrá un conjunto de valores  $\nu_r$  característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman [144].

El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en  $\text{cm}^{-1}$ .

### Procedimiento experimental

Para la obtención de los espectros Raman se ha utilizado un microscopio confocal *InVia Raman* de la marca *Renishaw* compuesto por un espectrómetro y dos láseres acoplados a un microscopio óptico *Leica*. Las longitudes de onda de excitación de los láseres son 514 nm (verde) y 785 nm (NIR) lo que permite realizar los análisis con dos energías diferentes, multiplicándose las opciones de versatilidad del análisis y evitando posibles fenómenos de fluorescencia. El espectrómetro cuenta con dos ópticas modulares diferentes en función del láser empleado. En todos los casos se alcanza una resolución espectral de  $1 \text{ cm}^{-1}$  con una buena relación señal/ruido.

Por su parte, el microscopio *Leica* incorpora objetivos de 5x20x50 posibilitando obtener el máximo rendimiento de los fotones del láser para incrementar la sensibilidad del equipo, aumentando el efecto Raman. Además, la confocalidad permite alcanzar la máxima resolución lateral del microscopio, que lleva incorporado una pletina motorizada en XY para mayor comodidad y poder realizar el análisis por imagen Raman. El tratamiento de los datos obtenidos se ha llevado a cabo mediante un ajuste de los espectros empleando un modelo de función Lorentziana. Estas medidas han sido realizadas en los Servicios Generales de Investigación (SGIker-Laboratorio Singular de Multiespectroscopías Acopladas, Raman-LASPEA) de la Universidad del País Vasco UPV/EHU.

## 2.3. SISTEMA DE REACCIÓN

### 2.3.1 Equipo de reacción

El análisis del comportamiento de los catalizadores sintetizados se ha efectuado en un reactor tubular, a escala de laboratorio, de lecho fijo ubicado dentro de un horno de la marca *MICROACTIVITY-Reference*, modelo *MAP2GL1M5*. Dicho equipo permite simular las condiciones de tratamiento de efluentes gaseosos reales, reduciendo al máximo las limitaciones de transferencia de masa y energía. De este modo, este equipo experimental funciona con un gasto reducido de catalizador y reactivos, y rebaja al máximo el tiempo necesario para alcanzar estados estacionarios. En la Figura 2.7 se muestra un diagrama del dispositivo de reacción, que está dividido en tres zonas: zona de alimentación de reactivos, zona de reacción y zona de análisis (que se describe con mayor detalle en el Apartado 2.3.2).

#### Zona de alimentación

La zona de alimentación se subdivide en una sección de alimentación de gases y una sección de alimentación de líquidos. En la primera, se encuentran las líneas de entrada de los gases: aire, nitrógeno, hidrógeno y metano. Cada línea dispone de una válvula de corte y un medidor controlador de flujo másico *EL FLOW* de la casa *Bronkhorst High-Tech* para la regulación del caudal. Por otro lado, se dispone de dos líneas de entrada de reactivos líquidos (agua o hidrocarburos pesados) que son impulsados mediante una bomba de pistón de la casa *GILSON* modelo *307*. En este trabajo únicamente se ha empleado la línea de alimentación de agua, necesaria para los estudios de reformado con vapor de agua. Esta línea se precalienta en el interior de la zona de reacción a una temperatura de 180 °C con objeto de evitar posibles condensaciones aguas

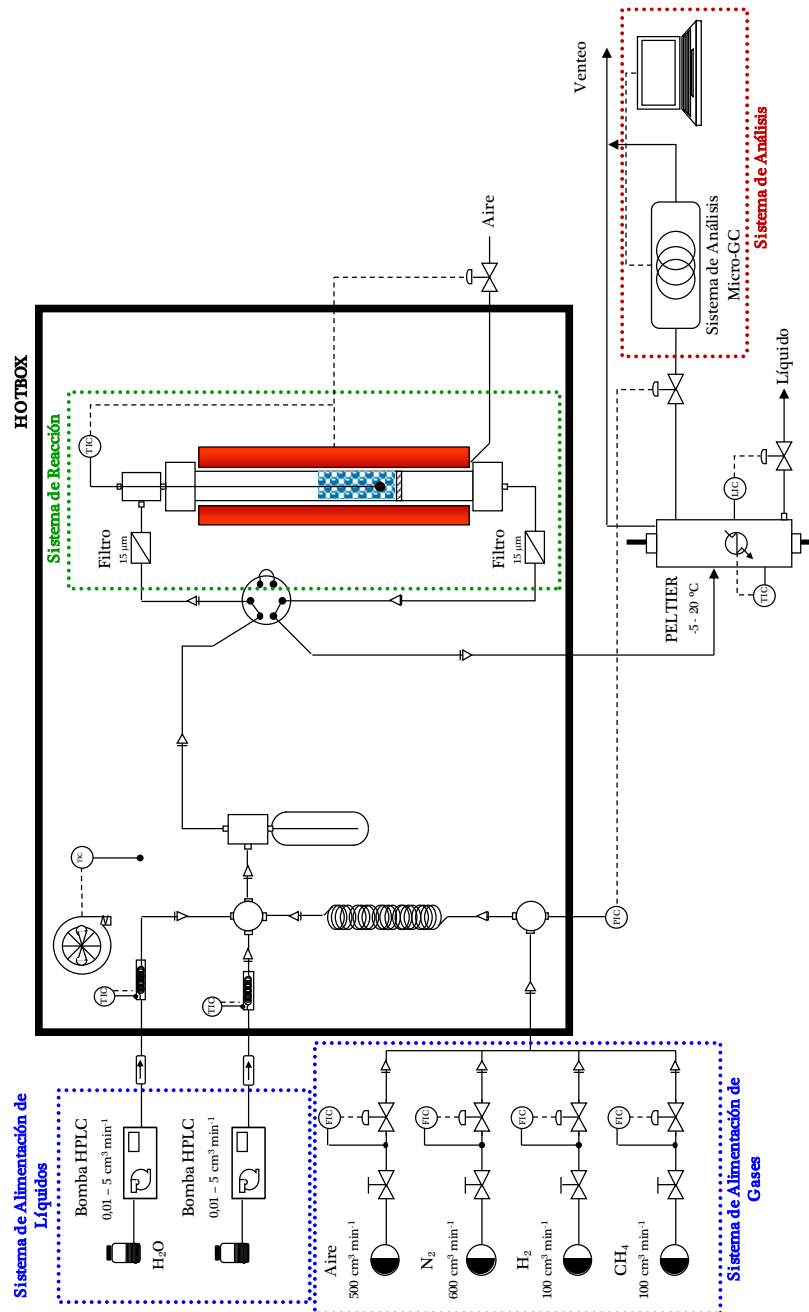


Figura 2.7. Diagrama de flujo del equipo experimental.



abajo. Para ello, se dispone de un controlador de temperatura PID (*digital Toho* modelo *TTM-0005*), que valora la señal proporcionada por un termopar tipo K y actúa sobre un relé que regula la potencia que le llega a la resistencia en función de la señal de control. A continuación, la mezcla de reacción gaseosa se hace circular a través de un volumen muerto de 300 cm<sup>3</sup>, con objeto de garantizar una adecuada homogeneización. Finalmente, la mezcla se dirige a una válvula de 6 vías modelo *AT36UWTY* de la casa *Vici Valco*, que permite introducir la corriente gaseosa en el reactor o cortocircuitarlo (*bypass*).

#### Zona de reacción

El reactor de lecho fijo consiste en un tubo de acero *Hastelloy* modelo *AE-CNLX9912-INC625* de la marca *Autoclave Engineers*, de 9 mm de diámetro interno, 14 mm de diámetro externo y 305 mm de longitud. A 138 mm de la base superior del tubo de acero dispone de una placa porosa de 20 µm. El reactor se encuentra situado en el interior de un horno, provisto de una carcasa calentada mediante una resistencia eléctrica. La temperatura alcanzada en el interior del reactor se controla mediante un termopar tipo K insertado por la parte superior del reactor. Dicho termopar está situado sobre el lecho del catalizador. Un controlador PID recibe la señal medida por el termopar y envía otra señal con el fin de regular la resistencia que proporciona el calor necesario para que se alcance la temperatura de reacción deseada.

### **2.3.2 Sistema de análisis de reacción**

Se ha diseñado un sistema adecuado de análisis en línea que facilita la obtención rápida y fiable de datos experimentales para conocer la evolución de la concentración de los reactivos y de los productos, a partir de las cuales se pueden determinar los valores de conversión y rendimiento bajo distintas

condiciones de operación. El método empleado para el seguimiento de las concentraciones de reactivos y productos ha sido la cromatografía gaseosa.

La cromatografía de gases es una técnica en la que los componentes de una mezcla se separan según las diferentes velocidades con que se desplazan a través de una fase estacionaria cuando son transportados por una fase móvil. Dicha técnica es especialmente adecuada para la separación de mezclas de sustancias gaseosas y/o fácilmente vaporizables. Una pequeña cantidad de muestra se inyecta en la corriente de gas inerte (fase móvil) que atraviesa una columna cromatográfica capaz de separar los elementos de la mezcla, los cuales emergen de la columna a distintos tiempos característicos y pasan a través de un sistema de detección.

La cromatografía de gases funciona porque las diferentes moléculas volátiles presentan características de retención únicas entre el sustrato de la columna y el gas portador. Estas diferencias conducen a la separación de los componentes y su consiguiente detección. La separación de los componentes constituye el requisito prioritario del análisis, de forma que el área integrada de cada pico corresponde a un único componente. Los resultados obtenidos en el procesamiento de una muestra compleja dependen principalmente de la elección de la columna y del detector [145,146].

Una vez realizada la separación de los componentes en la columna, el gas de muestra fluye a través del detector de conductividad térmica. El gas portador y de muestra se alimentan por separado a este detector a través de su correspondiente filamento térmicamente acondicionado. La conductividad térmica variable de las moléculas de muestra produce un cambio en la resistencia eléctrica del filamento de la muestra en comparación con el filamento del portador (detector de referencia).

En este caso particular, para el seguimiento de los reactivos y de los productos de reacción se ha empleado un microcromatógrafo de gases dispuesto en serie con el reactor (*Agilent* modelo *Micro-GC 3000A*) equipado con un inyector, válvulas de control de flujo, un detector de conductividad térmica y 4 columnas para la separación de productos.

La muestra gaseosa se introduce en la cámara previamente calentada del cromatógrafo. La cámara regula la temperatura de la muestra y la dirige al inyector. A continuación, el inyector conduce la muestra a la columna, mientras que una bomba de vacío contribuye a trasladar la muestra por el sistema. Después de atravesar el inyector, el gas de muestra se alimenta a la columna, que normalmente lo separa en los gases componentes.

#### Descripción de las columnas cromatográficas

Las columnas que conforman el sistema de análisis están integradas en 4 canales: A, B, C y D. El canal A está formado por una columna capilar *PLOT* de tamiz molecular 5 Å, cuyas dimensiones son 10 m de longitud y 0,32 mm de diámetro. Este canal está configurado para el análisis de gases nobles y gases permanentes como O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub>. El canal B está provisto de una columna capilar *PLOT U* que tiene unas medidas de 8 m de longitud y 0,32 mm de diámetro. Este canal está diseñado para el análisis de gases como CO<sub>2</sub>, hidrocarburos C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> (metano, etileno, etano, acetileno) y agua. El canal C se compone de una columna tipo *STABILWAX DB*, con 10 m de longitud y 0,5 mm de diámetro. Este canal analiza principalmente hidrocarburos C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> y componentes oxigenados. Por último, el canal D contiene una columna tipo *OV-1* de 0,15 mm de diámetro, adecuada para el análisis de hidrocarburos C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> y de compuestos aromáticos y sulfurados.

Tal y como se muestra en la Figura 2.8, el canal A está constituido por un microinyector con reflujos o *backflush* con un volumen de inyección variable. El sistema de *backflush* automático permite la programación de flujos así como la inversión de flujo en la columna para evitar la entrada de compuestos no deseados. Este dispositivo consiste en una pre-columna y una columna analítica, ambas acopladas a un punto de presión, que hace posible cambiar la dirección del flujo del gas portador a través de la pre-columna a un tiempo prefijado, denominado tiempo de *backflush*. Cuando los compuestos deseados son transferidos a la columna analítica, en la que se lleva a cabo la separación de los componentes, la válvula de *backflush* se acciona. Esto invierte el flujo en la pre-columna, con lo que los componentes que permanecen en ella son enviados a venteo.

#### Descripción del detector

El detector de la conductividad térmica (TCD) consiste en un bloque metálico caliente (catarómetro) con cavidades por las cuales circula el gas. Los sensores del catarómetro, colocados en las cavidades, son filamentos de platino, oro o tungsteno, o un termistor semiconductor que se calienta a temperaturas por encima del bloque metálico. La pérdida de calor que experimenta dicho

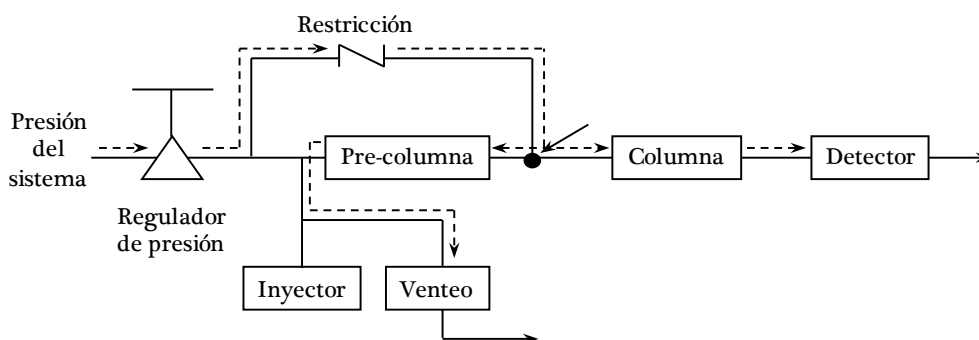


Figura 2.8. Sistema de *backflush* del *Micro-GC 3000A* de *Agilent*.

bloque depende de la velocidad a la que circulan los gases. Asimismo, la resistencia eléctrica de los filamentos es función de la temperatura. Para convertir los cambios de resistencia en señal eléctrica, los filamentos están incorporados en un circuito sencillo de puente de *Wheatstone*. Se dispone de dos pares de filamentos, por uno de los pares pasa el efluente (muestra) de la columna y por el otro únicamente el gas portador (referencia). Cuando los cuatro filamentos se encuentran a la misma temperatura, el puente está en equilibrio y no hay señal. Si, por el contrario, existe un cambio en la composición del gas, el puente se desequilibra y se genera una señal de salida. El gas portador utilizado ha sido helio.

#### Selección de las condiciones de análisis cromatográfico

La Tabla 2.2 muestra las condiciones de operación del cromatógrafo fijadas para la separación y detección óptima de los productos de reacción. Entre éstas destacan el programa de temperatura, la presión en la columna y los tiempos de muestreo, inyección, *backflush* y análisis.

Se dispone de un software de análisis cromatográfico *EZChrom SI* (*Versión 3.3.2 SPI*) que recoge el voltaje de salida de los detectores durante el análisis. A su término, el programa informático integra los datos y suministra un informe acompañado de un registro gráfico del cromatograma. Puede establecerse una relación entre el valor porcentual del área de pico integrado y la fracción molar de cada especie en la muestra. Tras una previa calibración se puede determinar la concentración de cada especie a la salida del reactor en todo momento y seguir, por tanto, el curso de la reacción. Debe mencionarse que estos factores de calibrado se han obtenido a partir del análisis de diferentes muestras patrón, consistentes en mezclas de gases como CO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, aire/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>, todas ellas en proporción conocida.

Tabla 2.2. Condiciones de operación del cromatógrafo para el análisis de los compuestos de reacción.

Parámetro	Canal A	Canal B	Canal C	Canal D
$T_{\text{entrada muestra, } ^\circ\text{C}}$	100	100	100	100
$T_{\text{inyector, } ^\circ\text{C}}$	100	100	100	100
$T_{\text{columna, } ^\circ\text{C}}$	100	70	60	60
$t_{\text{inyección, ms}}$	0	50	50	50
$t_{\text{backflush, s}}$	11	–	–	–
$t_{\text{muestreo, s}}$	240	240	240	240
$P_{\text{columna, kPa}}$	138	103	138	138
$P_{\text{post-muestreo, kPa}}$	138	138	172	172

### 2.3.3 Procedimiento de reacción

El análisis de las prestaciones de los catalizadores sintetizados en la oxidación parcial y el reformado con vapor de agua de metano se ha llevado a cabo mediante un número importante de ensayos realizados bajo distintas condiciones de operación en función de cada una de las estrategias de reformado investigadas.

El estudio del comportamiento catalítico en la conversión de metano a hidrógeno (gas de síntesis) se ha efectuado fundamentalmente sobre el proceso de oxidación parcial de metano (POM). De manera general, los experimentos diseñados para este propósito se han realizado bajo condiciones de reacción variadas en términos de composición de la alimentación, velocidad espacial y tiempo de operación en continuo. De este modo, se han establecido dos escenarios de operación que, dependiendo de los requerimientos exigidos al catalizador, pueden clasificarse como condiciones moderadas y severas de

reacción. Finalmente, en función del objetivo del ensayo se han empleado unas condiciones de temperatura específicas. La Tabla 2.3 resume la combinación de los parámetros de operación empleados en los diferentes ensayos catalíticos.

Debe señalarse que la totalidad de los experimentos catalíticos se han realizado a presión atmosférica con un caudal total de  $800 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . También se ha empleado siempre la misma masa de catalizador ( $W$ ), 0,125 g con una granulometría comprendida entre 0,3-0,5 mm, que ha sido diluido con cuarzo (0,8-1 mm) en una proporción másica de 1:3 para evitar la posible formación de puntos calientes y/o gradientes de temperatura. Asimismo, es importante señalar que previamente a cualquiera de las reacciones, los catalizadores de níquel han sido activados *in situ* por reducción con un flujo de  $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  de  $5\% \text{H}_2/\text{N}_2$  a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas (velocidad de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ), mientras que la temperatura de reducción del catalizador comercial de rodio utilizado como referencia ha sido ligeramente inferior,  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

En el primer grupo de ensayos del proceso POM se ha empleado una alimentación estequiométrica ( $\text{O/C}=1$ ) constituida por una mezcla de  $10\% \text{CH}_4$ ,  $5\% \text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  a balance y una velocidad espacial de  $38400 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Bajo estas condiciones, el comportamiento catalítico inicialmente ha sido evaluado en función de la temperatura, tanto en sentido ascendente desde  $200$  hasta  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  en intervalos de  $25\text{-}50^\circ\text{C}$  como descendente ( $850\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$ ), durante un periodo de tiempo acumulado individual de 10 horas, siendo el muestreo cromatográfico por triplicado para cada valor de temperatura. Además, esta reacción también se ha llevado a cabo en modo isoterma, a  $650$  y  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante un intervalo de 3 horas.

CAPÍTULO 2

Tabla 2.3. Resumen de las condiciones de operación utilizadas en los diferentes ensayos catalíticos.

Reformado	Velocidad espacial, $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$	Alimentación		$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{h}$		
		O/C	$\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2, \%$				
POM	38400	1	10/5/85	200-850	10		
				850-200	10		
				650	3		
				700	3		
				650	30		
				700	30		
Reformado	Velocidad espacial, $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$	Alimentación		$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{h}$		
		H <sub>2</sub> O/C	$\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2, \%$				
SRM	38400	0,8	15,6/6,3/78,1	200-850	10		
				850-200	10		
				4	10/40/50		
				3	10/30/60		
				2	10/20/70	850-200	10
				1	10/10/80		
				0,60	9,5/5,7/84,8		
				3	10/30/60	700	30

En un segundo grupo de experimentos, se ha utilizado una alimentación subestequiométrica ( $\text{O}/\text{C}=0,8$ ) compuesta por una corriente de 15,6% $\text{CH}_4$ , 6,3% $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  a balance que equivale a una velocidad espacial más elevada, 60000  $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$ . En este caso, se ha operado a temperatura constante durante 30 horas, siendo los niveles térmicos analizados 650 y 700  $^\circ\text{C}$ .



En lo que se refiere a los experimentos de reformado con vapor de agua de metano (SRM), la velocidad espacial ( $38400 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) se ha mantenido constante. De este modo, en un primer bloque se ha realizado el estudio de la actividad a temperatura programada desde 200 hasta 850 °C y también en sentido descendente (850-200 °C), de manera análoga a la secuencia descrita para los ensayos POM, es decir, en intervalos de 25-50 °C y con un registro de datos cromatográficos por triplicado para cada nivel térmico. Por otro lado, este análisis se ha complementado con varios ensayos adicionales en los que se ha variado la relación molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  alimentada en el intervalo 0,6-4. Estos ensayos se han realizado a temperatura variable en sentido descendente (850-200 °C). Finalmente, la reacción SRM se ha investigado en modo isoterma a 700 °C durante un periodo de operación prolongado, 30 horas.

En todos los ensayos catalíticos la conversión de metano,  $X_{\text{CH}_4}$  (%), se ha calculado en función de la Ecuación 2.12:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{F_{\text{CO,sal.}} + F_{\text{CO}_2,\text{sal.}}}{F_{\text{CH}_4,\text{ent.}}} \cdot 100 \quad (2.12)$$

donde  $F_{\text{CO,sal.}}$  y  $F_{\text{CO}_2,\text{sal.}}$  representan los caudales molares de CO y  $\text{CO}_2$  a la salida del reactor respectivamente y  $F_{\text{CH}_4,\text{ent.}}$  el caudal molar de  $\text{CH}_4$  a la entrada del reactor. La selección de esta expresión de cálculo se ha realizado sobre la base de la transformación del hidrocarburo en los productos de reformado de interés, CO y  $\text{CO}_2$ . En cuanto al análisis del rendimiento,  $Y$ , hacia los productos de reacción principales,  $\text{H}_2$ , CO, y  $\text{CO}_2$ , se ha determinado a partir de las siguientes ecuaciones:

$$Y_{\text{H}_2} = \frac{F_{\text{H}_2,\text{sal.}}}{2 \cdot F_{\text{CH}_4,\text{ent.}}} \quad (2.13)$$

$$Y_{\text{CO}} = \frac{F_{\text{CO,sal.}}}{F_{\text{CH}_4,\text{ent.}}} \quad (2.14)$$

$$Y_{\text{CO}_2} = \frac{F_{\text{CO}_2,\text{sal.}}}{F_{\text{CH}_4,\text{ent.}}} \quad (2.15)$$

donde  $F_{\text{H}_2,\text{sal.}}$  es el caudal molar de  $\text{H}_2$  a la salida del reactor.

La evolución de las composiciones de equilibrio de los distintos sistemas de reacción estudiados se ha establecido con el software *HSC Chemistry* (versión 7.1). A partir de una extensa base de datos que contiene valores de entalpía, entropía y capacidad calorífica de más de 25000 compuestos químicos, este programa informático define el equilibrio termodinámico mediante el método de minimización de la energía de Gibbs [147]. Como información de partida para la simulación se deben indicar las sustancias y fases potencialmente estables en el medio de reacción ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , todas ellas en fase gas, y  $\text{C}$  en fase sólida), las cantidades iniciales de cada una de ellas y la temperatura de reacción. De esta manera, el software predice la cantidad de productos en el equilibrio en condiciones isothermas e isobáricas.

Por otra parte, para cuantificar la formación de depósitos carbonosos (coque) durante un determinado ensayo catalítico a temperatura constante, se ha empleado la siguiente expresión (Ecuación 2.16), que evalúa la cantidad de coque depositado por cantidad de metano convertido y unidad de tiempo ( $S$ ,  $\mu\text{mol C mol CH}_{4,\text{r.}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ):

$$S = \frac{M \cdot W \cdot 10^6}{(1 - M) \cdot \text{PM}_{\text{C}} \cdot t \cdot \left( F_{\text{CH}_4,\text{ent.}} \cdot t - \int_0^t F_{\text{CH}_4}(t) dt \right)} \quad (2.16)$$

donde  $M(\%)$  representa la cantidad de coque expresada como el cociente entre la masa de coque y la masa total de la muestra,  $W(\text{g})$  es la masa de catalizador,  $PM_C$  es la masa atómica del carbono ( $12,01 \text{ g mol}^{-1}$ ) y  $t$  (h) es la duración del ensayo catalítico.



## **Capítulo 3**

### **CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE NÍQUEL CON BASE DE ESPINELA SOPORTADOS SOBRE ÓXIDOS DE CERIO**

---



### 3. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE NÍQUEL CON BASE DE ESPINELA SOPORTADOS SOBRE ÓXIDOS DE CERIO

El diseño de catalizadores de níquel activos, selectivos y estables para la oxidación parcial de metano ha sido tradicionalmente un campo de estudio de elevado interés por la comunidad científica. Esta intensa labor investigadora está sustentada por dos motivos fundamentales. En primer lugar, la oxidación parcial constituye una tecnología de producción de hidrógeno (o gas de síntesis) más económica en términos de costes de operación con respecto al reformado con vapor de agua. En segundo lugar, el níquel es una fase activa ampliamente reconocida como alternativa a los costosos, pero altamente activos y duraderos, metales nobles (rodio y platino, principalmente).

Las formulaciones más convencionales e investigadas de catalizadores de níquel emplean como soporte alúmina o alúmina con promotores, entre los que destacan  $\text{CeO}_2$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$ , y utilizan óxido de níquel como precursor. En contraposición, en esta Tesis Doctoral, y más en concreto en el presente capítulo, se abordará la preparación y el análisis físico-químico detallado de una serie de novedosos catalizadores de níquel obtenidos a partir de aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ), en vez de  $\text{NiO}$ , y óxidos de cerio como soporte ( $\text{CeO}_2$  y  $\text{Ce}_{0.13}\text{Zr}_{0.87}\text{O}_2$ ). De este modo, se tratará de ofrecer un estudio exhaustivo de las propiedades texturales, estructurales, redox y metálicas de los precursores catalíticos, constituidos por la espinela soportada, y de los catalizadores resultantes, procedentes de la activación por reducción a elevada temperatura. Este análisis además estará acompañado por la comparación de las características de estos nuevos materiales y sus homólogos preparados a partir de  $\text{NiO}$ .

### 3.1. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

En este trabajo de investigación se han empleado dos soportes de naturaleza reducible constituidos por un óxido de cerio puro ( $\text{CeO}_2$ ) y un óxido mixto de cerio-circonio con una relación molar Ce/Zr de 0,15 ( $\text{Ce}_{0,13}\text{Zr}_{0,87}\text{O}_2$ , denominado CZ). La composición de este segundo soporte se ha elegido teniendo en cuenta dos consideraciones; por un lado, usar un soporte con un contenido bajo en cerio y, por otro lado, evaluar la influencia de la inserción de circonio en la estructura de la ceria. En ambos casos, la composición nominal de los óxidos especificados por las casas suministradoras se ha verificado con un análisis elemental mediante espectroscopía de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES). Como paso previo a la síntesis de los catalizadores, los soportes han sido estabilizados térmicamente por calcinación en aire a 850 °C durante 8 horas en un horno de mufla.

Por otro lado, se han seleccionado el acetato de níquel,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , y el nitrato de aluminio,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , como sales precursoras de níquel y aluminio, respectivamente. Cabe señalar que se ha elegido acetato de níquel en lugar de nitrato de níquel porque su uso puede ofrecer ventajas complementarias que afectan a la dispersión y tamaño de cristalito del catalizador resultante [148].

La Figura 3.1 ilustra de forma esquemática la ruta de síntesis de los catalizadores de níquel investigados. Como contenido metálico de referencia se ha fijado 15% de níquel en peso. La preparación de los dos grupos de catalizadores, tanto aquellos derivados de aluminato de níquel como aquellos obtenidos a partir de óxido de níquel, se ha realizado mediante precipitación sobre el soporte correspondiente.



CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE NÍQUEL  
CON BASE DE ESPINELA SOPORTADOS SOBRE ÓXIDOS DE CERIO

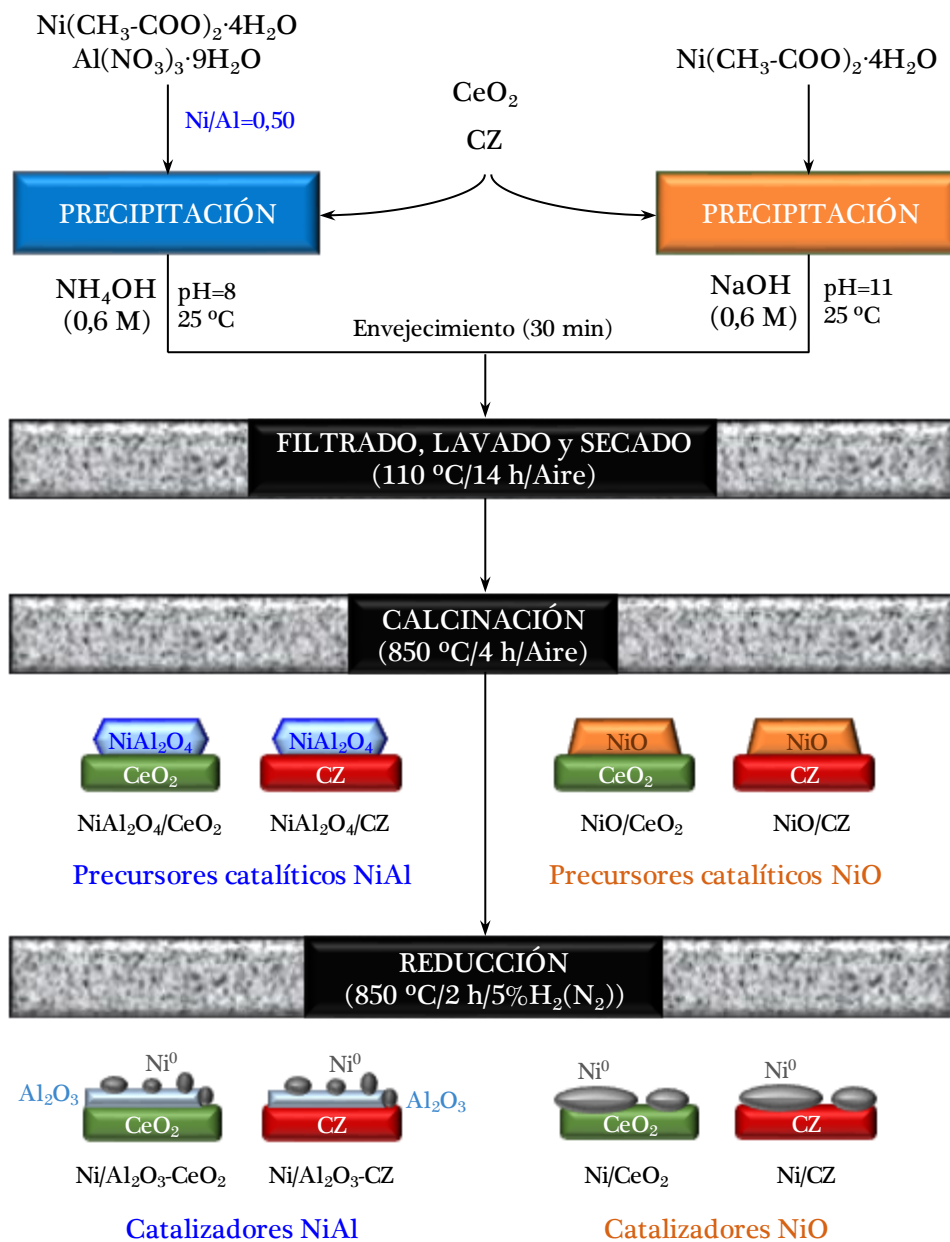


Figura 3.1. Diagrama descriptivo del método de síntesis de los catalizadores basados en aluminato de níquel (NiAl) y óxido de níquel (NiO).

En el caso de los precursores catalíticos de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , en primer lugar se han disuelto individualmente las sales de acetato de níquel y nitrato de aluminio. Seguidamente, la disolución acuosa resultante de la mezcla de ambas sales (con una relación molar  $\text{Ni/Al}=0,50$ ) se ha homogeneizado conjuntamente con el soporte (3 g) durante 30 minutos. La precipitación se ha llevado a cabo mediante la adición gota a gota de una disolución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,6 M a temperatura ambiente, desde un valor de  $\text{pH}\approx 3$  (suspensión inicial) hasta un valor de  $\text{pH}=8$ . A continuación, el precipitado se ha envejecido durante 30 minutos antes de ser filtrado y lavado con abundante agua desionizada caliente ( $90\text{ }^\circ\text{C}$ ) para eliminar las posibles trazas del agente precipitante. La nomenclatura establecida para los catalizadores obtenidos es  $\text{NiAl}(15)\text{-CeO}_2$  y  $\text{NiAl}(15)\text{-CZ}$ , donde  $\text{NiAl}$  hace referencia al precursor de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ), el valor numérico entre paréntesis representa el contenido metálico nominal (15% de níquel en peso) y la parte final indica el soporte usado ( $\text{CeO}_2$  o CZ). Además, se ha utilizado el mismo procedimiento para preparar un catalizador másico de aluminato de níquel ( $\text{NiAl}(33)$ , con un contenido de níquel del 33% en peso).

Por otra parte, los precursores catalíticos basados en  $\text{NiO}$ , y análogamente denominados  $\text{NiO}(15)\text{-CeO}_2$  y  $\text{NiO}(15)\text{-CZ}$ , se han sintetizado de manera muy similar. En este caso, únicamente se ha empleado acetato de níquel como sal metálica y el agente precipitante seleccionado para lograr el valor de  $\text{pH}$  requerido ( $\text{pH}=11$ ) ha sido una disolución de  $\text{NaOH}$  0,6 M.

Los sólidos obtenidos se han secado a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  en una estufa durante 14 horas. Posteriormente, se han calcinado en aire a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas con una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Este último paso promueve la formación del precursor de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  o  $\text{NiO}$ ). A continuación, las muestras han sido empastilladas, molidas y tamizadas a un tamaño de 0,3-

0,5 mm. La obtención del catalizador activo, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce(Zr)O<sub>2</sub> o Ni/Ce(Zr)O<sub>2</sub> dependiendo del precursor metálico depositado, requiere una etapa adicional de activación consistente en una reducción a 850 °C durante 2 horas con una corriente gaseosa de 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Este tratamiento permite la transformación de la fase oxidada de níquel a la fase metálica (Ni<sup>0</sup>).

Con fines comparativos, se ha utilizado como referencia un catalizador convencional con rodio como fase activa. En concreto, se ha optado por un catalizador comercial soportado sobre alúmina con un contenido nominal del 1% de rodio en peso y que se ha codificado como Rh(1)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tras una etapa de calcinación a 850 °C durante 4 horas, la muestra se ha reducido a 700 °C durante 2 horas con la misma corriente de hidrógeno diluida (5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>).

## **3.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS SOPORTES, PRECURSORES Y CATALIZADORES**

### **3.2.1. Composición y propiedades texturales**

La composición química de los soportes y de los precursores catalíticos se ha determinado mediante espectroscopía de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) tras una disgregación ácida de las muestras (Apartado 2.2.1). Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.1. El análisis químico corrobora que, independientemente del precursor (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> o NiO), todas las muestras sintetizadas poseen una carga metálica real próxima al valor nominal (15% en peso para los precursores soportados y 33% en peso para la muestra de aluminato de níquel másica (NiAl(33))). Únicamente el precursor catalítico NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> posee un contenido de níquel ligeramente inferior (13% en peso). Por otra parte, la composición elemental de las muestras NiAl evidencia una relación molar Ni/Al cercana a la deseada (Ni/Al=0,50).

Tabla 3.1. Composición química de los soportes CeO<sub>2</sub> y CZ y los precursores catalíticos NiAl y NiO.

Precursor	Fase de Ni	C <sub>Ni</sub> , %	NiO, %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	CeO <sub>2</sub> , %	ZrO <sub>2</sub> , %	Ni/Al
CeO <sub>2</sub> (soporte)	-	-	-	-	100	-	-
CZ (soporte)	-	-	-	-	17	83	-
NiAl(33)	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	33,1	42,2	57,8	-	-	0,50
NiAl(15)-CeO <sub>2</sub>	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	12,8	16,2	24,5	59,3	-	0,45
NiAl(15)-CZ	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	14,6	18,6	25,3	11,0	45,2	0,50
NiO(15)-CeO <sub>2</sub>	NiO	14,0	17,8	-	82,2	-	-
NiO(15)-CZ	NiO	14,0	17,8	-	20,7	61,5	-

Las propiedades texturales de los soportes y los precursores catalíticos se han examinado mediante adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C, cuyo procedimiento experimental se ha descrito anteriormente en el Apartado 2.2.3. En la Figura 3.2 se muestra la evolución del volumen de nitrógeno adsorbido con la presión relativa para los soportes empleados. Según la clasificación de Brunauer, los perfiles de las isothermas obtenidas para los dos óxidos de cerio calcinados a 850 °C se ajustan al tipo IV, correspondiente a materiales mesoporosos [108]. Estas curvas se caracterizan por la presencia de un ciclo de histéresis entre los perfiles de adsorción y desorción, apreciándose un aumento significativo de la cantidad de volumen adsorbido para presiones relativas altas como consecuencia del fenómeno de condensación capilar de los poros.

Sin embargo, según el perfil de histéresis, que está directamente relacionado con la estructura de los poros, se observa que existen diferencias entre los soportes estudiados. De este modo, el óxido de cerio puro presenta principalmente poros cilíndricos uniformes (histéresis tipo H1) mientras que en el caso del óxido mixto el perfil se altera notablemente y predominan los poros con cuello de botella (H2), según la clasificación de la IUPAC [111]. En ambos

CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE NÍQUEL  
CON BASE DE ESPINELA SOPORTADOS SOBRE ÓXIDOS DE CERIO

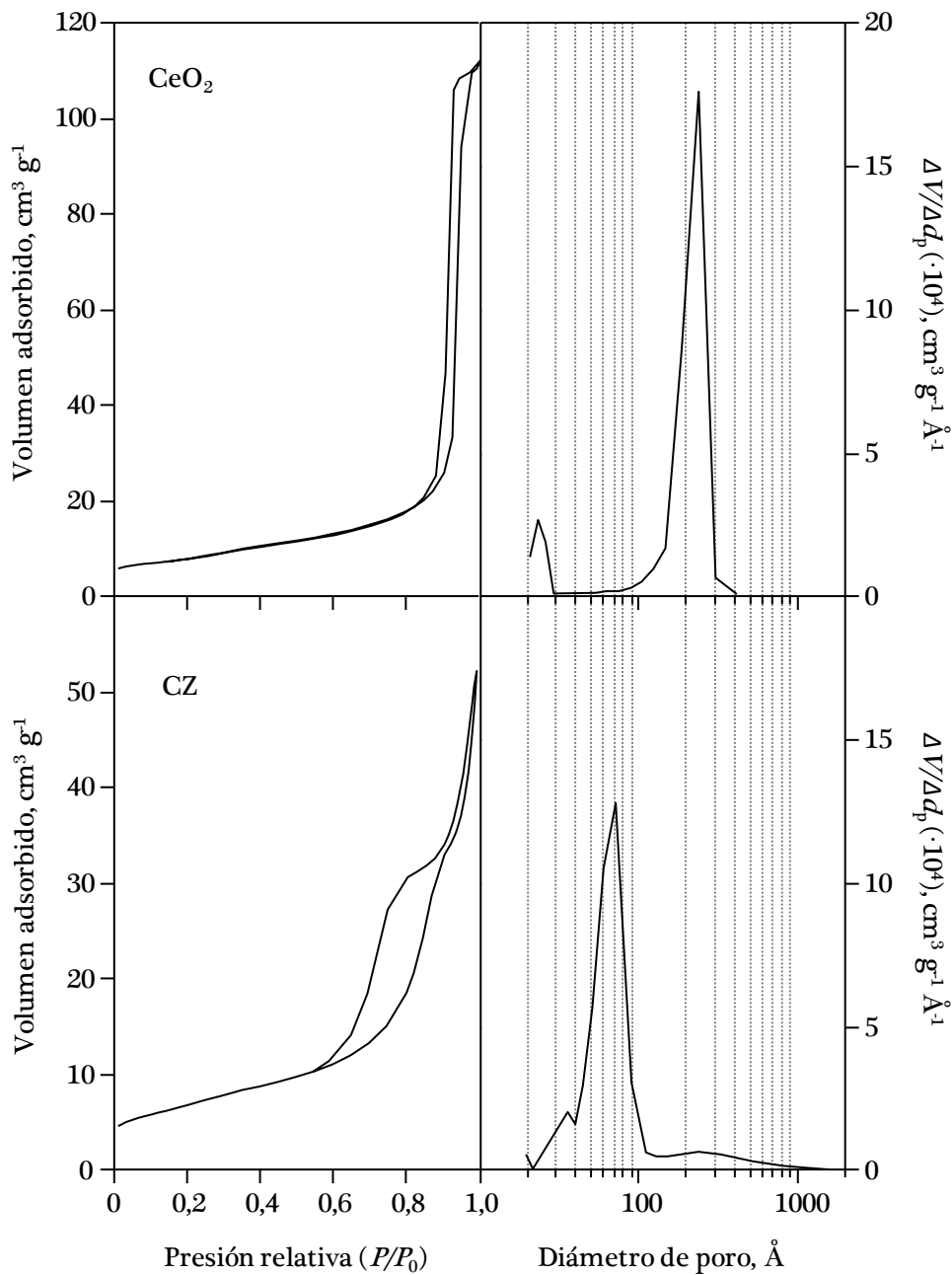


Figura 3.2. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y distribución de tamaño de poro de los soportes CeO<sub>2</sub> y CZ.

casos, el ciclo de histéresis se cierra para un valor de presión relativa no inferior a 0,42, valor característico del nitrógeno y relacionado con sus propiedades en estado líquido [106].

La Tabla 3.2 resume las propiedades de los soportes calcinados: superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volumen de poros ( $V_p$ ) y tamaño medio de poro ( $d_p$ ). Ambos soportes muestran un área superficial similar comprendida entre  $24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (CZ) y  $28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ( $\text{CeO}_2$ ) y coinciden con las referenciadas en la literatura para muestras análogas sometidas a un tratamiento térmico comparable [149,150]. No obstante, las distribuciones de tamaño de poro representadas en la Figura 3.2 sugieren divergencias notables entre ambas muestras. En el soporte de ceria se advierte una distribución prácticamente unimodal, con un diámetro de poro predominante de aproximadamente  $240 \text{ \AA}$  (siendo el tamaño medio de poro de  $200 \text{ \AA}$ , Tabla 3.2). Por el contrario, el perfil del óxido mixto CZ exhibe una distribución centrada en torno a  $70 \text{ \AA}$ , significativamente inferior a la mostrada por la ceria. Además, en este caso se encuentra una contribución apreciable de poros de elevado diámetro con un máximo en torno a  $300 \text{ \AA}$ . Así, el tamaño medio de poro resultante es  $100 \text{ \AA}$ .

También se ha llevado a cabo el estudio de las propiedades texturales de la espinela de aluminato de níquel  $\text{NiAl}(\text{O})_3$  en su forma másica. Esta muestra posee una superficie específica de  $87 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , que concuerda con los valores disponibles en la bibliografía para esta espinela obtenida tras un tratamiento térmico similar (en el intervalo  $800\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [151-153]. La distribución de poros es unimodal, con un máximo en torno a  $130 \text{ \AA}$ , siendo el tamaño medio de poro

Tabla 3.2. Propiedades texturales de los soportes  $\text{CeO}_2$  y CZ.

Soporte	$S_{\text{BET}}, \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$V_p, \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$d_p, \text{ \AA}$
$\text{CeO}_2$	28	0,17	199
CZ	24	0,06	100

próximo a 100 Å. De acuerdo con el perfil de histéresis (Figura 3.3), los poros pueden considerarse cilíndricos uniformes (H1). Como se ha anticipado anteriormente, y se confirmará posteriormente, un tratamiento reductor a elevada temperatura (850 °C) implica la transformación de la estructura de la espinela a un sistema catalítico en el que la fase metálica (níquel) está depositada sobre  $\gamma$ -alúmina ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Las propiedades texturales de la muestra NiAl(33) reducida no difieren sustancialmente de las definidas para el precursor calcinado (Tabla 3.3). Así, se observa una ligera disminución del área superficial hasta  $78 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y un leve crecimiento del tamaño medio de poro (118 Å). Indicar que estos poros mantienen su morfología cilíndrica a juzgar por la conservación del ciclo de histéresis H1.

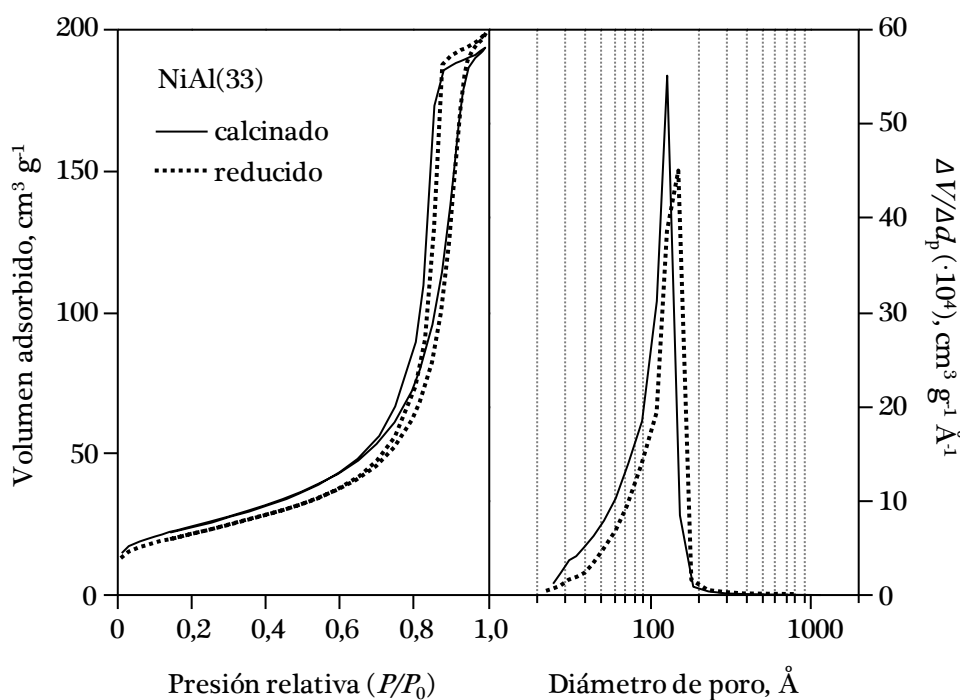


Figura 3.3. Isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  y distribución de tamaño de poro de la muestra NiAl(33): (—) precursor catalítico y (···) catalizador.

Tras la incorporación del aluminato de níquel sobre los soportes de cerio (precursores catalíticos calcinados), se ha determinado un área superficial de  $54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para la muestra NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y de  $52 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para la muestra NiAl(15)-CZ (Figura 3.4, Tabla 3.3). Comparativamente estos valores suponen un aumento significativo con respecto a la superficie específica de los soportes correspondientes ( $28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para el soporte CeO<sub>2</sub> y  $24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para el soporte CZ). Este incremento se atribuye evidentemente a la contribución de la espinela a la superficie resultante del precursor calcinado. La importancia de esta aportación también se ve reflejada en el tamaño medio de poro de los precursores, en torno a  $125 \text{ \AA}$  para NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y  $100 \text{ \AA}$  para NiAl(15)-CZ, que es relativamente similar al determinado para la espinela másica ( $100 \text{ \AA}$ ).

Por otra parte, es importante recalcar que la deposición de la espinela sobre el óxido de cerio sugiere un cierto taponamiento de sus poros, ya que en el precursor NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> no se advierte una presencia muy relevante de poros de tamaño próximo a  $240 \text{ \AA}$  característicos del soporte. En el caso de la muestra NiAl(15)-CZ no se pueden extraer conclusiones sobre el efecto de la incorporación de la fase de níquel puesto que el tamaño medio de poro del precursor calcinado, el óxido mixto y el aluminato de níquel másico es virtualmente idéntico (alrededor de  $100 \text{ \AA}$ ). Finalmente, debe señalarse que las características texturales de los precursores reducidos experimentan, en el caso de la superficie específica, una ligera disminución (entre 8-11%), y un apreciable incremento (13-31%) en lo que al tamaño medio de poro se refiere.

Los resultados de caracterización textural de las muestras que poseen NiO como fase precursora revelan, con respecto a los soportes, una pérdida considerable de superficie específica (siendo el área  $8$  y  $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para las muestras NiO(15)-CeO<sub>2</sub> y NiO(15)-CZ, respectivamente), debido principalmente a la baja superficie del óxido de níquel ( $< 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y al taponamiento de los



CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE NÍQUEL  
CON BASE DE ESPINELA SOPORTADOS SOBRE ÓXIDOS DE CERIO

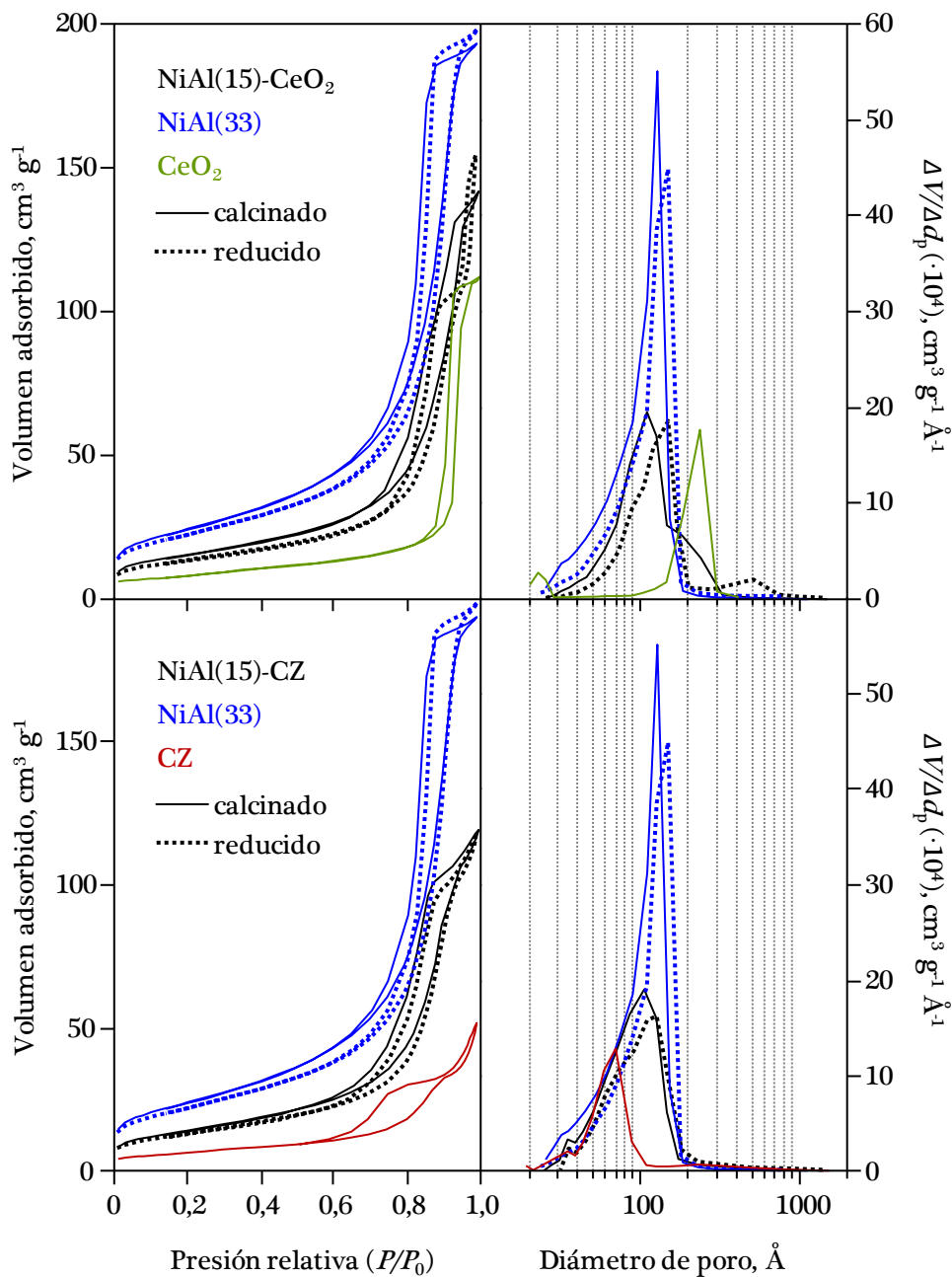


Figura 3.4. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y distribución de tamaño de poro de las muestras NiAl: (—) precursores y (···) catalizadores.

Tabla 3.3. Propiedades texturales de los precursores catalíticos NiAl y NiO.

Precursor	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_p, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$d_p, \text{Å}$
NiAl(33)	87 (78)	0,30 (0,30)	102 (118)
NiAl(15)-CeO <sub>2</sub>	54 (48)	0,22 (0,18)	124 (163)
NiAl(15)-CZ	52 (48)	0,17 (0,17)	102 (115)
NiO(15)-CeO <sub>2</sub>	8 (5)	0,03 (0,01)	334 (394)
NiO(15)-CZ	12 (12)	0,04 (0,04)	110 (108)
Rh(1)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	132 (125)	0,42 (0,34)	99 (88)

Los valores entre paréntesis corresponden a las muestras reducidas.

poros. Esta caída va a su vez acompañada de una importante disminución en el volumen de poros de estos precursores ( $0,03\text{-}0,04 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) frente a sus homólogos basados en NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $0,17\text{-}0,24 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) (Tabla 3.3). De hecho, la Figura 3.5, en la que se incluye la comparación entre las isotermas de adsorción-desorción y la distribución de tamaño de poro de ambos precursores NiO en relación a sus correspondientes soportes (CeO<sub>2</sub> o CZ), refleja que tras la incorporación del metal se produce un taponamiento de los poros, prácticamente completo en el caso de NiO(15)-CeO<sub>2</sub> y apreciable en la muestra NiO(15)-CZ. Sobre la base de estos datos, se establece que el uso de aluminato de níquel como fase catalítica precursora proporciona muestras con superficies específicas notablemente superiores a las obtenidas a partir del óxido de níquel. Por otra parte, al igual que en el caso de los catalizadores NiAl, la activación por reducción de las muestras NiO no conlleva modificaciones notorias en las propiedades texturales con respecto a los precursores calcinados (Tabla 3.3).

Finalmente, debe remarcarse que el catalizador comercial de rodio (Rh(1)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) presenta la superficie específica más elevada de todos los catalizadores investigados, con un valor de  $132 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Asimismo, el análisis textural de esta muestra revela un volumen de poros relativamente superior ( $0,43 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) y un tamaño medio de poro similar al obtenido para los

CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE NÍQUEL  
CON BASE DE ESPINELA SOPORTADOS SOBRE ÓXIDOS DE CERIO

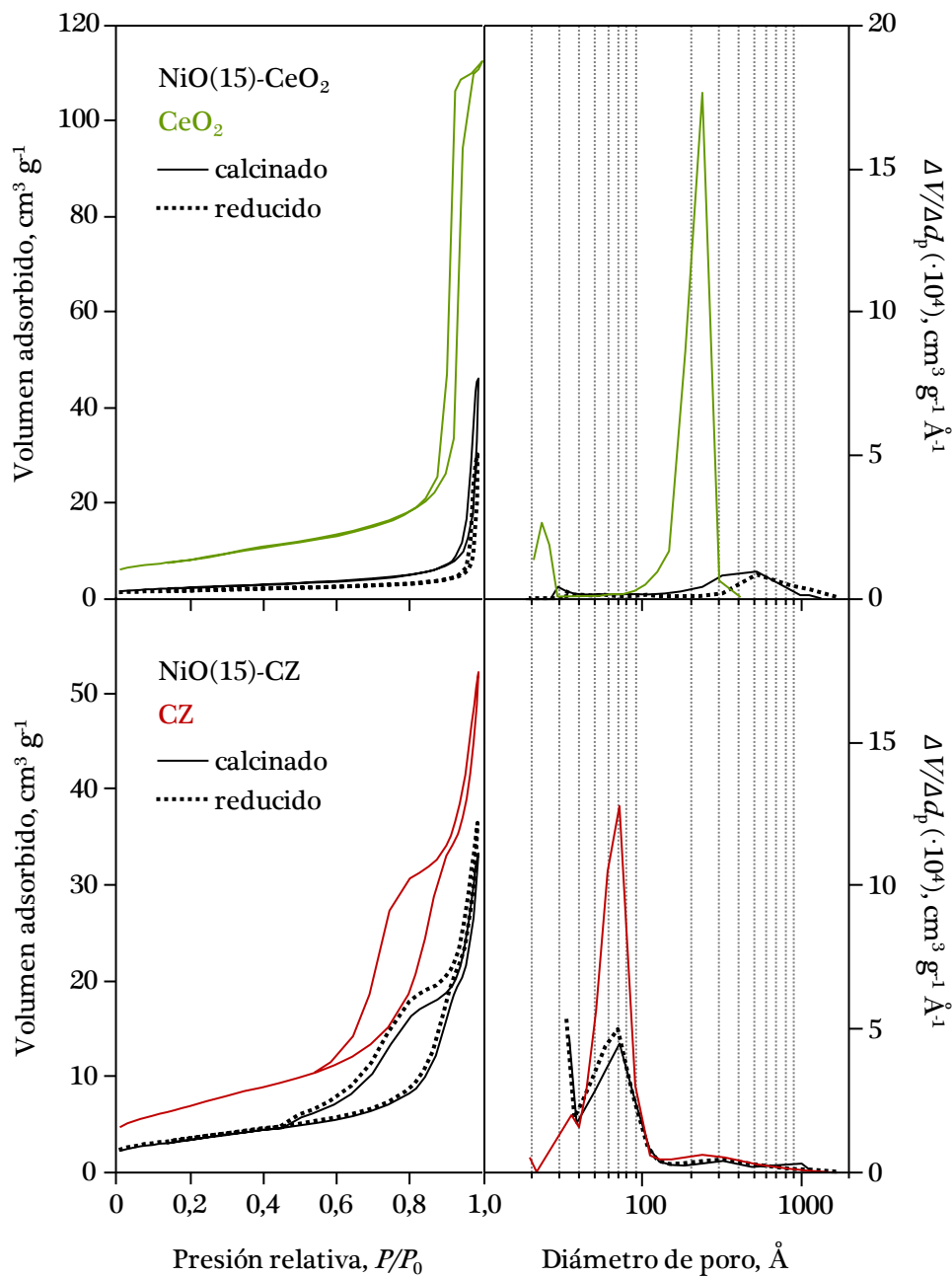


Figura 3.5. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y distribución de tamaño de poro de las muestras NiO: (—) precursores y (···) catalizadores.

precursores basados en NiAl (en torno a 100 Å). Además, la etapa de activación, consistente en una reducción a 700 °C durante 2 horas con hidrógeno diluido, tampoco influye significativamente en las propiedades texturales de esta muestra comercial (Tabla 3.3).

### **3.2.2. Propiedades estructurales y naturaleza de las especies Ni<sup>2+</sup> a nivel superficial**

Las propiedades estructurales de los soportes, los precursores calcinados y las muestras reducidas se han evaluado mediante difracción de rayos X (XRD) empleando las fichas JCPDS como referencia, tal y como se ha detallado en el Apartado 2.2.4. Esta técnica ofrece información valiosa acerca de la naturaleza y tamaño de cristalito de la fase metálica depositada sobre los soportes, los cambios inducidos por la etapa de reducción a alta temperatura y las posibles interacciones entre el soporte y la fase activa. Primeramente, el interés se ha centrado en la identificación de las estructuras cristalinas del Ni<sup>2+</sup> mientras que el efecto del tratamiento reductor se ha abordado en apartados posteriores (Apartados 3.2.3 y 3.2.4) en combinación con los resultados de técnicas de caracterización adicionales (H<sub>2</sub>-TPR y TEM).

Como punto de referencia inicial, se ha realizado el análisis de los patrones de difracción de los óxidos basados en cerio calcinados (CeO<sub>2</sub> y CZ) (Figura 3.6). Las señales de difracción situadas en  $2\theta=28,7^\circ$ ,  $33,3^\circ$ ,  $47,7^\circ$ ,  $56,5^\circ$ ,  $59,3^\circ$ ,  $69,6^\circ$ ,  $76,9^\circ$ ,  $79,3^\circ$  y  $88,6^\circ$  son características de la estructura cúbica de la ceria pura (JCPDS 89-8436). Para el soporte modificado con circonio se aprecia que los picos de difracción se desplazan gradualmente hacia valores superiores de  $2\theta$  (JCPDS 88-2397, ficha que corresponde a un óxido mixto de composición Ce<sub>0,12</sub>Zr<sub>0,88</sub>O<sub>2</sub>), debido a la inserción estructural del circonio en la red de la ceria [154,155]. Es conocido que la incorporación de cantidades elevadas de este

elemento dopante, es decir, para relaciones Ce/Zr molares inferiores a la unidad, induce un desplazamiento progresivo de los iones de oxígeno que provoca una transición de la estructura cúbica a tetragonal [63,156,157]. Por otra parte, la homogeneidad estructural de este óxido queda corroborada debido a que, por una parte, no se encuentran señales de difracción atribuibles a circonia monoclinica segregada (JCPDS 89-9066,  $2\theta=28,2^\circ$  y  $31,5^\circ$ ) y, por otra parte, tampoco se evidencia una falta de simetría en las señales, lo que descarta la existencia de ceria como fase segregada [158,159].

La Figura 3.6 también recoge el difractograma de la espinela másica calcinada (NiAl(33)). El conjunto de señales de difracción en posiciones  $2\theta=19,2^\circ$ ,  $31,5^\circ$ ,  $37,1^\circ$ ,  $45,1^\circ$ ,  $59,9^\circ$ ,  $65,7^\circ$ ,  $78,5^\circ$  y  $83,2^\circ$  pueden asignarse inequívocamente a la fase de aluminato de níquel con estructura cúbica (JCPDS

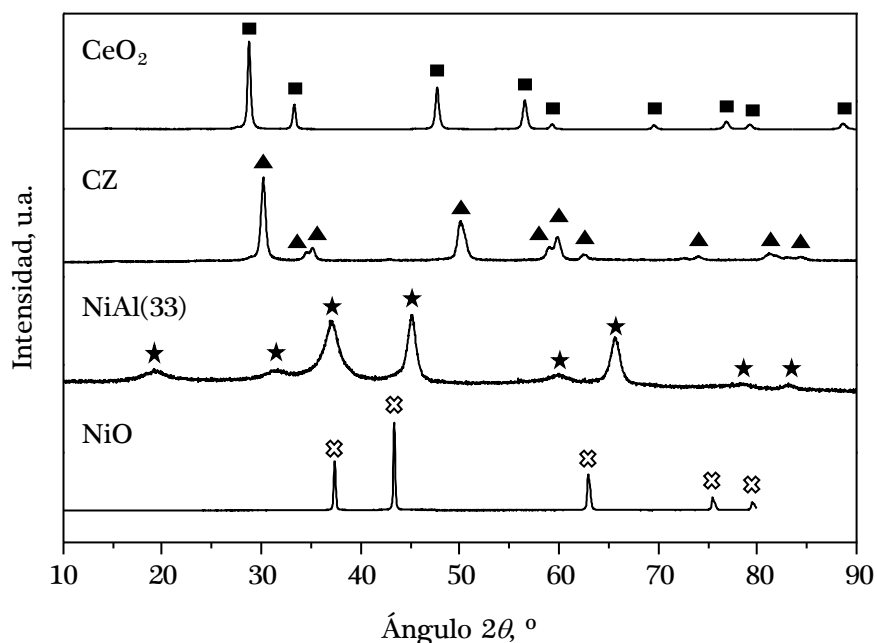


Figura 3.6. Difractogramas de los soportes CeO<sub>2</sub> y CZ, el precursor catalítico NiAl(33) y una muestra másica de NiO.

78-1601) [160-163]. Desde el punto de vista de la homogeneidad estructural, puede asegurarse que la inserción del níquel en la red cristalina de la espinela es completa, ya que no se observan las señales características del óxido de níquel localizadas en  $2\theta=43,3^\circ$  y  $62,9^\circ$  (JCPDS 89-7131), que sugerirían la presencia masiva de NiO como fase segregada y con un tamaño de cristalito apreciable ( $> 5$  nm). A efectos comparativos, en la Figura 3.6 se ha incluido el patrón de difracción de una muestra de NiO másica preparada por calcinación directa de acetato de níquel en aire a  $850^\circ\text{C}$  durante 4 horas.

En resumen, los resultados derivados del análisis XRD de la muestra NiAl(33) permiten evidenciar la formación exclusiva de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  de composición estequiométrica ( $\text{Ni}/\text{Al}=0,50$ ) y por tanto, concluir que la precipitación constituye una ruta de síntesis válida para producir precursores catalíticos estructuralmente homogéneos [153,161].

Los patrones de difracción de los precursores calcinados NiAl(15)- $\text{CeO}_2$ , NiAl(15)-CZ, NiO(15)- $\text{CeO}_2$  y NiO(15)-CZ se muestran en la Figura 3.7. Como cabe esperar, estos difractogramas se caracterizan por la presencia de las señales de difracción vinculadas a la fase de níquel depositada y al soporte correspondiente. De acuerdo con la relativamente baja concentración de níquel de estos catalizadores, las únicas señales visibles corresponden a los picos más intensos de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ( $2\theta=37,1^\circ$ ,  $45,1^\circ$  y  $65,7^\circ$ ) y de NiO ( $2\theta=37,4^\circ$ ,  $43,4^\circ$  y  $63,0^\circ$ ) en los precursores NiAl y NiO, respectivamente.

La naturaleza de las especies de níquel presentes a nivel superficial en los precursores calcinados NiAl y NiO se ha analizado mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) siguiendo el procedimiento especificado en el Apartado 2.2.6. Los espectros correspondientes a la región Ni  $2p_{3/2}$  se presentan en la Figura 3.8. Los perfiles de todas las muestras están claramente

CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE NÍQUEL  
CON BASE DE ESPINELA SOPORTADOS SOBRE ÓXIDOS DE CERIO

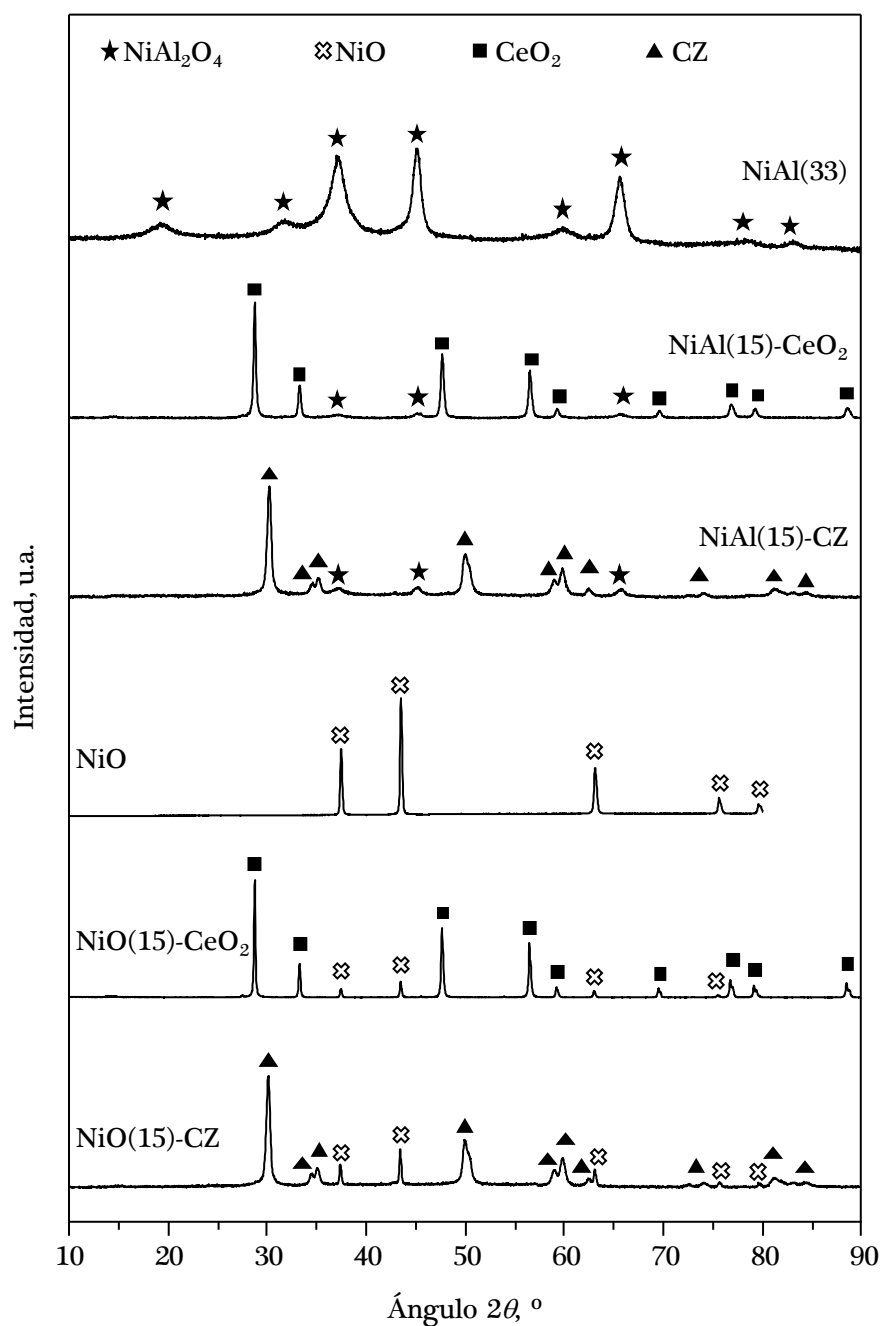


Figura 3.7. Difractogramas de los precursores catalíticos NiAl y NiO.

constituidos por dos bandas; un pico principal relativo a las especies de níquel  $\text{Ni}^{2+}$  y una señal localizada a energías de ligadura más altas (en torno a 861 eV) correspondiente al pico satélite característico del entorno del níquel.

En el caso de los precursores soportados NiAl, la aparente simetría de la señal de níquel (Figura 3.8) sugiere la presencia de una única fase. Dicha banda, ubicada a 856,4 y 856,1 eV para las muestras NiAl(15)- $\text{CeO}_2$  y NiAl(15)-CZ, respectivamente, concuerda con la energía de ligadura teórica del  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (856,0 eV) [164-166]. Además, se comprueba que la distancia entre el pico de fotoemisión principal y su satélite (5,8-6,0 eV) coincide con el valor esperado para esta especie (6,0 eV) [167,168]. Por lo tanto, se puede concluir que el níquel superficial de estas muestras se encuentra también en forma de aluminato de níquel, confirmándose de esta forma su homogeneidad estructural.

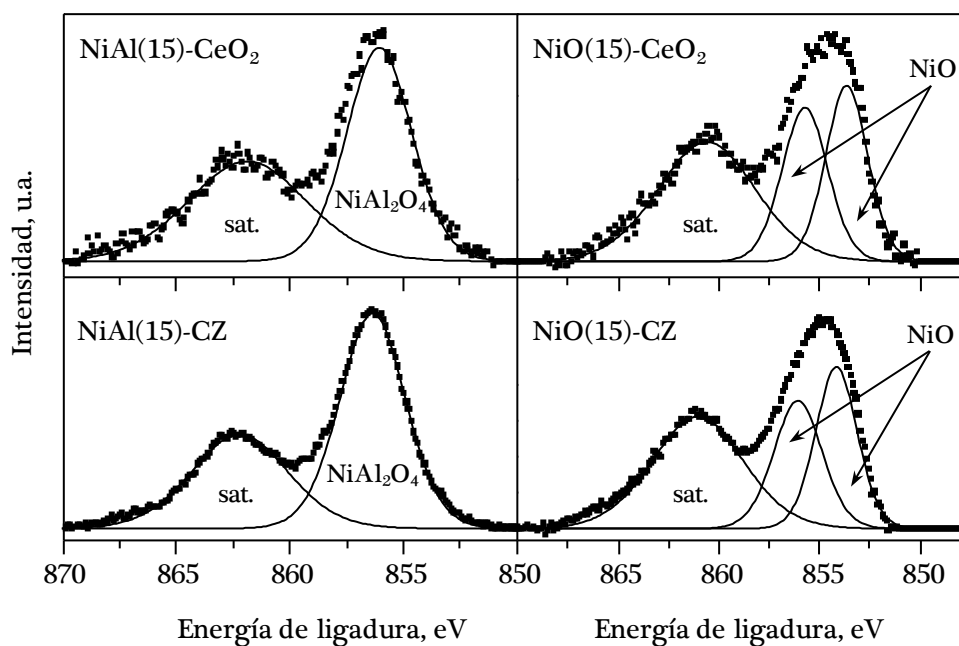


Figura 3.8. Espectros XPS de la región  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  de los precursores catalíticos NiAl y NiO.



Por el contrario, los espectros de las muestras basadas en NiO se caracterizan por bandas de níquel más anchas y menos simétricas (Figura 3.8). Teniendo en cuenta esta consideración, la señal de fotoemisión del entorno de níquel se ha deconvolucionado en dos bandas. De este modo, el primer pico con una energía de ligadura centrada en torno a 854,0 eV se atribuye a óxido de níquel con débil interacción con el soporte, mientras que la segunda contribución localizada a energías más elevadas (855,6-856,0 eV) se asigna a NiO con una fuerte interacción con el soporte [169,170]. Por lo tanto, en contraste con los precursores de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a nivel superficial las especies Ni<sup>2+</sup> presentan una mayor heterogeneidad estructural. De esta manera, se puede distinguir NiO con una naturaleza similar al óxido de níquel libre (con débil interacción con el soporte) y NiO cuyas características están afectadas por su proximidad al óxido reducible.

Adicionalmente a la identificación de la naturaleza de las especies de níquel, el estudio XPS permite también establecer la composición del precursor a nivel superficial. La Tabla 3.4 compara las relaciones molares Ni/Al determinadas a partir de ICP-AES y espectroscopía XPS para las muestras que contienen aluminato de níquel. Como se ha comentado con anterioridad, según el análisis químico la relación molar Ni/Al es próxima a la estequiométrica (Ni/Al=0,50). Sin embargo, a nivel superficial ésta disminuye para las tres muestras hasta aproximadamente Ni/Al=0,30, valor considerablemente inferior (0,6-0,7 veces) al determinado por ICP-AES. Esta diferencia refleja que los precursores sintetizados presentan mayor proporción de níquel en su seno mientras que a nivel superficial éstos están enriquecidos en aluminio [168,171]. En definitiva, estos resultados son un indicio de la heterogeneidad composicional existente en las muestras NiAl, aunque en todas ellas se preserva la estructura de espinela de níquel.

Tabla 3.4. Resultados del análisis XPS de los precursores catalíticos NiAl y NiO.

Precursor	Ni/Al		Energía de ligadura, eV	
	ICP-AES	XPS	Ni 2p <sub>3/2</sub> (Ni <sup>2+</sup> ), eV	Ni 2p <sub>3/2</sub> (sat.), eV
NiAl(33)	0,50	0,30	855,4	861,4
NiAl(15)-CeO <sub>2</sub>	0,45	0,30	856,1	861,9
NiAl(15)-CZ	0,50	0,28	856,4	862,2
NiO(15)-CeO <sub>2</sub>	-	-	853,7; 855,7	860,6
NiO(15)-CZ	-	-	854,1; 856,0	861,0

### 3.2.3. Reducibilidad y activación de los precursores

El estudio de los soportes empleados y de los precursores catalíticos, tanto en su forma másica como soportada, mediante reducción a temperatura programada con hidrógeno (H<sub>2</sub>-TPR) aporta información esencial sobre las propiedades redox de las muestras. Con respecto a los soportes, esta técnica de caracterización permite identificar el intervalo de temperatura en el que ocurre el proceso de reducción y el grado de reducción alcanzado. Para el caso de los precursores másicos, junto con los análisis XRD y XPS, contribuye a la verificación de la naturaleza de la fase metálica, identifica la posible existencia de fases segregadas y define la temperatura mínima necesaria para la reducción completa del Ni<sup>2+</sup> presente. Además, este análisis previo tanto de los óxidos de cerio reducibles como de las fases puras de níquel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y NiO) resulta imprescindible para poder realizar una interpretación adecuada de los perfiles de reducción de los precursores soportados NiAl y NiO, dado que previsiblemente exista una influencia mutua debida a la reducción conjunta del soporte y la fase metálica precipitada.

En todos los casos el experimento H<sub>2</sub>-TPR ha cubierto el intervalo de temperatura 100-950 °C, empleando una rampa de 10 °C min<sup>-1</sup> y una corriente

de hidrógeno diluido (5% $H_2$ /Ar) de  $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ , tal y como se ha descrito en el Apartado 2.2.7. El ensayo concluye con una etapa de reducción isoterma a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. La Figura 3.9 recoge los perfiles de reducción de los soportes  $CeO_2$  y CZ, del precursor NiAl(33) y de una muestra de NiO másica. Cabe recordar que las muestras han sido estabilizadas térmicamente a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  durante 8 horas en el caso de los soportes y 4 horas en el caso de los óxidos de níquel.

Comenzando con el soporte de ceria, se distinguen claramente dos consumos de hidrógeno. La primera contribución, ubicada en el intervalo de temperatura  $300\text{-}450\text{ }^\circ\text{C}$ , se asocia con la reducción de las capas más superficiales mientras que la segunda banda, situada a temperaturas por encima de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , se atribuye a la reducción del seno de  $CeO_2$ , que se extiende hasta temperaturas superiores a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  [172,173]. Nótese que la contribución de especies de ceria superficial es pequeña ( $< 7\%$ ), probablemente debido a la alta temperatura empleada para la estabilización térmica [174]. El consumo experimental de este soporte es  $1,63\text{ mmol } H_2\text{ g}^{-1}$ , equivalente a un grado de reducción del 56% (Tabla 3.5).

Sin embargo, sobre el óxido mixto CZ solamente se aprecia una banda de reducción en torno a  $625\text{ }^\circ\text{C}$ . La presencia de un único consumo, y además situado a temperaturas más bajas que las observadas para el óxido de cerio puro, sugiere que la incorporación de  $ZrO_2$  promueve la reducción del seno de la ceria. Según la ley de Vegard, este comportamiento está asociado a una mejora en la movilidad de los aniones de oxígeno inducida por la inserción estructural de cationes de circonio ( $Zr^{4+}$ ), de menor radio iónico ( $0,084\text{ nm}$ ) que los cationes  $Ce^{4+}$  ( $0,097\text{ nm}$ ) [175-177]. Como resultado, la reducción de los átomos de cerio presentes en el óxido mixto es completa ( $0,49\text{ mmol } H_2\text{ g}^{-1}$ ) (Tabla 3.5).

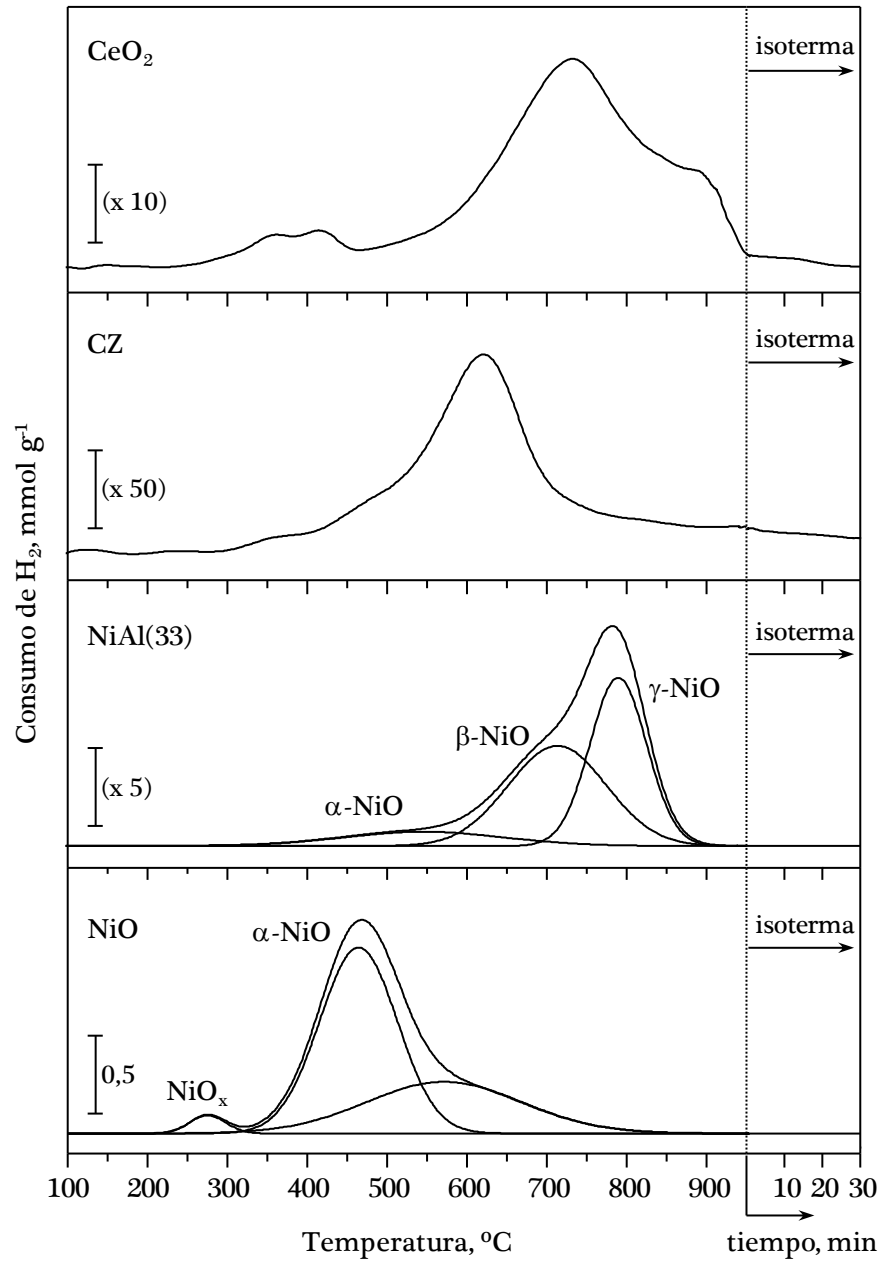


Figura 3.9. Perfiles de reducción a temperatura programada de los soportes CeO<sub>2</sub> y CZ, el precursor catalítico NiAl(33) y una muestra másica de NiO.

CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE NÍQUEL  
CON BASE DE ESPINELA SOPORTADOS SOBRE ÓXIDOS DE CERIO

Tabla 3.5. Propiedades redox de los soportes CeO<sub>2</sub> y CZ, el precursor catalítico NiAl(33) y una muestra másica de NiO.

Precursor	Consumo de H <sub>2</sub> , mmol g <sup>-1</sup>		Reducibilidad,%	Especies NiO, %		
	Teórico	Experimental		α-NiO	β-NiO	γ-NiO
CeO <sub>2</sub>	2,91	1,63	56	-	-	-
CZ	0,49	0,49	100	-	-	-
NiAl(33)	5,65	5,65	100	11,0	44,9	44,1
NiO	17,0	17,0	100	*98,1	-	-

\*Las especies de níquel restantes corresponden a NiO<sub>x</sub> (1,9%).

En lo concerniente a los precursores másicos, el perfil de reducción del aluminato de níquel NiAl(33) se caracteriza por un consumo de hidrógeno apreciable en un amplio intervalo de temperatura comprendido entre 350 y 900 °C. Conviene resaltar que esta ventana de temperatura coincide con la región donde ocurre la reducción de los dos óxidos de cerio. Con el fin de identificar la naturaleza y abundancia de las especies Ni<sup>2+</sup> reducibles presentes en la muestra, se ha realizado una deconvolución del perfil experimental basada en un ajuste tipo Gaussiano (Figura 3.9).

Así, a bajas temperaturas (500 °C) se advierte un pequeño consumo (11%) correspondiente al níquel que no se ha incorporado adecuadamente en la estructura cristalina de la espinela y que está presente en forma de NiO. Estas especies pueden considerarse óxido de níquel libre (α-NiO), no detectables mediante XRD por su baja concentración [178,179]. Sin embargo, a temperaturas más altas (550-900 °C) se distingue una señal de consumo más intensa que está constituida por dos picos de reducción centrados en 710 y 790 °C aproximadamente. La primera señal se relaciona con la reducción de la superficie de la espinela y/o especies Ni<sup>2+</sup> que no están completamente integradas en la estructura de la espinela (β-NiO) [180,181] y supone el 45% del

consumo total. El segundo pico se asigna a la reducción del seno del aluminato de níquel con estructura estable ( $\gamma$ -NiO) [180,182] y representa el 44% de las especies de níquel reducibles.

Finalmente, debe indicarse como conclusión adicional que la transformación masiva de la espinela másica en Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> requiere una temperatura mínima de 850 °C, en línea con los resultados obtenidos por Özdemir y cols. [183] y Dong y cols. [184]. Sobre la base de esta observación, y de cara a los estudios catalíticos, se ha optado por someter a todos los precursores NiAl, tanto másicos como soportados, a un protocolo de activación consistente en una etapa de reducción a 850 °C durante un periodo de 2 horas (con rampa de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>). A modo de ejemplo, en la Figura 3.10 se muestran los resultados correspondientes al ensayo H<sub>2</sub>-TPR del precursor NiAl(33) bajo estas condiciones. Este experimento verifica que se

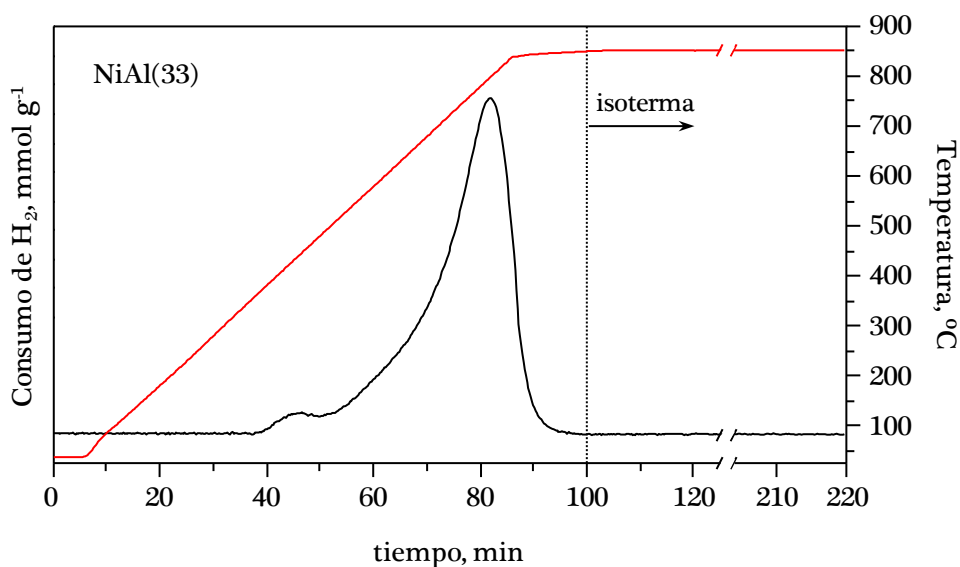


Figura 3.10. Perfil de reducción a temperatura programada del precursor catalítico NiAl(33) (850 °C/2 h).

alcanza la reducción completa de las especies de níquel y, por tanto, valida las condiciones seleccionadas para la activación.

El perfil de reducción del óxido de níquel másico (Figura 3.9) está dominado por la presencia de especies NiO fácilmente reducibles. A bajas temperaturas (275 °C) se aprecia una pequeña banda de reducción asignable a especies de óxido de níquel no estequiométrico (NiO<sub>x</sub>), que por su contribución inferior al 2% podría considerarse despreciable en comparación con el resto de especies. En el intervalo 400-600 °C ocurre la reducción mayoritaria de las especies α-NiO (65%), que se prolonga hasta 800 °C debido al elevado tamaño de cristalito del óxido (calcinado a 850 °C). A partir de 800 °C puede considerarse que el grado de reducción es completo.

Cabe mencionar que sobre ambas muestras másicas (NiAl(33) y NiO) el consumo de hidrógeno estimado experimentalmente coincide con el valor teórico requerido para reducir todo el níquel presente (Tabla 3.5). Por lo tanto, este resultado, junto con la recuperación de la línea base observada en los perfiles H<sub>2</sub>-TPR, es otro indicio claro que confirma que los dos precursores se reducen por completo bajo las condiciones analizadas.

Una de las principales conclusiones que se han extraído del análisis de reducibilidad de las fases puras de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y NiO es la selección del nivel térmico necesario para alcanzar un grado de reducción completo, que en el caso de la espinela implica una transformación estructural a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como se ha indicado anteriormente, se ha seleccionado una etapa de reducción a 850 °C durante un periodo de tiempo de 2 horas para la activación de los dos grupos de precursores (NiAl y NiO). Esta etapa da lugar a los catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce(Zr)O<sub>2</sub> y Ni/Ce(Zr)O<sub>2</sub>, respectivamente.

La caracterización estructural de estos catalizadores reducidos se ha realizado mediante difracción de rayos X. Los difractogramas correspondientes, junto con los patrones de difracción de los precursores calcinados, se incluyen en la Figura 3.11. De este modo, se puede efectuar una visualización comparativa de los cambios producidos tras la etapa de reducción a alta temperatura. Los resultados mostrados por el catalizador NiAl(33) corroboran la conclusión derivada del análisis H<sub>2</sub>-TPR (Figura 3.10), es decir, que el protocolo de reducción seleccionado (850 °C/2 h) es adecuado para alcanzar la reducción completa de la espinela. Así, únicamente se observan las señales de difracción correspondientes al níquel metálico (JCPDS 89-7128,  $2\theta=44,7^\circ$ ,  $51,9^\circ$  y  $76,5^\circ$ ) y a la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 50-0741,  $2\theta=45,7^\circ$  y  $66,6^\circ$ ), no detectándose ninguna de las posiciones de difracción características de la espinela de níquel.

Con respecto a las muestras NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y NiAl(15)-CZ reducidas, se verifica igualmente la desaparición de la fase de espinela debida a su conversión a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Conviene recordar que, aunque el soporte se reduce parcialmente en el caso de CeO<sub>2</sub> y completamente en el caso de CZ, éste experimenta una completa reoxidación en contacto con el aire ambiental [185,186]. Por este motivo, los picos de difracción visibles asociados al soporte corresponden inevitablemente a fases de cerio oxidadas.

Por otra parte, debe destacarse que la reducción del precursor NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> está acompañada por la formación de aluminato de cerio (CeAlO<sub>3</sub>) (Reacción 3.1) [185,187-189], a la vista de las reflexiones características de esta fase en posiciones de  $2\theta=23,5^\circ$ ,  $33,6^\circ$ ,  $41,6^\circ$ ,  $48,3^\circ$ ,  $54,4^\circ$  y  $60,2^\circ$  (JCPDS 28-0260). La generación de aluminato de cerio implica que una fracción de átomos de cerio queda fijada en forma de Ce<sup>3+</sup> estable y, por tanto, dicha proporción deja de participar en el ciclo redox Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> del catalizador. Como consecuencia de la formación de CeAlO<sub>3</sub> las líneas de difracción de la alúmina no se identifican



CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE NÍQUEL  
CON BASE DE ESPINELA SOPORTADOS SOBRE ÓXIDOS DE CERIO

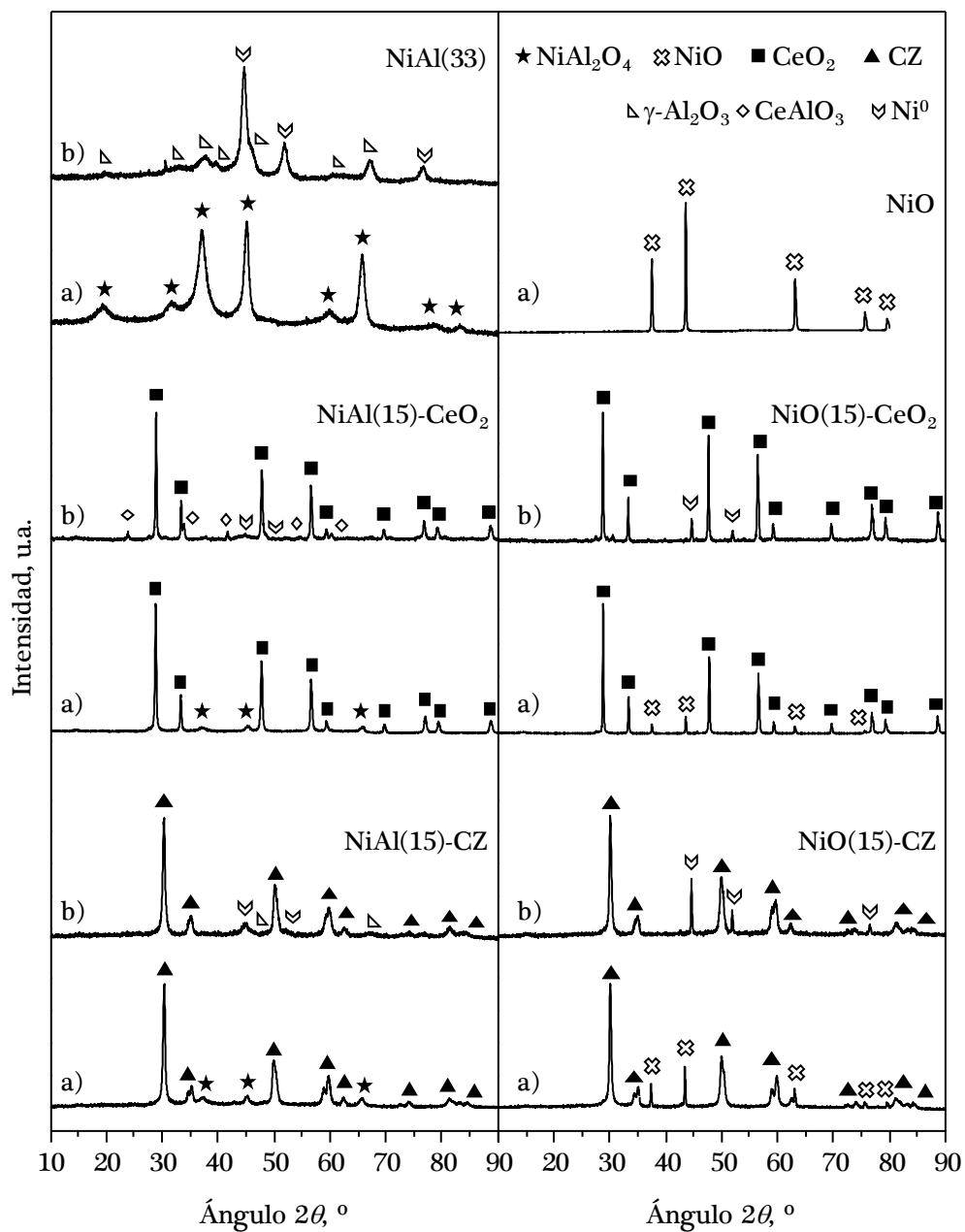


Figura 3.11. Difractogramas de las muestras NiAl y NiO: a) precursores catalíticos y b) catalizadores.

claramente en esta muestra, lo que confirma que la reacción entre el soporte ( $\text{CeO}_2$ ) y la alúmina generada ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) durante la etapa de activación está favorecida (Reacción 3.1).



Por el contrario, en el patrón XRD de NiAl(15)-CZ no se puede asegurar la formación de  $\text{CeAlO}_3$ , probablemente debido a la menor cantidad de cerio de este soporte. De hecho, esta ausencia es coherente con la presencia de la fase de alúmina en  $2\theta=45,7^\circ$  y  $66,6^\circ$ . Por otra parte, los difractogramas de los catalizadores NiO también constatan que la reducción de  $\text{Ni}^{2+}$  a níquel metálico es completa, puesto que, junto con las señales típicas del soporte respectivo, únicamente se visualizan las relativas a la fase metálica.

El estudio  $\text{H}_2$ -TPR sobre los precursores catalíticos soportados (NiAl(15)- $\text{CeO}_2$ , NiAl(15)-CZ, NiO(15)- $\text{CeO}_2$  y NiO(15)-CZ) se ha realizado en las mismas condiciones empleadas para las muestras NiAl(33), NiO,  $\text{CeO}_2$  y CZ. El análisis cuantitativo del consumo total de hidrógeno ( $U_{\text{TPR}}$ ) de las muestras evidencia que éste es superior a la cantidad teórica necesaria para reducir completamente el níquel presente ( $U_{\text{Ni}}$ ). Asumiendo, a la vista de los resultados de XRD, que las especies  $\text{Ni}^{2+}$  (tanto  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  como NiO) se transforman en su totalidad en  $\text{Ni}^0$ , parece evidente que los soportes también se reducen durante el análisis [68,176,190]. Por diferencia de los consumos  $U_{\text{TPR}}$  y  $U_{\text{Ni}}$  se ha estimado el consumo experimental asociado al soporte ( $U_{\text{Ce}}$ ). Su posterior comparación con el valor teórico ( $U_{\text{Ce,t}}$ ) ha permitido evaluar su grado de reducción (fracción de especies  $\text{Ce}^{4+}$  que se ha convertido en especies  $\text{Ce}^{3+}$ ). A partir de estos valores, mediante una deconvolución tipo Gaussiana del perfil experimental, se ha definido la distribución de las especies reducibles presentes en cada catalizador (Figura 3.12).

Primeramente, los resultados  $H_2$ -TPR obtenidos para los precursores basados en NiO indican que el consumo de hidrógeno correspondiente al soporte ( $U_{Ce}$ ) es de  $0,75 \text{ mmol } H_2 \text{ g}^{-1}$  para la muestra NiO(15)-CeO<sub>2</sub> y  $0,28 \text{ mmol } H_2 \text{ g}^{-1}$  (2,6 veces inferior) para la muestra NiO(15)-CZ, lo que se traduce en un grado de reducción del 31 y 47%, respectivamente. Estos datos sugieren que la reducibilidad global del soporte (reducibilidad Ce) se ve negativamente afectada por la presencia de óxido de níquel, ya que los soportes libres de níquel alcanzan un nivel de reducción superior (56 y 100%, para CeO<sub>2</sub> y CZ, respectivamente) (Tabla 3.6). Esta inhibición en la reducibilidad del soporte se atribuye principalmente al gran tamaño de los cristalitas formados durante la reducción (del orden de 100-150 nm de acuerdo a estimaciones posteriores proporcionadas por XRD).

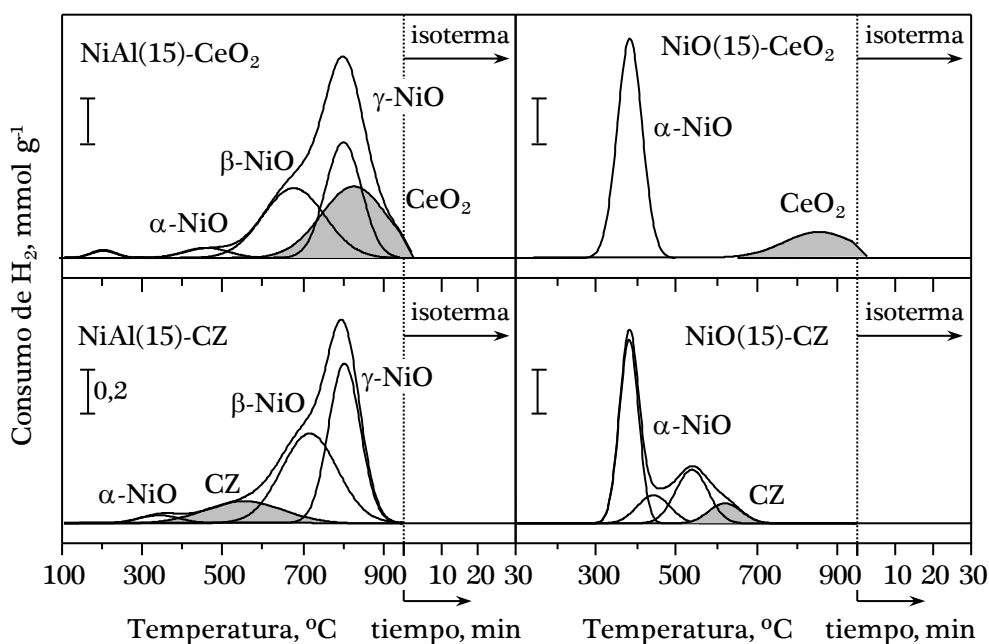


Figura 3.12. Perfiles de reducción a temperatura programada de los precursores catalíticos NiAl y NiO.

Tabla 3.6. Consumos de H<sub>2</sub> y reducibilidad del soporte en los precursores catalíticos NiAl y NiO.

Precursor	Consumo de H <sub>2</sub> , mmol g <sup>-1</sup>				Reducibilidad Ce, %
	$U_{Ni}$	$U_{Ce,t}$	$U_{TPR}$	$U_{Ce}$	
NiAl(15)-CeO <sub>2</sub>	2,17	1,72	3,36	1,19	69
NiAl(15)-CZ	2,48	0,32	2,80	0,32	100
NiO(15)-CeO <sub>2</sub>	2,38	2,39	3,13	0,75	31
NiO(15)-CZ	2,39	0,60	2,67	0,28	47

El perfil de reducción de la muestra NiO(15)-CZ (Figura 3.12) está caracterizado por dos consumos mayoritarios localizados a 380 y 550 °C. No obstante, basándose en los consumos totales atribuibles al níquel y al soporte y tras la deconvolución del perfil, pueden discernirse hasta cuatro señales diferentes. Los primeros tres picos situados a 385, 440 y 540 °C sugieren la presencia de especies  $\alpha$ -NiO con diferente interacción con el soporte [191,192], mientras que el consumo de hidrógeno observado a 650 °C está relacionado con la reducción parcial del óxido mixto de cerio-circonio. En cambio, la curva H<sub>2</sub>-TPR del precursor NiO(15)-CeO<sub>2</sub> es más simple, con una clara distinción entre la reducción de las especies tipo  $\alpha$ -NiO (con una señal de reducción centrado en 385 °C) y el seno del soporte de ceria (con un máximo en 850 °C) [191,193]. Se asume que el pequeño consumo asociado a la reducción de la superficie del soporte ocurre simultáneamente con la reducción de las especies  $\alpha$ -NiO.

En cuanto a los precursores NiAl soportados se refiere, el estudio de reducibilidad revela que el consumo de hidrógeno relativo al soporte de ceria en la muestra NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> es 1,19 mmol H<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> mientras que la cantidad de hidrógeno correspondiente a la reducción del óxido mixto en el catalizador NiAl(15)-CZ es 0,32 mmol H<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>. Estos consumos permiten determinar que el grado de reducción de los soportes es 69 y 100%, respectivamente, valores muy

cercanos a los encontrados para los soportes libres de níquel (56 y 100%, respectivamente). En cualquier caso, queda patente que, aunque la reducibilidad del soporte en el catalizador NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> es inferior que la de su análogo NiAl(15)-CZ, el consumo global asociado a la reducción del óxido de cerio es notablemente mayor (casi 4 veces superior) que el mostrado por el óxido mixto CZ.

Los perfiles de reducción de los precursores NiAl soportados (Figura 3.12) son muy similares al perfil de la muestra másica de aluminato de níquel (NiAl(33)). Así, tras la pertinente deconvolución se pueden distinguir hasta cuatro consumos de hidrógeno diferentes. Nótese que la definición de dichas contribuciones se ha llevado a cabo de manera que el área acumulada bajo el perfil coincida con la relación existente entre el consumo estequiométrico de las especies de níquel y el consumo global del catalizador. Las bandas ubicadas a 350-475, 700 y 800 °C se asocian con la reducción de las especies tipo  $\alpha$ -,  $\beta$ - y  $\gamma$ -NiO, respectivamente. La banda restante se vincula con la reducción del soporte, que ocurre en torno a 830 °C en el caso de la muestra NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y alrededor de 540 °C en el catalizador NiAl(15)-CZ. Debe indicarse que en el perfil H<sub>2</sub>-TPR de la muestra NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> también se encuentra un pequeño consumo entre 150-250°C relacionado con la reducción conjunta de la ceria superficial y especies de níquel altamente dispersas [194-196].

Como se ha comentado anteriormente (Figura 3.11), durante el proceso de activación de los precursores catalíticos mediante reducción con hidrógeno, la capa de alúmina generada durante la transformación de la espinela interacciona con el soporte de ceria dando lugar a la formación simultánea de CeAlO<sub>3</sub>. En otras palabras, parte de los cationes Al<sup>3+</sup> se introducen por difusión en la red de CeO<sub>2</sub> parcialmente reducida. Aunque el patrón de difracción del

catalizador reducido NiAl(15)-CZ no revela la presencia de CeAlO<sub>3</sub>, no se puede descartar su existencia en bajas proporciones.

En este sentido, la determinación directa a partir del ensayo H<sub>2</sub>-TPR de la proporción de especies Ce<sup>4+</sup> que se convierten en especies Ce<sup>3+</sup> como CeAlO<sub>3</sub> resulta compleja. La dificultad radica en que el intervalo de temperatura en el que se produce esta transformación coincide no solo con el correspondiente a la reducción del seno de la ceria a especies CeO<sub>2-x</sub> sino también con la ventana de reducción de las especies tipo  $\gamma$ -NiO (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) presentes en la muestra. Esta simultaneidad de procesos se traduce en una superposición de consumos de hidrógeno a priori indistinguibles.

En vista de la limitación que presenta esta metodología de análisis, y teniendo en cuenta que la formación de CeAlO<sub>3</sub> puede influir negativamente en las propiedades redox del catalizador (parte de las especies Ce<sup>4+</sup> pueden quedarse fijadas como especies Ce<sup>3+</sup> de forma irreversible), se ha propuesto un procedimiento dirigido a evidenciar la presencia de esta fase de aluminato de cerio y cuantificar la extensión de su formación. Esta metodología ha consistido en la comparación del consumo de hidrógeno total medido en un ciclo de análisis H<sub>2</sub>-TPR(950 °C)/O<sub>2</sub>-TPO(550 °C)/H<sub>2</sub>-TPR(950 °C). De este modo, la diferencia relativa entre las cantidades de hidrógeno requeridas en los dos ensayos H<sub>2</sub>-TPR puede tomarse como referencia para determinar la formación de CeAlO<sub>3</sub>. Este protocolo de análisis, aplicado sobre el precursor NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> como ejemplo, está recogido de manera esquemática en la Figura 3.13.

Previamente, para asegurar la fiabilidad de esta metodología de análisis se ha comprobado que durante el ensayo O<sub>2</sub>-TPO(550 °C) la totalidad de níquel se reoxida a Ni<sup>2+</sup> (como NiO) y que el posible CeAlO<sub>3</sub> formado es estable en una atmósfera oxidante a 550 °C [185,197,198]. Asimismo, con el fin de descartar la

posible influencia de una sinterización eventual del soporte durante el primer ensayo H<sub>2</sub>-TPR, que podría reducir el consumo de hidrógeno en el análisis H<sub>2</sub>-TPR posterior, los soportes han sido igualmente sometidos al ciclo H<sub>2</sub>-TPR(950 °C)/O<sub>2</sub>-TPO(550 °C)/H<sub>2</sub>-TPR(950 °C). Los valores medidos revelan que el consumo de ambos ensayos H<sub>2</sub>-TPR es idéntico.

En la Tabla 3.7 se resumen los resultados correspondientes al ensayo H<sub>2</sub>-TPR(950 °C)/O<sub>2</sub>-TPO(550 °C)/H<sub>2</sub>-TPR(950 °C) llevado a cabo sobre los catalizadores. De este modo, se incluyen los valores del consumo total de

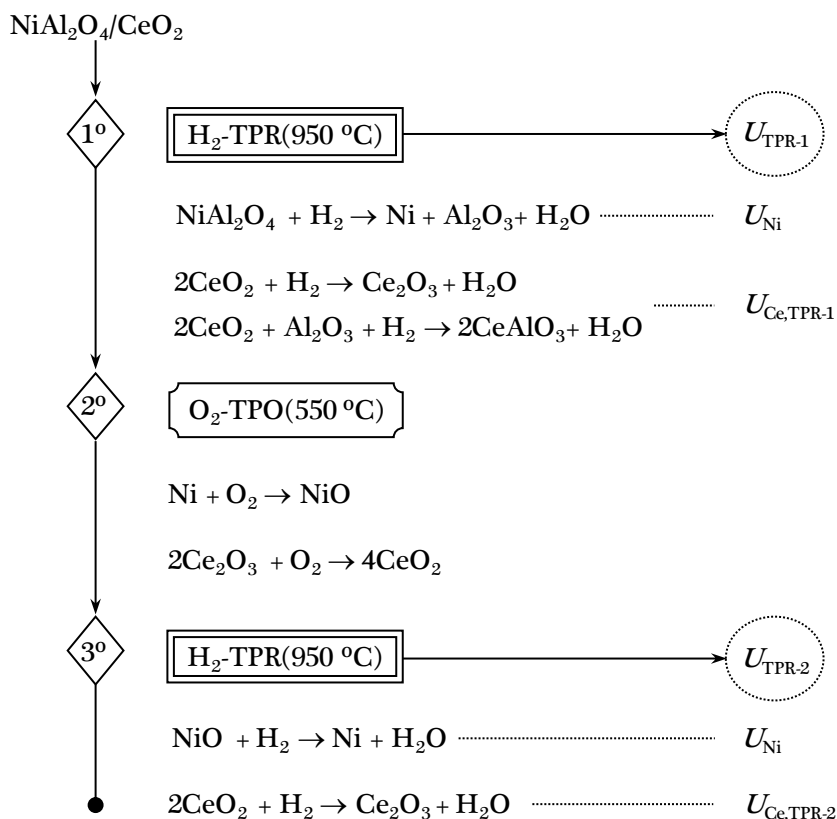


Figura 3.13. Esquema del procedimiento para la cuantificación de CeAlO<sub>3</sub> formado en la reducción del precursor catalítico NiAl(15)-CeO<sub>2</sub>.

Tabla 3.7. Propiedades redox de los precursores catalíticos NiAl.

Precursor	Consumo de H <sub>2</sub> , mmol g <sup>-1</sup>				Reducibilidad Ce, %		CeAlO <sub>3</sub> , %
	U <sub>TPR-1</sub>	U <sub>Ce,TPR-1</sub>	U <sub>TPR-2</sub>	U <sub>Ce,TPR-2</sub>	TPR-1	TPR-2	
NiAl(15)-CeO <sub>2</sub>	3,36	1,19	2,87	0,70	69	40	41
NiAl(15)-CZ	2,80	0,32	2,73	0,25	100	79	21

Los consumos de hidrógeno teóricos para la reducción del níquel ( $U_{Ni}$ ) y del soporte ( $U_{Ce,t}$ ) se incluyen en la Tabla 3.6.

hidrógeno ( $U_{TPR-1}$  y  $U_{TPR-2}$ ) y el consumo asociado al soporte ( $U_{Ce,TPR-1}$  y  $U_{Ce,TPR-2}$ ) en los dos ensayos H<sub>2</sub>-TPR. Asimismo, se muestra el grado de reducibilidad del soporte en ambos casos y el grado de transformación en CeAlO<sub>3</sub> durante la reducción de los precursores evaluado mediante la siguiente ecuación:

$$CeAlO_3 = \left( 1 - \frac{U_{Ce,TPR-2}}{U_{Ce,TPR-1}} \right) \cdot 100 \quad (3.2)$$

A partir de los valores obtenidos para este parámetro puede concluirse que la formación de aluminato de cerio es apreciable en ambos catalizadores NiAl soportados pero su presencia es más importante en el caso de NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> (41 frente a 21% de la muestra NiAl(15)-CZ). Aun así, debido al mayor contenido de cerio del soporte CeO<sub>2</sub> con respecto al óxido mixto CZ, la cantidad de Ce<sup>4+</sup> todavía involucrada en el ciclo reversible Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> sigue siendo muy superior en el catalizador NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> (con un consumo de 0,70 frente a 0,25 mmol H<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> para NiAl(15)-CZ).

Por otro lado, con el propósito de comprobar la existencia de CeAlO<sub>3</sub> a nivel superficial, las muestras NiAl soportadas en estado calcinado y reducido se han caracterizado mediante XPS. Para ello, se ha analizado en detalle la región relativa al soporte, es decir, el nivel Ce 3d. De acuerdo con la bibliografía, el espectro Ce 3d está compuesto por cinco dobletes spin-orbital debido al



desdoblamiento de los multipletes 3/2 (u) y 5/2 (v). Estas diez contribuciones pueden diferenciarse en función del estado de oxidación del cerio. Así, u/v, u"/v" y u'''/v''' están relacionadas con cationes Ce<sup>4+</sup> mientras que u<sub>0</sub>/v<sub>0</sub> y u"/v" están ligadas a especies Ce<sup>3+</sup> [199,200].

Teniendo en cuenta esta asignación, sobre el perfil experimental de Ce 3d de cada catalizador NiAl soportado se ha realizado el ajuste de las bandas Ce<sup>3+</sup> y Ce<sup>4+</sup> (Figura 3.14) y se ha determinado la contribución porcentual del área correspondiente a cada estado de oxidación. De esta forma, se ha estimado la relación Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> para las muestras NiAl antes y después del proceso de reducción (Tabla 3.8). Finalmente, a partir de dichos valores se ha podido evaluar el grado de conversión de las especies Ce<sup>4+</sup> presentes en la superficie del catalizador calcinado a CeAlO<sub>3</sub> mediante la Ecuación 3.3:

$$CeAlO_3 = \left( 1 - \frac{1 + \left( \frac{Ce^{3+}}{Ce^{4+}} \right)_{\text{precursor}}}{1 + \left( \frac{Ce^{3+}}{Ce^{4+}} \right)_{\text{catalizador}}} \right) \cdot 100 \quad (3.3)$$

Asumiendo que la totalidad del incremento de la cantidad de especies Ce<sup>3+</sup> en la relación Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> de las muestras reducidas se debe exclusivamente a la formación de CeAlO<sub>3</sub>, se deduce que la conversión es del 3% en el catalizador NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y 11% en la muestra NiAl(15)-CZ. En comparación con los resultados del análisis a temperatura programada (ensayo H<sub>2</sub>-TPR(950 °C)/O<sub>2</sub>-TPO(550 °C)/H<sub>2</sub>-TPR) parece que sobre el catalizador NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> (con un grado de transformación en CeAlO<sub>3</sub> del 41%) la generación de aluminato de cerio ocurre masivamente en el seno del catalizador, dada la baja concentración que presenta a nivel superficial. En cambio, sobre el catalizador soportado sobre el óxido mixto los grados de transformación estimados mediante XPS y H<sub>2</sub>-TPR(950 °C)/O<sub>2</sub>-TPO(550 °C)/H<sub>2</sub>-TPR(950 °C) son

Tabla 3.8. Composición superficial en términos de  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  de las muestras NiAl calcinadas y reducidas.

Catalizador	$Ce^{3+}/Ce^{4+}$ precursor	$Ce^{3+}/Ce^{4+}$ catalizador	$CeAlO_3$ , %
NiAl(15)- $CeO_2$	0,15	0,19	3
NiAl(15)-CZ	0,26	0,42	11

relativamente semejantes (11 y 21%, respectivamente), lo que indica que el gradiente composicional para esta fase entre la superficie y la totalidad de la partícula es menos relevante que en la muestra soportada sobre ceria.

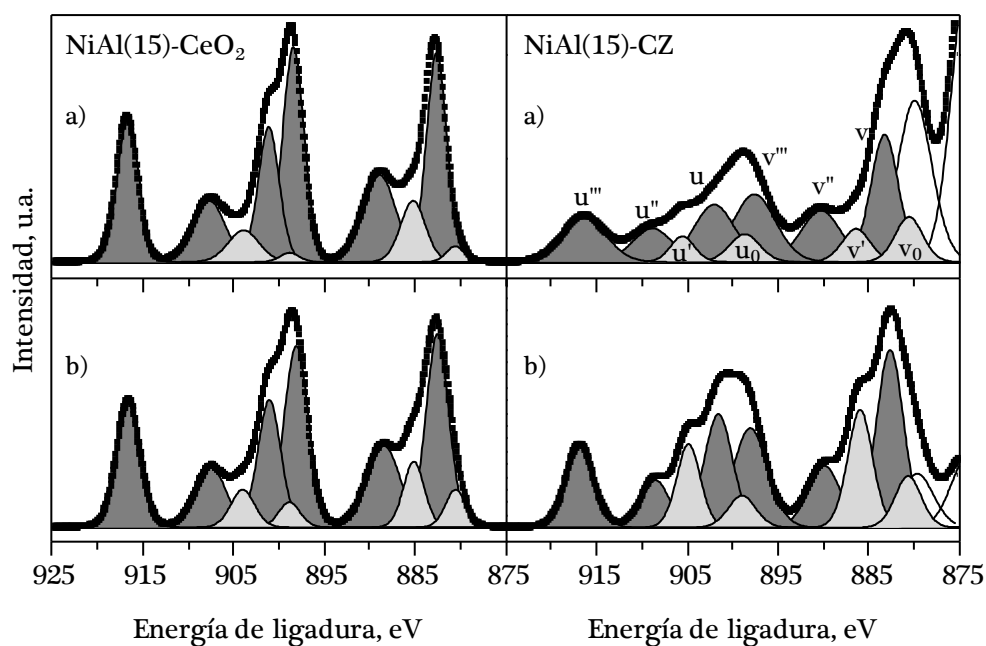


Figura 3.14. Espectros XPS de la región Ce 3d de las muestras NiAl(15)- $CeO_2$  y NiAl(15)-CZ: a) precursores catalíticos y b) catalizadores (bandas claras:  $Ce^{3+}$ ; bandas oscuras:  $Ce^{4+}$ ).

### 3.2.4. Propiedades metálicas: tamaño de partícula, dispersión y superficie metálica

La caracterización de los catalizadores sintetizados se ha completado con el análisis del tamaño de los cristalitas de níquel metálico en las muestras reducidas. Esta propiedad constituye un parámetro determinante en la actividad catalítica por estar estrechamente ligado con la dispersión y superficie metálica del catalizador. En una primera aproximación la estimación del tamaño de cristallito de níquel se ha realizado mediante difracción de rayos X, aplicando la ecuación de Scherrer (Ecuación 2.6) a partir de la señal de Ni (200) posicionada en  $2\theta=51,7^\circ$ . Los valores resultantes se incluyen en la Tabla 3.9.

Por un lado, se observa que el tamaño de cristallito metálico de las muestras basadas en óxido de níquel es elevado, en torno a 100 y 150 nm para los catalizadores NiO(15)-CeO<sub>2</sub> y NiO(15)-CZ, respectivamente. Por el contrario, los catalizadores derivados de aluminato de níquel proporcionan cristalitas metálicas notablemente más pequeños. En el caso de NiAl(15)-CZ el tamaño estimado es aproximadamente 6 nm. Para la muestra NiAl(15)-CeO<sub>2</sub>, la reflexión relativa al níquel metálico presenta una intensidad débil y una anchura considerable, de modo que la determinación de las dimensiones es inviable bajo estas condiciones. Este hecho sugiere la existencia de cristalitas con un tamaño inferior a 5 nm, por debajo del límite de detección de la técnica XRD. Por tanto, se demuestra que utilizando NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como precursor catalítico se consiguen cristales metálicos con un tamaño medio de un orden de magnitud inferior en relación a los homólogos basados en NiO.

La caracterización de las partículas metálicas de los catalizadores se ha complementado mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), siguiendo las condiciones de análisis descritas previamente en el

Tabla 3.9. Tamaño de cristalito y partícula de níquel, dispersión y superficie metálica de los catalizadores NiAl.

Catalizador	$N_{\text{XRD}}$ , nm	$N_{\text{TEM}}$ , nm	$D$ , %	$S_{\text{Ni}}$ , $\text{m}^2_{\text{Ni}} \text{g}^{-1}$
NiAl(33)	9	12	10	18
NiAl(15)-CeO <sub>2</sub>	n.d.	12	11	7
NiAl(15)-CZ	6	8	15	11

Los valores de dispersión y superficie metálica se han calculado a partir de  $N_{\text{TEM}}$ .  
n.d.: no determinable.

Apartado 2.2.10. Debe indicarse que se ha omitido el análisis de las muestras soportadas NiO debido a la dificultad de discriminación entre los cristalitas de NiO (> 100 nm, determinado por XRD) y los cristalitas del óxido del soporte (> 60-80 nm, determinado por XRD).

En la Figura 3.15 se recogen los diagramas de distribución de tamaño de partícula correspondientes a los catalizadores soportados NiAl, incluyendo también el relativo a la muestra másica NiAl(33) reducida. Estos histogramas, obtenidos a partir de la medida de más de 250 partículas de níquel de geometría esférica, se han representado en términos de frecuencia y frecuencia acumulada en función del tamaño medido. Con respecto al catalizador NiAl(15)-CeO<sub>2</sub>, se aprecia una distribución heterogénea con tamaños de partícula comprendidos entre 6 y 18 nm. Igualmente, la muestra másica NiAl(33) exhibe un histograma con tamaños de partícula variados, siendo el intervalo de valores más amplio (3-22 nm). En contraposición, el catalizador soportado sobre el óxido mixto (NiAl(15)-CZ) presenta una población de cristalitas metálicas comparativamente más homogénea, con un valor centrado en torno a 8 nm.

Tomando como referencia el tamaño de partícula metálica medido por TEM, y de acuerdo con la metodología de Borodzinski y Bonarowska [129], se han calculado tanto la dispersión como la superficie metálica accesible para

CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE NÍQUEL  
CON BASE DE ESPINELA SOPORTADOS SOBRE ÓXIDOS DE CERIO

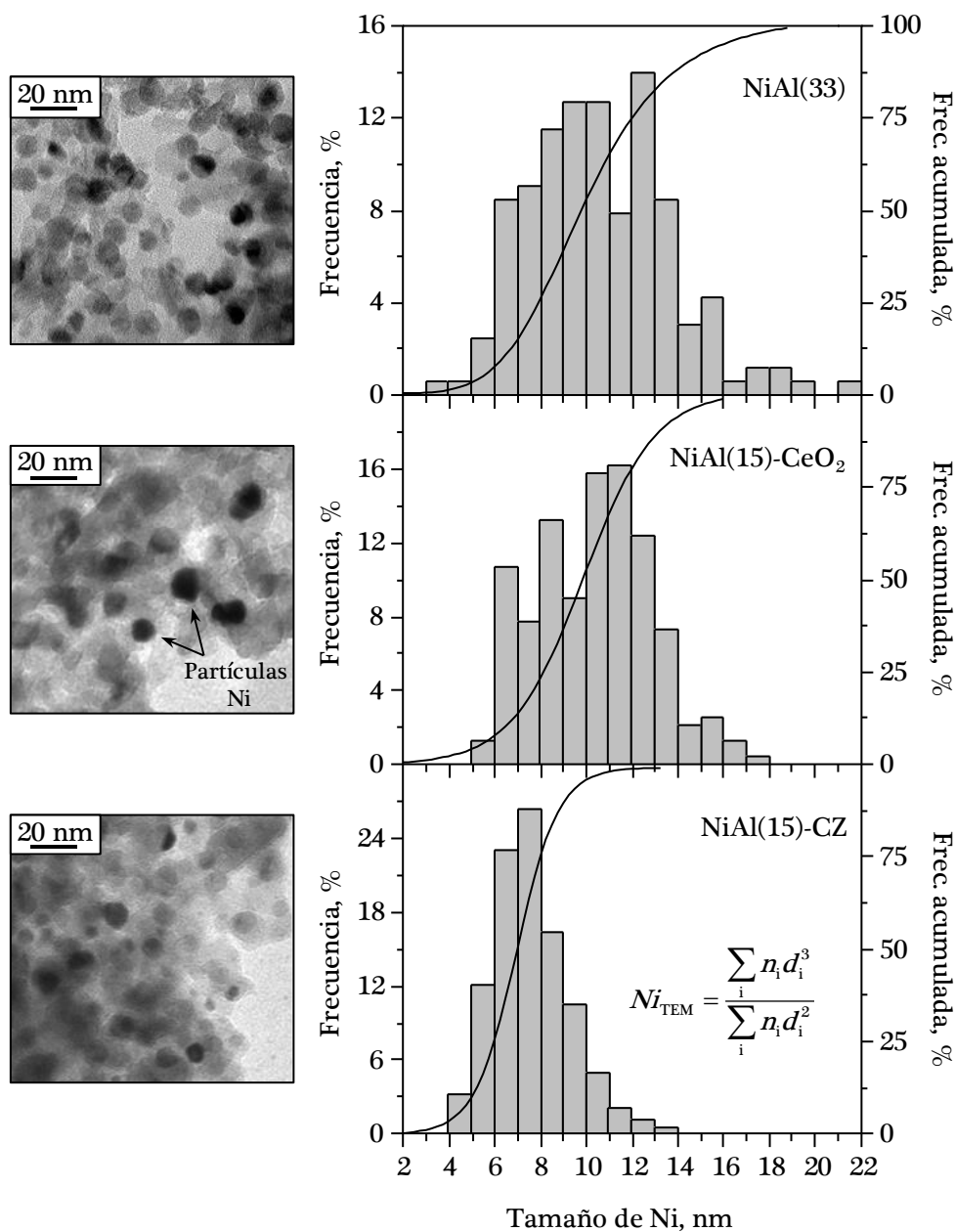


Figura 3.15. Micrograffías TEM y distribución de tamaño de partícula de níquel para los catalizadores NiAl(33), NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y NiAl(15)-CZ.

cada muestra. Los resultados incluidos en la Tabla 3.9 reflejan que ambos catalizadores soportados NiAl presentan propiedades metálicas muy similares, independientemente del soporte utilizado. De hecho, en vista de la similitud en el contenido metálico (13-15% en peso de níquel), área superficial ( $48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y tamaño de partícula (8-12 nm), parece lógico que ambas muestras posean también una dispersión comparable (11-15%) y una superficie metálica accesible equivalente ( $7\text{-}11 \text{ m}^2_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}$ ). Por su parte, el catalizador másico NiAl(33) presenta una superficie metálica apreciablemente superior ( $18 \text{ m}^2_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}$ ).

### 3.3. VISIÓN GLOBAL Y CONCLUSIONES

Este capítulo ha abordado el diseño y la caracterización de catalizadores de níquel novedosos cuyo principio de síntesis está regido por el potencial efecto sinérgico derivado de la utilización de aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) como precursor metálico y las propiedades redox proporcionadas por un soporte de elevada reducibilidad. En este sentido, se ha centrado el interés en soportes constituidos por ceria. Así, se ha empleado el óxido de cerio puro y un óxido mixto de cerio-zirconio con una relación molar Ce/Zr de 0,15. Por otra parte, la sustitución de NiO, precursor típico de la inmensa mayoría de catalizadores de níquel en aplicaciones de reformado, por  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  se fundamenta en las propiedades metálicas ventajosas que pueden derivarse de la reducción de este óxido metálico. La metodología de síntesis de estas muestras  $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Ce}(\text{Zr})\text{O}_2$  ha sido la precipitación en medio básico.

A modo de contraste, se han preparado catalizadores de níquel análogos empleando óxido de níquel como precursor, pero manteniendo invariable el contenido nominal de níquel (15%), el tipo de soporte empleado ( $\text{CeO}_2$  y  $\text{Ce}_{0,13}\text{Zr}_{0,87}\text{O}_2$ ) y la ruta seguida para la deposición de NiO (precipitación). Por otra parte, para una mejor comprensión de las propiedades catalíticas de las

muestras de aluminato de níquel soportadas, se ha preparado y caracterizado una espinela másica  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Asimismo, en este capítulo se han incluido resultados de caracterización de un catalizador comercial de rodio soportado en alúmina, que ha servido como referencia para contextualizar el comportamiento de los catalizadores de níquel investigados en la conversión de metano a hidrógeno (gas de síntesis).

A lo largo de este Capítulo 3 se ha llevado a cabo un análisis exhaustivo de las propiedades composicionales, texturales, estructurales, redox y metálicas a través de diversas técnicas analíticas, que incluyen ICP-AES, XRD, XPS,  $\text{H}_2$ -TPR y TEM. El estudio detallado de estas propiedades físico-químicas se ha dirigido tanto a los precursores catalíticos, es decir, las muestras calcinadas constituidas por  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  o  $\text{NiO}$  soportado sobre el óxido de cerio reducible, como a los catalizadores resultantes activados mediante una etapa de reducción.

La caracterización composicional y estructural de los precursores catalíticos sintetizados ha validado la idoneidad de la precipitación como vía para depositar  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  o  $\text{NiO}$  sobre óxidos basados en cerio. En el caso de los precursores  $\text{NiAl}$  la cantidad de níquel no incorporada en la estructura de la espinela es despreciable, evidenciándose la homogeneidad estructural de estas muestras calcinadas a 850 °C. El análisis textural ha establecido que el uso de aluminato de níquel como fase precursora proporciona muestras mesoporosas con superficies específicas ( $52\text{-}54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) significativamente superiores en comparación con los precursores sintetizados a partir de  $\text{NiO}$  ( $8\text{-}12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Estas considerables áreas son debidas a la contribución de la elevada superficie de la espinela ( $87 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

La activación mediante reducción con una corriente de  $5\%\text{H}_2(\text{N}_2)$  a 850 °C durante 2 horas es adecuada para alcanzar la completa transformación

de los precursores metálicos ( $\text{Ni}^{2+}$ ) en la fase activa ( $\text{Ni}^0$ ). De este modo, se obtienen catalizadores  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}(\text{Zr})\text{O}_2$  a partir de los precursores  $\text{NiAl}$  y catalizadores comparativamente más simples ( $\text{Ni}/\text{Ce}(\text{Zr})\text{O}_2$ ) derivados de los precursores  $\text{NiO}$ . Junto con la reducción completa de las fases de níquel, también se produce la reducción parcial o total del soporte. La reducibilidad es superior para las muestras  $\text{NiAl}$  (69 y 100% para  $\text{NiAl}(15)\text{-CeO}_2$  y  $\text{NiAl}(15)\text{-CZ}$ , respectivamente) en comparación con los catalizadores análogos basados en  $\text{NiO}$  (31 y 47%, respectivamente). A pesar del menor grado de reducción e independientemente de la naturaleza del óxido de níquel depositado, la movilidad de especies de oxígeno asociada al óxido de cerio (0,75-1,19  $\text{mmol H}_2 \text{g}^{-1}$ ) es significativamente más elevada con respecto a las muestras soportadas sobre el óxido mixto de cerio-circonio (0,28-0,33  $\text{mmol H}_2 \text{g}^{-1}$ ).

La activación de los precursores soportados  $\text{NiAl}$  implica la formación simultánea e irreversible de aluminato de cerio ( $\text{CeAlO}_3$ ), que tiene lugar como consecuencia de la reacción entre el soporte parcialmente reducido y la alúmina producida tras la conversión de la espinela. Aunque la propensión a la generación de esta fase es superior sobre la muestra  $\text{NiAl}(15)\text{-CeO}_2$ , con formaciones relativas del 41 frente al 21% sobre la muestra  $\text{NiAl}(15)\text{-CZ}$ , el sistema soportado sobre  $\text{CeO}_2$  sigue mostrando una cantidad total de especies de oxígeno móviles superior (0,70  $\text{mmol H}_2 \text{g}^{-1}$  en comparación con 0,25  $\text{mmol H}_2 \text{g}^{-1}$  sobre el catalizador  $\text{NiAl}(15)\text{-CZ}$ ).

Finalmente, el análisis de los catalizadores activados ha demostrado que el uso de aluminato de níquel como precursor proporciona muestras, a priori, con mejores prestaciones que los homólogos sintetizados con  $\text{NiO}$ . Los catalizadores procedentes de los precursores  $\text{NiO}$  se caracterizan por bajas áreas superficiales, inferiores a  $12 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ , y por tamaños de partículas metálicas



superiores a 100 nm. En contraposición, la reducción de la espinela a alta temperatura resulta en la formación de partículas de níquel notablemente más pequeñas (en torno a 10 nm) y confiere superficies específicas elevadas a los catalizadores resultantes ( $48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Así, la dispersión y superficie metálica accesible determinada para estos catalizadores es comparable ( $11\text{-}15\%$  y  $7\text{-}11 \text{ m}^2_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}$  para NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y NiAl(15)-CZ, respectivamente).

De acuerdo con los resultados de caracterización detallados en este capítulo, los catalizadores de níquel con base de espinela soportados sobre óxidos de cerio constituyen un sistema catalítico prometedor y con propiedades físico-químicas ventajosas frente a los catalizadores análogos preparados a partir de NiO. Con objeto de contrastar la esperada superioridad de estos novedosos materiales, en el Capítulo 4 se procederá a evaluar el potencial de los catalizadores NiAl y NiO en la oxidación parcial de metano. Este estudio comparativo se complementará con la caracterización de las muestras usadas tras la reacción, de manera que puedan definirse las propiedades clave que justifiquen el comportamiento observado en función del precursor catalítico empleado.



## **Capítulo 4**

### **COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES DE NÍQUEL SOPORTADOS EN LA OXIDACIÓN PARCIAL DE METANO**

---



## 4. COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES DE NÍQUEL SOPORTADOS EN LA OXIDACIÓN PARCIAL DE METANO

Este capítulo establece como objetivo el análisis de las prestaciones de los catalizadores sintetizados a partir de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{NiO}$  y caracterizados en el Capítulo 3, en la conversión de metano en gas de síntesis. El estudio catalítico se llevará a cabo sobre la reacción de oxidación parcial de metano (POM, *Partial Oxidation of Methane*). Además de ser el principal constituyente (> 90%) de una de las fuentes fósiles de mayor abundancia (gas natural), el metano es el hidrocarburo de mayor estabilidad química y, por tanto, su reformado exigirá al catalizador una elevada demanda con respecto a su rendimiento y durabilidad. A efectos comparativos se incluirán los resultados obtenidos sobre la muestra másica de aluminato de níquel y el catalizador comercial de rodio soportado sobre alúmina, seleccionados como sistemas de referencia.

El análisis del comportamiento catalítico se desarrollará en dos escenarios diferentes con respecto a la severidad de las condiciones de reacción empleadas. Se seleccionarán inicialmente unas condiciones moderadas de operación, que en principio no favorezcan la formación de residuos carbonosos, para mostrar las ventajas de la utilización del aluminato de níquel frente al óxido de níquel. Así, se empleará una alimentación con una relación molar O/C estequiométrica (O/C=1) y una velocidad espacial de  $38400 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , siendo el periodo de reacción de 3 horas. En una segunda parte, se evaluará el rendimiento catalítico bajo condiciones de operación más exigentes, constituidas por una alimentación con una relación subestequiométrica (O/C=0,8), una velocidad espacial superior ( $60000 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) y un

intervalo de operación más prolongado (30 horas). En ambos casos se definirán las propiedades clave responsables del comportamiento observado, prestando una especial atención a la caracterización físico-química de las muestras usadas. Previamente a este estudio, se establecerá el esquema de reacción que sigue el proceso de oxidación parcial y su influencia sobre la selección del modo de análisis de los catalizadores.

#### 4.1. ESQUEMA DE REACCIÓN Y SELECCIÓN DE CONDICIONES PARA EL ANÁLISIS COMPARATIVO

El primer objetivo de este apartado se ha dirigido a determinar el comportamiento catalítico en función de la temperatura de reacción. Para este análisis se ha utilizado como catalizador modelo la espinela de aluminato de níquel NiAl(33) reducida. Se ha fijado un caudal total de gas de  $800 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , con una composición  $10\% \text{CH}_4/5\% \text{O}_2/85\% \text{N}_2$ , y una masa de catalizador de 0,125 g. Estas condiciones de reacción corresponden a una velocidad espacial de  $38400 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . La espinela másica ha sido reducida *in situ* a una temperatura de  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas con una corriente de hidrógeno diluido en nitrógeno ( $5\% \text{H}_2/\text{N}_2$ ). Tras esta activación, el reactor se ha enfriado hasta  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  manteniendo un flujo de gas inerte ( $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ ). A esta temperatura se ha introducido la corriente de alimentación previamente especificada y se ha iniciado el calentamiento progresivo del lecho catalítico hasta  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ , realizando el análisis de la corriente de salida del reactor cada  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  y cada  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  desde  $500$  hasta  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La Figura 4.1 muestra la evolución de la conversión de  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  y de las concentraciones en base seca de los productos  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  y los reactivos  $\text{CH}_4$  y  $\text{O}_2$  a las diferentes temperaturas seleccionadas. También se incluye la curva correspondiente a la conversión de equilibrio. A bajas

COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES DE  
NÍQUEL SOPORTADOS EN LA OXIDACIÓN PARCIAL DE METANO

---

temperaturas (200-350 °C) la actividad observada es prácticamente nula ( $X_{\text{CH}_4}=0,3\%$  a 350 °C). Sin embargo, a 450 °C ya se advierte un cierto nivel de conversión próximo al 3% acompañado por la formación exclusiva de pequeñas cantidades de  $\text{CO}_2$ , sin detectarse  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  en la corriente de productos. Por tanto, parece que a bajas temperaturas el proceso está dominado por la combustión completa de metano, catalizada por  $\text{NiO}$  como fase activa, que se habría formado por oxidación del níquel metálico con el oxígeno presente en la corriente de alimentación. Sobre la base de la nula formación de  $\text{H}_2$  se deduce que el óxido de níquel no cataliza la conversión de  $\text{CH}_4$  a  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ . Para confirmar la presencia de  $\text{NiO}$  en el catalizador a estos niveles térmicos, y procedente de un ensayo catalítico adicional en el que se ha detenido la reacción a 450 °C, se ha analizado la muestra mediante XRD. Los resultados mostrados en la Figura 4.2 reflejan claramente que la única fase metálica presente en el

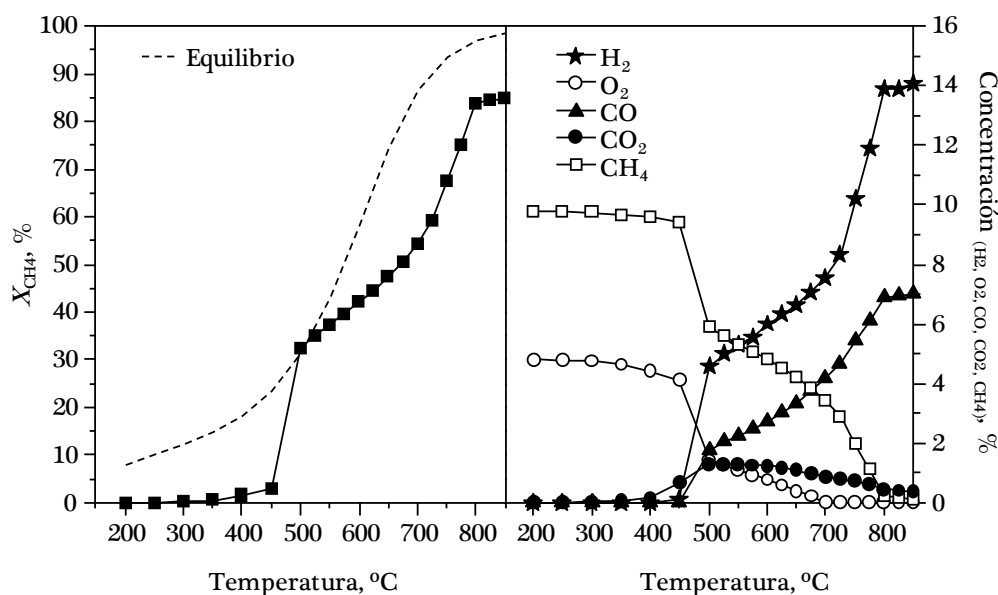


Figura 4.1. Conversión de  $\text{CH}_4$  y distribución de productos sobre el catalizador  $\text{NiAl}(33)$  en función de la temperatura en sentido ascendente ( $\text{O}/\text{C}=1$ ;  $38400 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ).

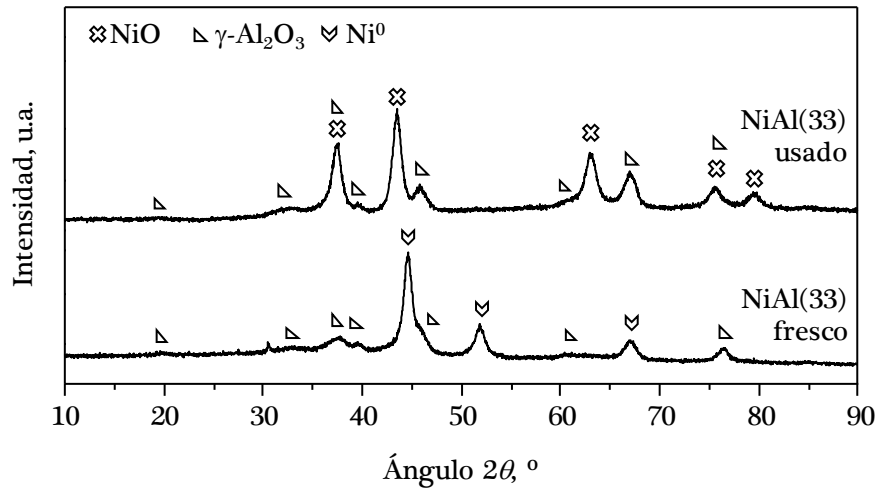


Figura 4.2. Difractograma del catalizador NiAl(33) usado (extraído a 450 °C en el ensayo con rampa de temperatura ascendente 200-850 °C; O/C=1; 38400 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>).

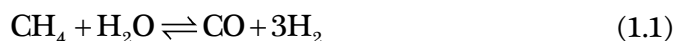
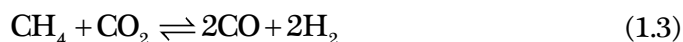
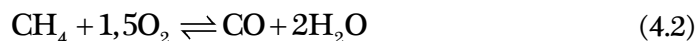
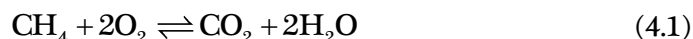
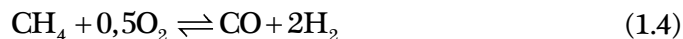
catalizador es NiO ( $2\theta=37,5^\circ, 43,6^\circ, 63,1^\circ, 75,7^\circ$  y  $79,6^\circ$ ) y no se detecta de forma significativa la existencia de níquel metálico ( $2\theta=44,7^\circ, 51,9^\circ$  y  $76,5^\circ$ ).

A partir de 500 °C se aprecia un aumento notable de la conversión ( $X_{\text{CH}_4}=32\%$ ) que viene acompañado no solo por la aparición de CO<sub>2</sub> sino también de H<sub>2</sub> y CO. Se puede inferir que entre 450 y 500 °C se produce una transformación de NiO a Ni<sup>0</sup> en el medio de reacción debido evidentemente a la generación de estas especies de carácter reductor. Muchos autores proponen que el metano es capaz de reformarse, al menos parcialmente, sobre NiO con el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O formado en la reacción de combustión total o incompleta [201-204]. El H<sub>2</sub> formado favorece la reducción de NiO a Ni<sup>0</sup>, fase con mayor actividad para el reformado y que es responsable de las cantidades importantes de H<sub>2</sub> que se encuentran en la salida del reactor a 500 °C. Este esquema de reacción se denomina indirecto o de combustión-reformado y está constituido por las siguientes etapas:



COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES DE  
NÍQUEL SOPORTADOS EN LA OXIDACIÓN PARCIAL DE METANO

---



Obviamente en esta atmósfera multicomponente pueden ocurrir numerosas reacciones secundarias, siendo las más importantes la reacción de desplazamiento de gas de agua o *water gas shift* (Reacción 1.2), la dismutación de CO o reacción de Boudouard (Reacción 4.3), la descomposición de metano (Reacción 4.4) y la hidrogenación de CO (Reacción 4.5) [38,205,206].



Entre 550 y 800 °C la conversión de CH<sub>4</sub> aumenta de forma gradual, reflejo de la existencia preferencial de níquel como fase reducida, hasta llegar a una conversión máxima del 85% a 850 °C, sensiblemente inferior al valor de equilibrio para dicha temperatura ( $X_{\text{CH}_4,\text{eq.}}=98\%$ ). Con respecto a la evaluación de la distribución de productos, la formación de H<sub>2</sub> y CO es dominante y su relación molar H<sub>2</sub>/CO decrece paulatinamente desde 2,4 a 550 °C hasta 2,0 a

850 °C. Por otra parte, no se detecta la presencia de O<sub>2</sub> a partir de 700 °C, mientras que la concentración de CO<sub>2</sub> desciende más lentamente siendo todavía detectable a 850 °C con una concentración en torno al 0,4%.

Con objeto de comprobar si el comportamiento catalítico con la temperatura es repetitivo, se ha procedido a analizar la conversión y distribución de productos en el mismo intervalo de temperatura pero en sentido descendente. Debe indicarse que no ha sido posible realizar el estudio por debajo de 500 °C, ya que en estas condiciones se ha alcanzado un modo de operación autotérmico mantenido por el calor de reacción liberado. Los resultados se incluyen en la Figura 4.3.

Entre 850 y 800 °C no se observan cambios evidentes en la conversión ni en la concentración de todas las especies entre los ensayos de temperatura

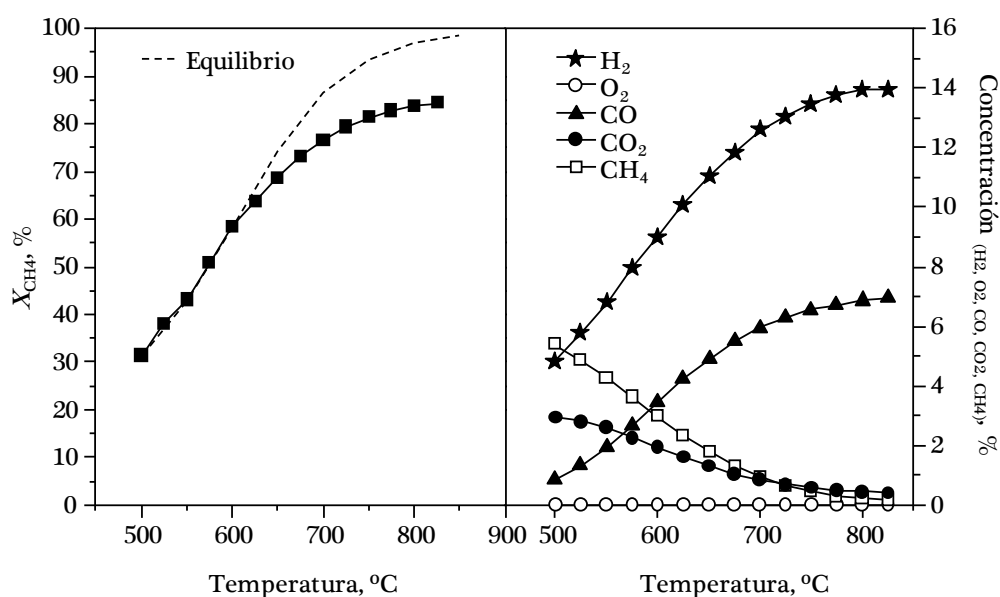


Figura 4.3. Conversión de CH<sub>4</sub> y distribución de productos sobre el catalizador NiAl(33) en función de la temperatura en sentido descendente (O/C=1; 38400 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>).

ascendente y descendente. Sin embargo, para temperaturas inferiores ciertamente se perciben diferencias considerables tanto en la concentración de H<sub>2</sub> como de CO. En todas las temperaturas hasta 575-550 °C la conversión de CH<sub>4</sub> y la formación de H<sub>2</sub> y CO son superiores en el ciclo descendente. Esta evidencia pone de manifiesto que durante la etapa ascendente el níquel probablemente no se encuentra reducido por completo hasta 800 °C. Por ejemplo, a 700 °C, en sentido descendente la conversión alcanzada es 77% y las concentraciones de H<sub>2</sub> y CO son 13 y 6%, respectivamente, en comparación con 54% (conversión) y 8 y 4% (concentraciones de H<sub>2</sub> y CO) obtenidas en el modo ascendente. Con respecto a la concentración de CO<sub>2</sub>, únicamente por debajo de 650 °C se detectan divergencias. Con el catalizador reducido en su máxima extensión (sentido descendente), se visualiza su actividad en la reacción de *water gas shift* a bajas temperaturas, revelada por las apreciables cantidades de CO<sub>2</sub> detectadas.

A la vista de estos resultados queda patente que para un análisis adecuado de los catalizadores preparados el modo de operación es extremadamente importante y que debe evitarse, en la medida de lo posible, que el comportamiento quede enmascarado por la oxidación de la fase activa Ni<sup>0</sup> a NiO. En este sentido, parece adecuado realizar el estudio con la temperatura en sentido descendente, que favorezca que la corriente de productos resultante tenga un carácter netamente reductor, o en su defecto llevar a cabo el análisis a temperatura constante, no demasiado baja, y no proceder a la introducción de la alimentación (CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) hasta el momento en el que se haya alcanzado la temperatura deseada. Como se ha indicado, el nivel térmico seleccionado debe asegurar una actividad considerable en la conversión de CH<sub>4</sub> a H<sub>2</sub> y CO que inhiba la formación de NiO.

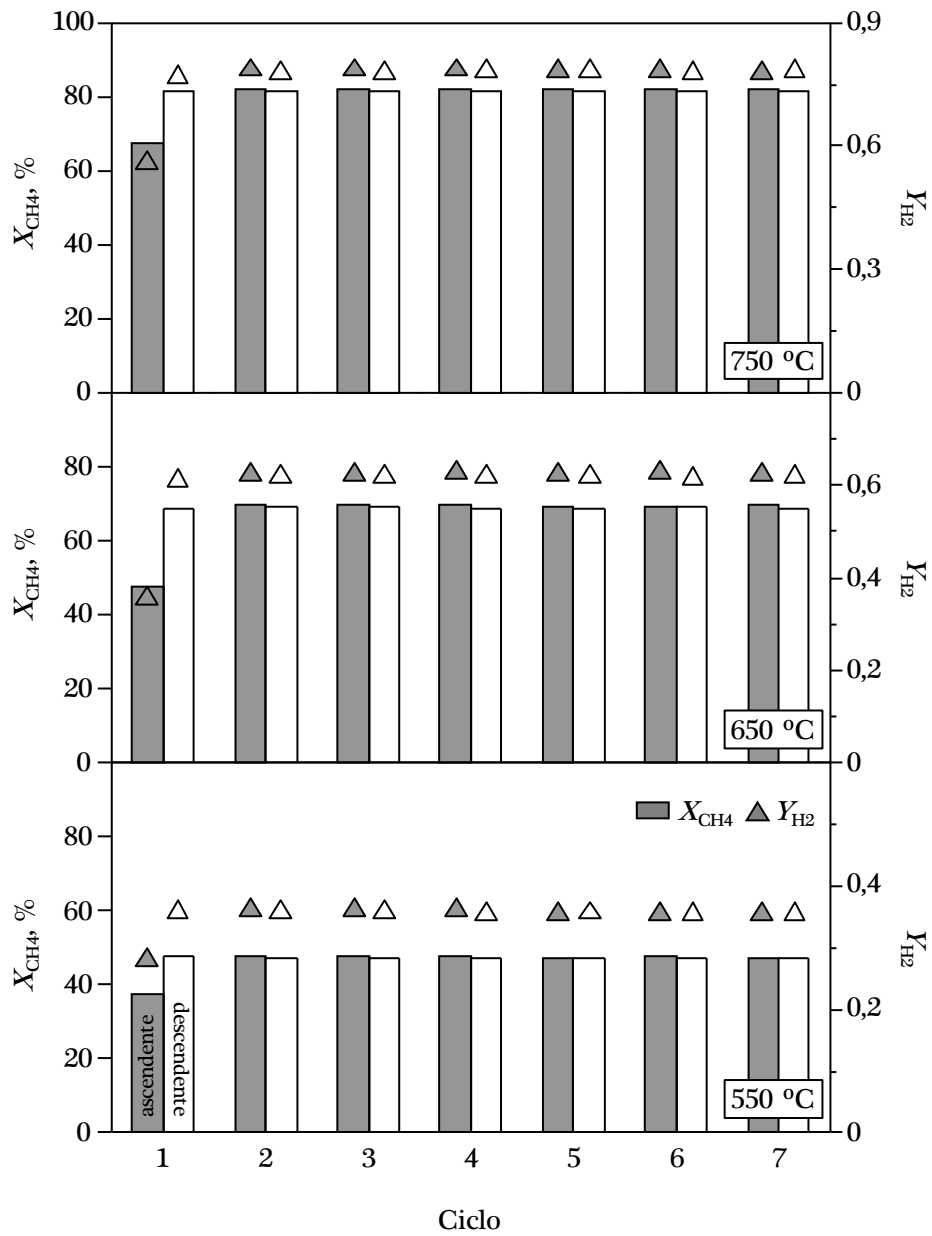


Figura 4.4. Conversión de CH<sub>4</sub> y rendimiento a H<sub>2</sub> sobre el catalizador NiAl(33) para varios ciclos de temperatura ascendente y descendente (O/C=1; 38400 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, 550, 650 y 750 °C).

Con el fin de verificar si el lazo de histéresis observado es repetitivo en sucesivos ciclos de análisis con la temperatura en modo ascendente y descendente, se ha llevado a cabo el mismo ensayo siete veces consecutivas. La Figura 4.4 resume los resultados obtenidos en términos de conversión de  $\text{CH}_4$  y rendimiento a  $\text{H}_2$  para ambos programas de temperatura. En primer lugar, se aprecia que, independientemente del modo en el que se realiza el análisis, los índices de reacción a una temperatura determinada (en este caso 550, 650 y 750°C) son constantes. Esta consonancia de valores sugiere que el níquel se mantiene reducido en todo el intervalo de temperatura y que el carácter reductor de la mezcla de reactivos y productos en todos los niveles térmicos es suficiente para evitar la oxidación de la fase activa. En segundo lugar, a juzgar por este comportamiento estable en sucesivos ciclos de reacción también se extrae como conclusión que el catalizador NiAl(33) presenta cualidades prometedoras en cuanto a su resistencia a posibles fenómenos de desactivación como la sinterización y/o la deposición de residuos carbonosos. Estos resultados a su vez justifican, al menos tentativamente, el desarrollo de nuevos catalizadores de níquel mejorados utilizando  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  como fase precursora.

## 4.2. COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN CONDICIONES ESTEQUIOMÉTRICAS DE REACCIÓN

Una vez comprobado el buen comportamiento del catalizador másico NiAl(33) en el proceso POM y analizado su esquema de reacción, se ha procedido a evaluar el potencial de los catalizadores soportados sobre óxidos reducibles, sintetizados a partir de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  y NiO como fases precursoras.

El primer paso ha sido establecer las condiciones de operación más adecuadas. De acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio previo sobre el catalizador NiAl(33), se ha corroborado que la oxidación parcial de metano

ocurre a través de un mecanismo indirecto de dos etapas basado en la oxidación completa a bajas temperaturas ( $< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) seguido del reformado de metano con  $\text{CO}_2$  o vapor de agua a elevadas temperaturas ( $> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Por este motivo, y con el fin de centrar la evaluación de los catalizadores en la producción de hidrógeno de forma específica, se ha seleccionado una temperatura de operación de  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La reacción se ha llevado a cabo introduciendo una corriente estequiométrica de oxígeno con respecto al metano alimentado, es decir, con una relación molar  $\text{O/C}=1$  y se han empleado  $0,125\text{ g}$  de catalizador. Así, siendo el caudal total de alimentación  $800\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$  y su composición  $10\%\text{CH}_4/5\%\text{O}_2/85\%\text{N}_2$ , se ha operado con una velocidad espacial de  $38400\text{ cm}^3\text{ CH}_4\text{ g}^{-1}\text{ h}^{-1}$  durante un periodo de reacción relativamente corto, 3 horas. Los datos de actividad se han tomado en intervalos de 20 minutos.

Previamente al análisis de los catalizadores se ha estudiado la actividad intrínseca de los soportes puros, esto es, los soportes sin níquel. Ambos óxidos han sido reducidos a  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas para equiparar las condiciones y el estado de los catalizadores de níquel activados. Los dos soportes, el óxido mixto (CZ) y el óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ), muestran una conversión de  $\text{CH}_4$  inferior al 12%. Además, la ausencia de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  en la corriente de productos es un indicio de que únicamente ocurre la combustión total de metano (solo se detecta  $\text{CO}_2$ ). Conviene resaltar que se obtiene prácticamente la misma conversión ( $X_{\text{CH}_4}=14\%$ ) sobre los soportes exclusivamente calcinados a  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , es decir, sin haber sido sometidos a la etapa de reducción a alta temperatura. Este comportamiento probablemente se debe a la rápida reoxidación de los soportes reducidos con el oxígeno presente en la alimentación. Por tanto, a partir de estas evidencias la actividad de los soportes investigados se considera despreciable para la oxidación parcial de metano [207,208].

Igualmente, se ha realizado un experimento complementario sobre ambos soportes reducidos con una corriente de alimentación compuesta por una mezcla de 10%CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> y manteniendo la misma velocidad espacial. En este caso, la conversión de CH<sub>4</sub> observada es nula. Por consiguiente, parece evidente que las especies activas de oxígeno que reaccionan con el metano para su combustión completa son suministradas por el oxígeno presente en la fase gaseosa. En otras palabras, los sitios activos Ce<sup>3+</sup> adsorben inmediatamente oxígeno proveniente de la corriente alimentada para después liberar especies de oxígeno activas que reaccionan con el metano. Considerando estos resultados, a priori resulta razonable anticipar que el posible papel positivo de los soportes basados en cerio en la oxidación parcial de metano sería promover las reacciones de reformado con CO<sub>2</sub> y/o H<sub>2</sub>O y/o favorecer la gasificación/oxidación del coque eventualmente formado durante la reacción.

A continuación, se ha analizado el comportamiento de los catalizadores de níquel sintetizados: las muestras soportadas NiAl y NiO y la muestra másica NiAl(33). Con fines comparativos también se ha evaluado el funcionamiento de la muestra comercial de rodio (Rh(1)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En este punto, es importante señalar que, durante los instantes iniciales transcurridos después de la introducción de la alimentación al reactor, se detecta un incremento en la temperatura del lecho catalítico de aproximadamente 25 °C como consecuencia de la exotermicidad de la reacción. No obstante, tal y como se observa en los perfiles mostrados en la Figura 4.5, en todos los casos la temperatura del lecho tiende gradualmente a recuperar el valor nominal de 700 °C establecido como punto de consigna. Por este motivo, el primer análisis cromatográfico de la corriente de salida se ha llevado a cabo sobrepasados los primeros 20 minutos del comienzo del ensayo, asegurando de este modo que la composición de los productos de reacción no se vea afectada por estos significativos gradientes de temperatura.

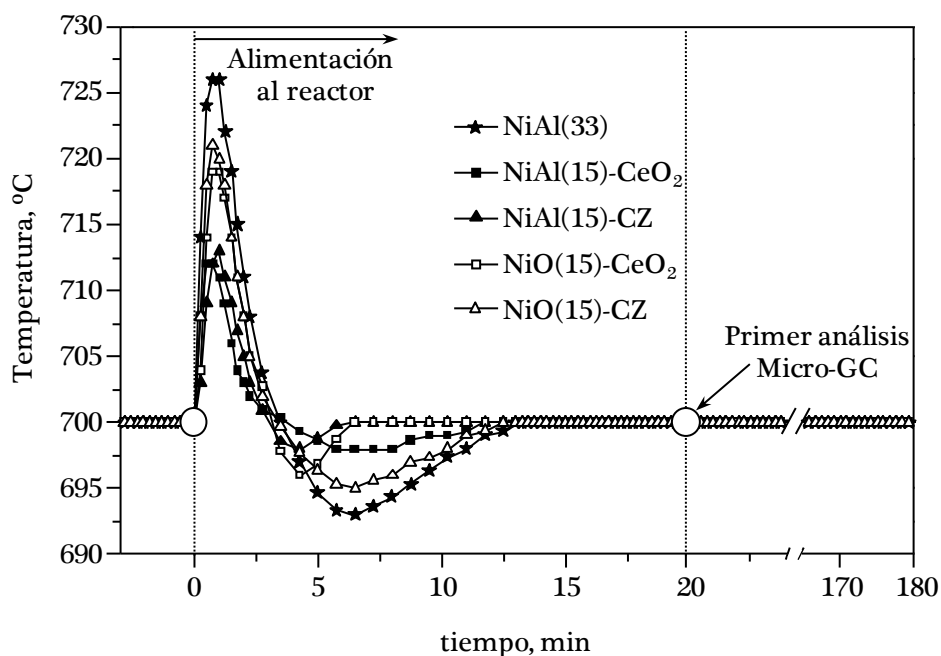


Figura 4.5. Perfiles de temperatura en el lecho catalítico en función del tiempo de reacción ( $O/C=1$ ;  $38400 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ).

La Figura 4.6 representa la evolución de la conversión de  $\text{CH}_4$  y el rendimiento a  $\text{H}_2$  en función del tiempo de reacción. Se comprueba que, independientemente del precursor de níquel y soporte utilizado, todas las muestras son estables durante las tres horas de reacción. La Tabla 4.1 incluye el rendimiento a  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  y las relaciones molares  $\text{H}_2/\text{CO}$  y  $\text{CO}/\text{CO}_2$ . Estos datos son los correspondientes al valor promedio del periodo estudiado.

En relación a los catalizadores soportados NiAl, destaca su elevada actividad. De hecho, ambos catalizadores alcanzan una conversión de  $\text{CH}_4$  prácticamente idéntica ( $X_{\text{CH}_4}=72\%$ ), y relativamente cercana a la predicha por el equilibrio termodinámico ( $X_{\text{CH}_4,\text{eq.}}=86\%$ ). Asimismo, los catalizadores NiAl(15)- $\text{CeO}_2$  y NiAl(15)-CZ presentan un comportamiento comparable al



COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES DE  
NÍQUEL SOPORTADOS EN LA OXIDACIÓN PARCIAL DE METANO

---

mostrado por el catalizador comercial de rodio ( $\text{Rh}(1)\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $X_{\text{CH}_4}=83\%$ ) y la muestra másica de aluminato de níquel ( $\text{NiAl}(33)$ ,  $X_{\text{CH}_4}=77\%$ ). Por el contrario, tal y como se observa en la Figura 4.6, los catalizadores sintetizados a partir de NiO exhiben una actividad catalítica considerablemente inferior que sus homólogos basados en  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . En concreto, las muestras  $\text{NiO}(15)\text{-CeO}_2$  y  $\text{NiO}(15)\text{-CZ}$  apenas logran un 39 y 45% de conversión de  $\text{CH}_4$ , respectivamente.

Queda demostrado, por tanto, que la elección del precursor de  $\text{Ni}^{2+}$  (óxido de níquel o aluminato de níquel) es crucial para la obtención de catalizadores de níquel activos en la oxidación parcial de metano. Bajo las mismas condiciones de activación, el aluminato de níquel constituye un

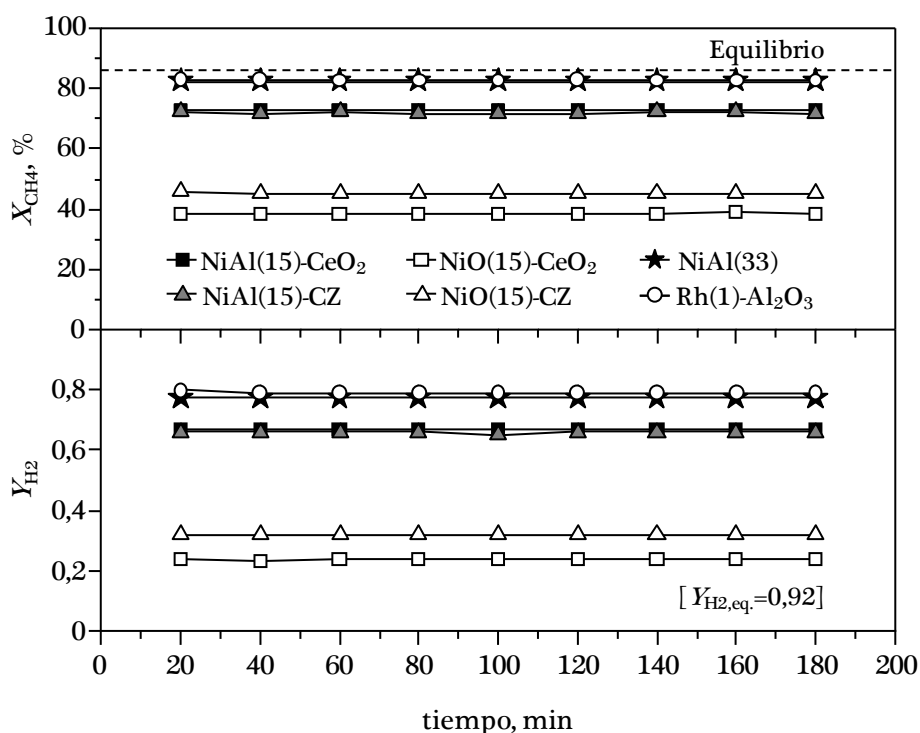


Figura 4.6. Evolución con el tiempo de reacción de la conversión de  $\text{CH}_4$  y el rendimiento a  $\text{H}_2$  sobre los catalizadores NiAl y NiO ( $\text{O}/\text{C}=1$ ;  $38400 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ;  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 3 h).

Tabla 4.1. Conversión de CH<sub>4</sub> y distribución de productos sobre los catalizadores NiAl y NiO (O/C=1; 38400 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 700 °C; 3 h).

Catalizador	X <sub>CH<sub>4</sub></sub> , %	Y <sub>H<sub>2</sub></sub>	Y <sub>CO</sub>	Y <sub>CO<sub>2</sub></sub>	H <sub>2</sub> /CO	CO/CO <sub>2</sub>
NiAl(33)	82	0,77	0,69	0,13	2,2	5,3
NiAl(15)-CeO <sub>2</sub>	73	0,67	0,60	0,13	2,2	4,6
NiAl(15)-CZ	72	0,66	0,59	0,13	2,2	4,5
NiO(15)-CeO <sub>2</sub>	39	0,24	0,27	0,12	1,8	2,2
NiO(15)-CZ	45	0,32	0,31	0,14	2,1	2,1
Rh(1)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83	0,79	0,72	0,11	2,2	6,8
Equilibrio	86	0,92	0,81	0,06	2,3	14,6

precursor más adecuado para proporcionar partículas de níquel metálico con un tamaño considerablemente inferior en comparación con las obtenidas a partir de NiO. De acuerdo con el análisis realizado por TEM, la reducción del precursor de aluminato de níquel da lugar a partículas metálicas en torno a 10 nm mientras que las muestras obtenidas a partir de NiO generan níquel metálico con un tamaño superior a 100 nm.

Además, los catalizadores derivados del precursor NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> poseen áreas superficiales significativamente más altas (alrededor de 50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) que las muestras preparadas con NiO (con valores comprendidos entre 5-12 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). La mayor superficie específica de los catalizadores NiAl está ligada a la contribución de la elevada superficie proporcionada por la alúmina generada tras el pretratamiento de reducción. Así, la muestra NiAl(15)-CZ tiene una superficie específica cuatro veces más elevada que la muestra NiO(15)-CZ (48 frente a 12 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). De manera análoga, la muestra de NiAl soportada sobre el óxido de cerio presenta un área aproximadamente diez veces superior a la del catalizador NiO(15)-CeO<sub>2</sub> (48 vs. 5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Esta elevada superficie específica se traduce a su vez en una mayor superficie de níquel accesible y, por consiguiente, en catalizadores más activos.

Centrando la comparación sobre los catalizadores NiAl soportados, es razonable esperar que ambos sistemas proporcionen un comportamiento equiparable dada su superficie metálica similar ( $7-11 \text{ m}^2_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}$ ). Por lo tanto, la actividad de los catalizadores no parece estar condicionada por otros parámetros tales como la reducibilidad y/o la formación de  $\text{CeAlO}_3$ , ambos íntimamente ligados con la composición del soporte. Este comportamiento semejante observado sobre las muestras de níquel soportadas sobre un óxido mixto de cerio-circonio con baja relación molar Ce/Zr y sobre el óxido de cerio puro son consistentes con trabajos previos en la oxidación parcial de metano con relaciones molares O/C próximas a 1 [63,191].

Si se realiza el contraste entre los catalizadores basados en aluminato de níquel (NiAl(33), NiAl(15)- $\text{CeO}_2$  y NiAl(15)-CZ) y el catalizador de rodio que se ha utilizado como referencia (Rh(1)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), se pone de manifiesto que la actividad de las muestras soportadas ( $X_{\text{CH}_4}=72\%$ ) es ligeramente inferior a la proporcionada por la muestra másica de aluminato de níquel NiAl(33) ( $X_{\text{CH}_4}=77\%$ ) aunque su contenido metálico es prácticamente la mitad (13-15% de níquel en las muestras soportadas frente a 33% de la muestra másica). Además, estos catalizadores presentan una conversión cercana a la alcanzada por el sistema Rh(1)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $X_{\text{CH}_4}=82\%$ ), lo que desde el punto de vista operacional, supone un ahorro económico importante.

Estos resultados revelan el atractivo potencial de estos novedosos catalizadores soportados con base de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  como alternativa prometedora y de elevada aplicabilidad para el reformado de metano. Cabe señalar que la superficie metálica de la muestra másica NiAl(33) es  $18 \text{ m}^2_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}$ , valor superior al que poseen los catalizadores soportados NiAl ( $7-11 \text{ m}^2_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}$ ). Esta puntualización es otro reflejo de que la actividad de las muestras basadas en  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , en su versión másica y soportada, es únicamente función de las

propiedades de la fase metálica, al menos bajo condiciones de reacción estequiométricas. Resulta obvio que la principal ventaja de los catalizadores NiAl soportados que se han estudiado es que ofrecen una actividad específica mejorada con respecto a la muestra másica, ya que se alcanza casi el mismo nivel de conversión habiendo reducido el contenido metálico en un 50%.

En cuanto a la distribución de productos se refiere, al igual que la tendencia descrita para la conversión, no se aprecian cambios significativos sobre los catalizadores preparados durante el intervalo de tiempo estudiado (Figura 4.6). De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 1, los catalizadores NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y NiAl(15)-CZ proporcionan rendimientos semejantes a H<sub>2</sub> ( $Y_{H_2}=0,66-0,67$ ), carbono monóxido ( $Y_{CO}=0,59-0,60$ ) y carbono dióxido ( $Y_{CO_2}=0,13$ ). Dado su mayor nivel de conversión, los rendimientos hacia los productos de oxidación parcial son esperadamente más elevados tanto para la muestra NiAl(33) ( $Y_{H_2}=0,73$  e  $Y_{CO}=0,66$ ) como para el catalizador comercial Rh(1)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $Y_{H_2}=0,79$  e  $Y_{CO}=0,72$ ). Consecuentemente, estos sistemas de referencia exhiben un menor rendimiento hacia CO<sub>2</sub>, tal y como revelan los valores superiores de sus relaciones molares CO/CO<sub>2</sub> (5,6 para NiAl(33) y 6,8 para Rh(1)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En coherencia con su comportamiento catalítico inferior, las muestras soportadas basadas en NiO proporcionan rendimientos a H<sub>2</sub> significativamente más bajos ( $Y_{H_2}=0,24-0,32$ ).

Finalmente, y no por ello menos relevante, merece la pena destacar que bajo las condiciones de operación empleadas la fase metálica se ha mantenido estable en todas las muestras. En particular, mediante la caracterización por difracción de rayos X de las muestras usadas se ha corroborado que la sinterización de las partículas metálicas es despreciable. Esta ausencia del incremento de tamaño tras la reacción coincide con los resultados recogidos en los trabajos de Luisetto y cols. [188] y Sun y cols. [209], correspondientes al

reformado seco de metano sobre sistemas Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente. Igualmente, tras los ensayos catalíticos se ha descartado la formación de coque mediante un análisis termogravimétrico dinámico con atmósfera oxidante, siendo esta observación coincidente con la encontrada por Messaoudi y cols. [210] sobre espinelas tipo Ni-Mg-Al usadas en la oxidación parcial de metano con alimentación estequiométrica.

En resumen, de acuerdo con los resultados descritos hasta el momento, los catalizadores preparados a partir de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y soportados sobre óxidos basados en cerio constituyen sistemas de notable interés para la oxidación parcial de metano. Cuando se alimentan los reactivos en proporción estequiométrica (O/C=1), ambos catalizadores muestran el mismo rendimiento catalítico independientemente del soporte utilizado (óxido de cerio puro u óxido mixto de cerio-circonio). En consecuencia, se puede concluir que para las condiciones de operación estudiadas la composición del soporte resulta irrelevante y que la actividad y distribución de productos son únicamente función de las propiedades de la fase metálica.

### **4.3. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN CONDICIONES SUBESTEQUIOMÉTRICAS DE REACCIÓN**

Con objeto de determinar si la composición del soporte puede resultar un factor clave en la optimización del catalizador final, se ha llevado a cabo un nuevo conjunto de experimentos empleando condiciones de operación que potencialmente favorezcan la formación de depósitos carbonosos. Para dicho propósito, manteniendo un flujo gaseoso de 800 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, se ha rebajado la proporción de oxígeno alimentado con respecto al metano. La nueva relación molar O/C es 0,8, es decir, se ha pasado de operar desde condiciones

estequiométricas a condiciones subestequiométricas. Además, se ha aumentado la velocidad espacial de 38400 a 60000  $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$ , y se ha prolongado el periodo de reacción hasta 30 horas. En principio, estas nuevas condiciones comparativamente más severas son adecuadas para inducir la deposición de residuos carbonos y así, poder definir el catalizador más adecuado entre las dos muestras NiAl soportadas para llevar a cabo el proceso POM en un espectro amplio de condiciones de operación.

La Figura 4.7 representa la evolución de la conversión de  $\text{CH}_4$  y el rendimiento a  $\text{H}_2$  alcanzados mientras que la Tabla 4.2 incluye los rendimientos a  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  y las relaciones molares  $\text{H}_2/\text{CO}$  y  $\text{CO}/\text{CO}_2$  correspondientes al inicio ( $t=1 \text{ h}$ ) y al final ( $t=30 \text{ h}$ ) de la reacción. Al igual que en ocasiones anteriores, se aportan los datos de la muestra másica NiAl(33) y del catalizador comercial Rh(1)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  para fines comparativos.

Los catalizadores más activos son indudablemente NiAl(15)- $\text{CeO}_2$  y NiAl(33), con una conversión inicial prácticamente idéntica a la establecida por el equilibrio termodinámico ( $X_{\text{CH}_4, \text{eq.}}=66\%$ ) y ligeramente superior a la del catalizador de referencia de rodio ( $X_{\text{CH}_4}=63\%$ ). Además, estas muestras exhiben una elevada estabilidad con el tiempo, siendo imperceptibles los cambios en la conversión. En contraposición, el catalizador NiAl(15)-CZ logra una conversión inicial apreciablemente inferior ( $X_{\text{CH}_4}=59\%$ ) y además, experimenta una evidente pérdida de actividad con el tiempo cercana al 7% durante las 10 primeras horas. A partir de ese momento la conversión permanece constante.

En línea con los datos de conversión, los catalizadores presentan una tendencia equivalente en términos de rendimiento a  $\text{H}_2$  (Figura 4.7). Así, los catalizadores NiAl(15)- $\text{CeO}_2$ , NiAl(33) y Rh(1)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  proporcionan un rendimiento a  $\text{H}_2$  idéntico y estable ( $Y_{\text{H}_2}=0,58$ ), notablemente superior al

alcanzado por la muestra NiAl(15)-CZ ( $Y_{H_2}=0,48$ , valor correspondiente al tiempo final del ensayo). Nótese que la conversión de equilibrio alcanzada sobre las muestras NiAl(33) y NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> no se corresponde con un esperado mayor rendimiento a H<sub>2</sub>. Esta discrepancia sugiere que en estas condiciones de déficit de oxígeno en la alimentación, se producen reacciones competitivas a la conversión de CH<sub>4</sub> a H<sub>2</sub> y CO (CO<sub>2</sub>) cuyo resultado es contribuir exclusivamente a la formación de CO [211]. Parece lógico pensar que esta reacción paralela sea la oxidación directa de CH<sub>4</sub> para dar lugar a CO y H<sub>2</sub>O:

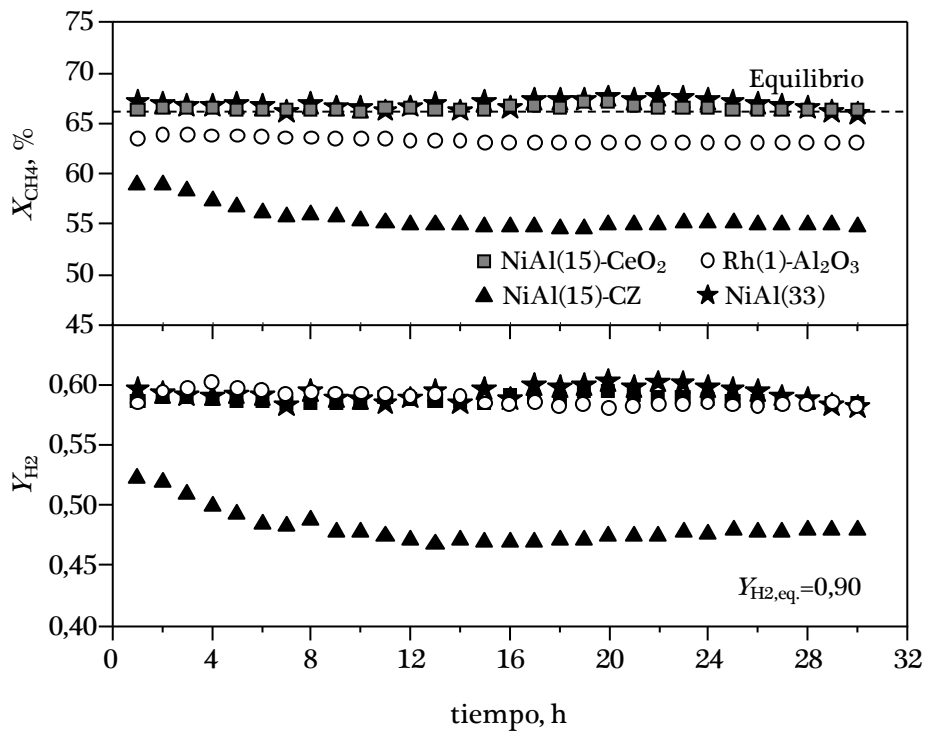
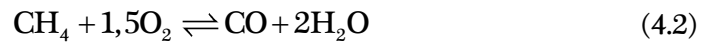


Figura 4.7. Evolución con el tiempo de reacción de la conversión de CH<sub>4</sub> y el rendimiento a H<sub>2</sub> sobre los catalizadores NiAl (O/C=0,8; 60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 700 °C; 30 h).

Tabla 4.2. Conversión de CH<sub>4</sub> y distribución de productos sobre los catalizadores NiAl (O/C=0,8; 60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 700 °C; 30 h).

Catalizador	t, h	X <sub>CH<sub>4</sub></sub> , %	Y <sub>H<sub>2</sub></sub>	Y <sub>CO</sub>	Y <sub>CO<sub>2</sub></sub>	H <sub>2</sub> /CO	CO/CO <sub>2</sub>
NiAl(33)	1	67	0,60	0,60	0,08	2,0	7,7
	30	66	0,58	0,57	0,09	2,0	6,4
NiAl(15)-CeO <sub>2</sub>	1	66	0,59	0,61	0,08	1,9	7,7
	30	66	0,58	0,57	0,09	2,0	6,5
NiAl(15)-CZ	1	59	0,52	0,52	0,07	2,0	7,2
	30	55	0,48	0,46	0,09	2,1	5,1
Rh(1)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	63	0,58	0,55	0,09	2,1	6,4
	30	63	0,58	0,55	0,09	2,1	6,4
Equilibrio	–	66	0,90	0,61	0,05	2,9	12,9

Por otro lado, la relación molar H<sub>2</sub>/CO de los catalizadores NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y NiAl(33) es muy similar (aproximadamente H<sub>2</sub>/CO=2) y la relación molar CO/CO<sub>2</sub> es también comparable (en torno a CO/CO<sub>2</sub>=6,4, valor relativo al tiempo final del ensayo). Sin embargo, para el catalizador NiAl(15)-CZ esta relación es significativamente inferior (CO/CO<sub>2</sub>=5,1).

Por tanto, considerando los resultados de actividad proporcionados por los catalizadores soportados bajo condiciones severas de oxidación parcial (con alimentación subestequiométrica y elevada velocidad espacial) se concluye que la composición del soporte ciertamente condiciona el rendimiento del catalizador. A fin de establecer las causas que justifiquen su comportamiento diferente, las muestras usadas en reacción han sido ampliamente caracterizadas por XRD, espectroscopía Raman, TEM, fisisorción de N<sub>2</sub> a baja temperatura y TGA-MS.

El estudio mediante difracción de rayos X resulta útil para definir el estado de la fase metálica y revelar la presencia de coque con estructura



gráfica. Los patrones de difracción de las muestras usadas (Figura 4.8) evidencian una estabilidad notable de la fase activa debido, por una parte, a la ausencia de la fase NiO y, por otra parte, a la conservación del pequeño tamaño de cristalito metálico en ambas muestras (6 nm para NiAl(15)-CZ e inferior a 5 nm para NiAl(15)-CeO<sub>2</sub>). Además, la señal observada en  $2\theta=26,6^\circ$ , de intensidad apreciable, constata la formación masiva de coque gráfitico (JCPDS 89-8487). Debe indicarse que la señal de CaSiO<sub>3</sub> (JCPDS 80-0655) que se distingue en los difractogramas corresponde a la lana de cuarzo residual presente en la muestra extraída del reactor tras el ensayo.

Dado que la posible formación de coque amorfo no puede detectarse por XRD, los catalizadores usados se han caracterizado adicionalmente mediante espectroscopía Raman (Figura 4.9). La identificación de la naturaleza de las

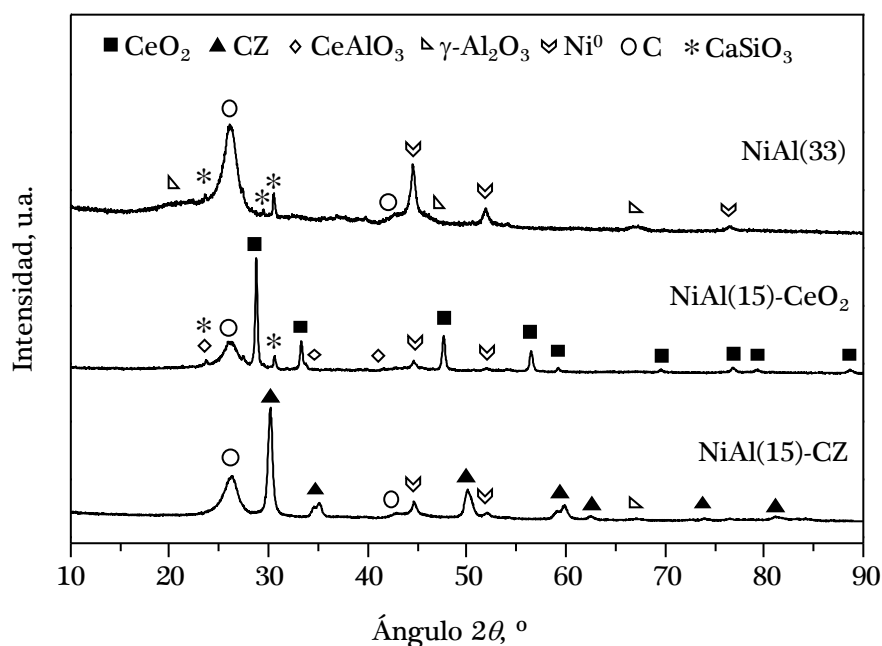


Figura 4.8. Difractogramas de los catalizadores NiAl(33), NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y NiAl(15)-CZ usados (O/C=0,8; 60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 700 °C; 30 h).

especies carbonosas presentes en las muestras se ha llevado a cabo mediante la deconvolución por un ajuste de tipo Lorentziano del espectro de la región entre 1100-1900  $\text{cm}^{-1}$ . En este intervalo se distinguen dos bandas principales. La primera contribución centrada en 1350  $\text{cm}^{-1}$  y denominada banda D, se atribuye a estructuras de carbono desordenadas o con defectos [212-214]. La segunda, ubicada en torno a 1575  $\text{cm}^{-1}$  y conocida como banda G, está relacionada con las vibraciones de los enlaces carbono-carbono del coque estructurado o de carácter grafitico [212-214]. Asimismo, se advierte un hombro localizado alrededor de 1610  $\text{cm}^{-1}$  (banda conocida como D'), que está también asociado al coque imperfecto o no estructurado [215,216].

La relación entre el área de las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ) se utiliza normalmente como un índice del orden de cristalinidad del coque [215,216]. De este modo, según la definición de las bandas D, D' y G establecida a partir de la deconvolución del espectro, se ha calculado este parámetro para cada catalizador usado. Los valores de este índice ( $I_D/I_G=0,9-1,0$ ) sugieren la presencia simultánea y comparable de estructuras carbonosas de carácter amorfo y grafitico en las dos muestras NiAl soportadas (Tabla 4.3), que a su vez es semejante a la observada sobre el catalizador másico NiAl(33) ( $I_D/I_G=0,8$ ).

Las muestras usadas en reacción han sido analizadas también mediante microscopía electrónica de transmisión. Las imágenes TEM (Figura 4.10) revelan que los catalizadores están cubiertos de forma notoria por residuos carbonosos de naturaleza filamentosa. Una inspección minuciosa de estas estructuras establece que se trata de nanotubos tipo bambú, es decir, unidades interconectadas que forman compartimentos huecos [217,218]. En particular, se aprecian filamentos con diámetros en el rango de 10-30 nm y longitudes cercanas a 1  $\mu\text{m}$ . En cuanto al mecanismo de formación de estos nanotubos, la similitud del diámetro interno y la forma de la cavidad con respecto al tamaño

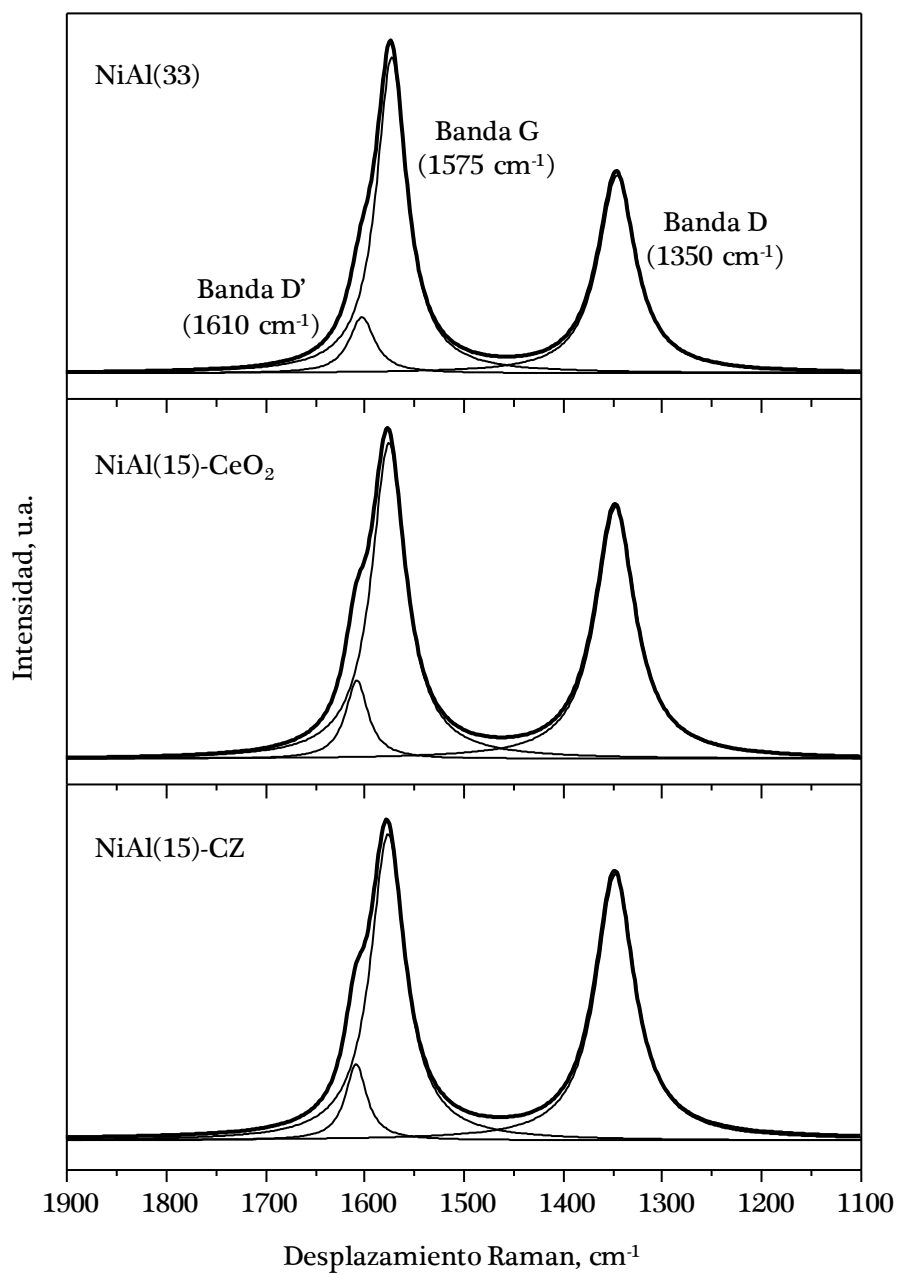


Figura 4.9. Espectros Raman de los catalizadores NiAl(33), NiAl(15)- $\text{CeO}_2$  y NiAl(15)-CZ usados ( $O/C=0,8$ ;  $60000 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ;  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 30 h).

Tabla 4.3. Propiedades de los catalizadores NiAl usados ( $60000 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ;  $\text{O/C}=0,8$ ;  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 30 h).

Catalizador	$S_{\text{BET}}, \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$N_{\text{TEM}}, \text{ nm}$	Formación de coque		$I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$
			$M, \%$	$S, \mu\text{mol C mol CH}_{4,\text{r}}^{-1} \text{ h}^{-1}$	
NiAl(15)-CeO <sub>2</sub>	76 (48)	17 (12)	49	51	0,9
NiAl(15)-CZ	80 (48)	15 (8)	55	80	1,0
NiAl(31)	74 (78)	16 (12)	57	71	0,8
Rh(1)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	125 (125)	–	1	1	n.a.

Los valores entre paréntesis corresponden a los catalizadores frescos.

n.a.: no analizado.

de las partículas de níquel sugiere que las estructuras carbonosas crecen alrededor del metal y en la interfase metal-carbono [219,220]. De hecho, las partículas de níquel están situadas mayoritariamente en los extremos finales o en el interior de los filamentos, lo que apunta a que el desarrollo de los nanotubos transcurre a través del mecanismo tipo punta en lugar del mecanismo de crecimiento de raíz [221,222]. Finalmente, mencionar que la detección fiable mediante TEM de las especies carbonosas de naturaleza amorfa evidenciadas por espectroscopía Raman no ha sido posible.

La morfología mayoritariamente hueca de los nanotubos depositados es refrendada por el incremento notable de la superficie específica de las muestras soportadas (Tabla 4.3), que prácticamente se duplica ( $76\text{-}80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) con respecto al área de los catalizadores frescos ( $48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) [223]. No obstante, parece que en el caso del catalizador NiAl(33) los efectos del taponamiento de los poros del catalizador y la contribución de la estructura porosa de los filamentos se contrarrestan y, en consecuencia, no se distingue un cambio importante en la superficie específica de esta muestra usada ( $74$  frente a  $78 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  de la muestra fresca).

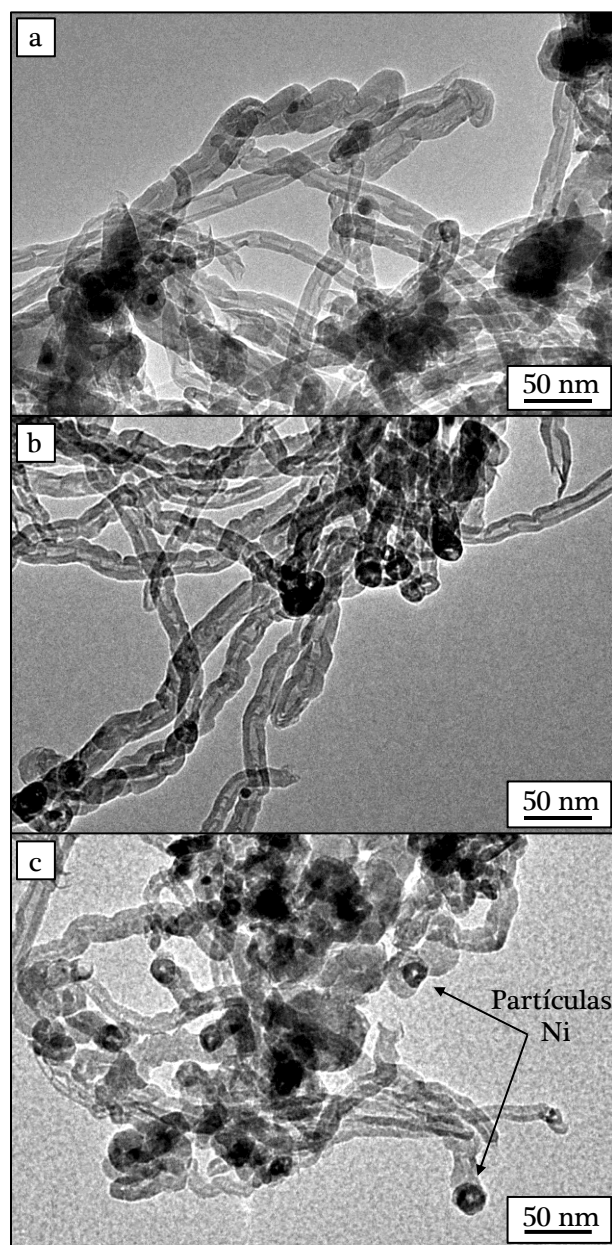


Figura 4.10. Micrografías TEM de los catalizadores a) NiAl(33), b) NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y c) NiAl(15)-CZ usados (O/C=0,8; 60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 700 °C; 30 h).

A partir de las micrografías TEM se ha podido estimar asimismo el tamaño de partícula de níquel con la medida de más de 80 partículas metálicas. Los valores determinados son 17 y 15 nm para los catalizadores NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y NiAl(15)-CZ, respectivamente (Tabla 4.3). A pesar de que en ambas muestras se detecta un ligero incremento en el tamaño medio de partícula, la extensión de esta sinterización es prácticamente idéntica (4-5 nm). Por tanto, estos resultados establecen que el crecimiento de las partículas de níquel no es un factor determinante que justifique el diferente comportamiento catalítico de las muestras NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y NiAl(15)-CZ.

Igualmente, el tamaño promedio de las partículas de níquel presentes en la muestra NiAl(33) usada es aproximadamente 16 nm, valor muy similar al medido en las muestras soportadas. Estos tamaños de partícula son consistentes con la formación de los residuos filamentosos observada, dado que el desarrollo de esta morfología requiere un tamaño mínimo de 5 nm [52,224].

Con objeto de cuantificar la cantidad de coque depositado, así como de definir la temperatura requerida para su combustión, las muestras usadas se han sometido a una oxidación a temperatura programada hasta 850 °C con una corriente de 5%O<sub>2</sub>/He seguida mediante análisis termogravimétrico acoplado a espectrometría de masas (TGA-MS). En la Figura 4.11 se recoge la evolución de la curva derivada de la pérdida de masa de los catalizadores NiAl en función de la temperatura. Está ampliamente reconocido que la formación de coque en el proceso POM está inducida fundamentalmente por la descomposición de metano (Reacción 4.4) y, en menor extensión, por la dismutación de CO (reacción de Boudouard, Reacción 4.3) [48,49]. Normalmente el coque procedente de la reacción de Boudouard es más reactivo y requiere temperaturas de combustión relativamente bajas (< 500 °C) mientras que la descomposición de metano produce residuos carbonosos con una estabilidad

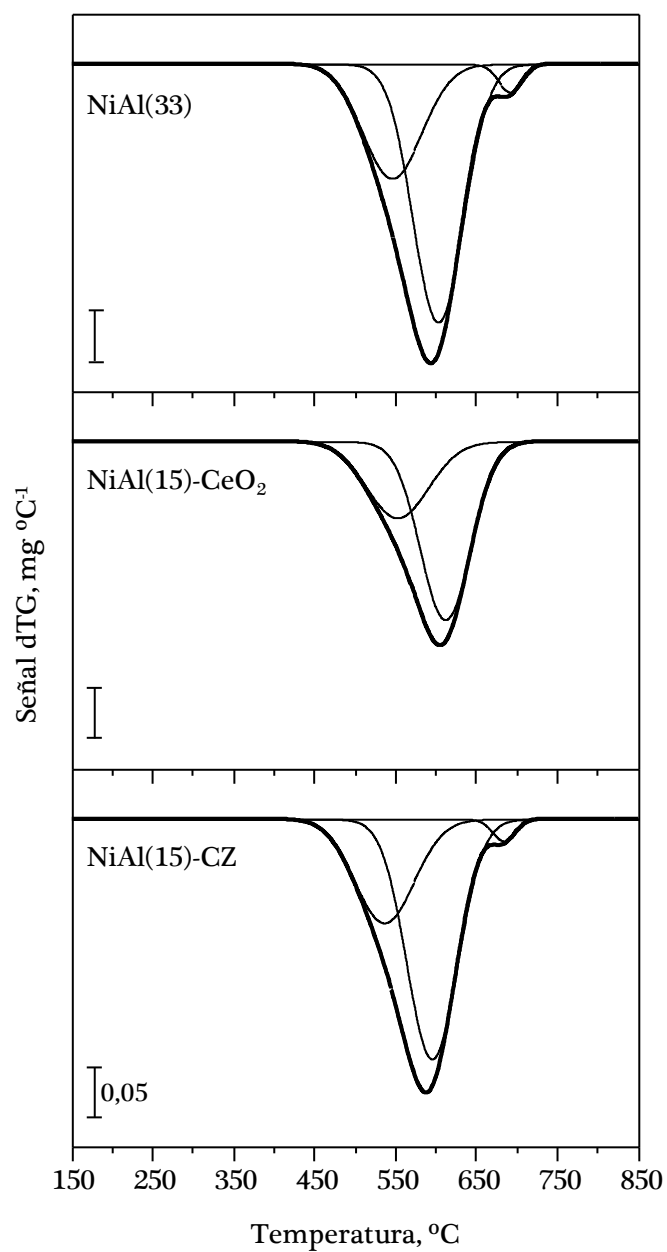


Figura 4.11. Curvas derivadas de la pérdida de masa con la temperatura de los catalizadores NiAl(33), NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y NiAl(15)-CZ usados (O/C=0,8; 60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 700 °C; 30 h).

superior, con temperaturas de oxidación de hasta 750 °C [225]. Por tanto, puede considerarse que es esta última reacción la principal responsable de la formación de coque detectada sobre los catalizadores de níquel estudiados, ya que la combustión ocurre preferentemente en el intervalo 500-650 °C.

A partir de las características del proceso de oxidación del coque depositado también se puede identificar la naturaleza/morfología de los residuos carbonosos. Por debajo de 400 °C, el perfil es completamente plano, lo que descarta la presencia de especies  $\text{CH}_x$  y/o coque encapsulante [226]. Se observa que las curvas de combustión, comprendidas entre 430-730 °C, presentan una asimetría apreciable. A partir de una deconvolución tipo Gaussiana de los perfiles se pueden distinguir dos máximos de velocidad de oxidación situados a 550 y 600 °C. Adicionalmente, aunque en menor proporción, en las muestras NiAl(15)-CZ y NiAl(33) se detecta la presencia de un tercer máximo a temperaturas superiores (690 °C). Estos resultados sugieren la existencia de depósitos carbonosos con diferentes estructuras. La señal a 550 °C puede correlacionarse con la combustión de residuos amorfos o defectuosos (con un grado de grafitización reducido) mientras que las señales a 600 y 690 °C están asociadas a la descomposición de filamentos cristalinos (con un grado de grafitización superior) [227-229]. Para ambos tipos de coque, su combustión produce  $\text{CO}_2$  como producto principal (Figura 4.12). La ausencia de vapor de agua descarta la existencia de átomos de hidrógeno en la estructura carbonosa.

En definitiva, el análisis conjunto de la caracterización de los depósitos carbonosos por XRD, espectroscopía Raman, TEM y TGA-MS, revela que el coque formado sobre las muestras NiAl presenta naturaleza, morfología y propiedades de combustión similares independientemente del soporte empleado.



COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES DE  
NÍQUEL SOPORTADOS EN LA OXIDACIÓN PARCIAL DE METANO

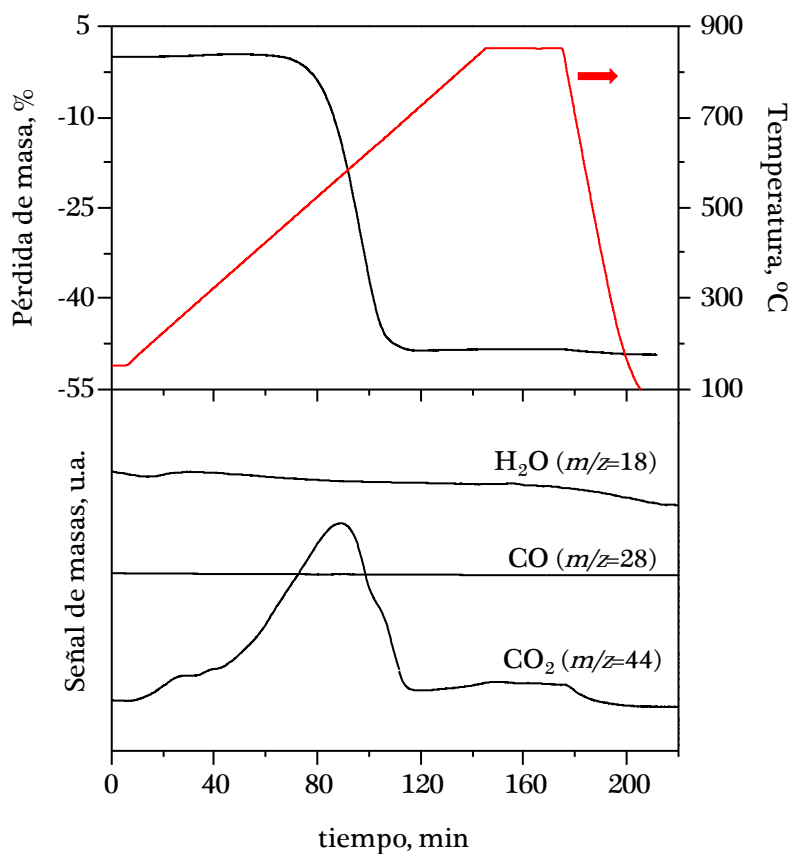


Figura 4.12. Perfil TGA-MS del catalizador NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> usado (O/C=0,8; 60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 700 °C; 30 h).

Sin embargo, según se indica en la Tabla 4.3, la cantidad de coque definida como el cociente entre la masa de coque y la masa total de la muestra usada, es sensiblemente superior en la muestra NiAl(15)-CZ (55%) en comparación con el catalizador soportado sobre CeO<sub>2</sub> (49%). Este hecho pone de manifiesto el papel clave de la mayor movilidad de especies de oxígeno aportada por el soporte de ceria (0,66 mmol H<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>) respecto al óxido mixto de cerio-circonio (0,25 mmol H<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>). Este efecto beneficioso es más evidente

cuando la formación de coque es expresada con respecto al flujo molar de metano convertido durante las 30 horas de reacción. Este modo de cuantificación proporciona un indicio de la cantidad de átomos de carbono alimentados que se transforma selectivamente en depósitos carbonosos. Así, la formación sobre el catalizador NiAl(15)-CZ es  $80 \mu\text{mol C mol CH}_{4,r}^{-1} \text{h}^{-1}$  mientras que este valor se reduce de forma significativa hasta  $51 \mu\text{mol C mol CH}_{4,r}^{-1} \text{h}^{-1}$  para la muestra NiAl(15)-CeO<sub>2</sub>. Es más, la propensión hacia la deposición de coque de la muestra soportada sobre ceria es también notablemente inferior a la mostrada por el catalizador másico NiAl(33) ( $71 \mu\text{mol C mol CH}_{4,r}^{-1} \text{h}^{-1}$ ).

Retomando los resultados mostrados en la Figura 4.7, el comportamiento catalítico de NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> apenas se ve afectado por la importante deposición de coque. Este hecho apunta a que su mayor cantidad de especies de oxígeno móviles es capaz de mantener la actividad de las partículas de níquel localizadas en los extremos finales de los nanotubos, probablemente favoreciendo la oxidación o gasificación de los depósitos carbonosos de su alrededor [230,231]. De este modo, se evita que las partículas metálicas sean encapsuladas masivamente, y por tanto, permanezcan accesibles a los reactivos. Bajo esta situación, el impacto del coque filamentoso sobre la actividad catalítica es prácticamente inapreciable. La estabilidad en la conversión en presencia de cantidades elevadas de coque es consistente con los resultados obtenidos por Chen y cols. [179] en el reformado seco de metano sobre un catalizador de 10%Ni/15%CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Aunque no tenga un efecto aparente sobre el comportamiento catalítico, la deposición de residuos carbonosos es ciertamente indeseable dado que su formación progresiva con el tiempo de operación conducirá inevitablemente al colapso parcial o total del funcionamiento del reactor [232,233]. En este sentido,

la ventaja del catalizador NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> radica en que su tendencia a generar coque es inferior, lo que potencialmente le confiere una mayor durabilidad con respecto a sus homólogos.

Por el contrario, el catalizador NiAl(15)-CZ exhibe un peor comportamiento, con una conversión inferior a la de la muestra NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y una caída apreciable tanto en la conversión como en el rendimiento a H<sub>2</sub> bajo condiciones de reacción severas. En este caso, resulta lógico asumir que la menor reducibilidad del óxido mixto en comparación con la ceria sea responsable de su menor capacidad para la eliminación del coque depositado sobre los centros activos. Esta suposición es coherente con el mayor contenido de coque de este catalizador (55%) con respecto a la muestra NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> (49%) y con su elevada selectividad hacia la formación de estos residuos (80 μmol C mol CH<sub>4,r</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> sobre la muestra NiAl(15)-CZ en comparación con 51 μmol C mol CH<sub>4,r</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> sobre la muestra NiAl-CeO<sub>2</sub>).

En conclusión, la espinela de níquel soportada sobre el soporte de óxido de cerio puro (NiAl(15)-CeO<sub>2</sub>) es un catalizador eficaz para la oxidación parcial de metano en condiciones proclives a la formación de coque, ya que además de una notable actividad y rendimiento a H<sub>2</sub> presenta una elevada estabilidad durante 30 horas de reacción. Por el contrario, el aluminato de níquel incorporado sobre el óxido mixto de cerio-circonio (NiAl(15)-CZ) exhibe un peor comportamiento debido a que su menor reducibilidad implica un mayor impacto de la deposición de coque sobre la actividad catalítica.

#### **4.4. EFECTO DE LA ADICIÓN DE ÓXIDO DE LANTANO SOBRE EL COMPORTAMIENTO DEL CATALIZADOR DE NÍQUEL SOPORTADO SOBRE EL ÓXIDO DE CERIO-CIRCONIO**

Considerando los resultados alcanzados con la muestra soportada NiAl(15)-CZ y teniendo en cuenta los inconvenientes mostrados por este catalizador cuando opera bajo condiciones exigentes, se ha realizado un estudio complementario con la finalidad de mejorar sus prestaciones catalíticas y ampliar, por tanto, las posibilidades de su implementación a escala industrial para la oxidación parcial de metano. La importancia de este estudio radica en el interés del empleo de óxidos reducibles con bajo contenido en cerio, lo que puede suponer una ventaja económica dado el coste relativamente elevado de este metal. Para dicho fin, se ha propuesto modificar la composición del soporte CZ mediante la adición de óxido de lantano por impregnación. Este paso se ha llevado a cabo previamente a la incorporación del aluminato de níquel.

El óxido de lantano o lantana ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) es un promotor utilizado con frecuencia en el reformado de metano catalizado por sistemas de níquel (tipo Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), puesto que su incorporación induce mejoras en la actividad y estabilidad catalíticas. En particular, su naturaleza básica favorece la quimisorción de  $\text{CO}_2$ , contribuyendo así a la gasificación de los residuos carbonosos y, por tanto, a la atenuación de la desactivación del catalizador [234-236]. Además, numerosos trabajos avalan la capacidad de  $\text{La}_2\text{O}_3$  para aumentar la dispersión de las partículas metálicas y prevenir su sinterización a las elevadas temperaturas requeridas en el reformado [237,238]. Asimismo, este promotor es también adecuado para mejorar la reducibilidad de los catalizadores de níquel [239-241].

El criterio para la elección del contenido adecuado de óxido de lantano (5% en peso de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) se ha basado en el empleo de la cantidad de promotor teóricamente necesaria para formar una monocapa de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sobre la superficie del óxido ( $12,8 \mu\text{mol}_{\text{La}} \text{m}^{-2}$ ) [242,243]. Este nuevo óxido mixto se ha denominado LaCZ ( $\text{La}_{0,04}\text{Ce}_{0,13}\text{Zr}_{0,83}\text{O}_2$ , *Mel Chemicals*).

La caracterización del soporte modificado, el precursor catalítico resultante tras la deposición de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  y el catalizador obtenido tras reducción a alta temperatura se ha llevado a cabo a través del mismo conjunto de técnicas analíticas empleadas anteriormente (ICP-AES, adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a baja temperatura, XRD, XPS,  $\text{H}_2$ -TPR y TEM), al que se ha añadido la quimisorción de  $\text{CO}_2$  seguida por termogravimetría. En este sentido, se remarcarán en numerosas ocasiones las similitudes y diferencias encontradas en relación a la muestra soportada sobre CZ (su homólogo libre de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ).

El área superficial del soporte LaCZ, previamente estabilizado térmicamente a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 8 horas, es  $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , valor ligeramente superior al del óxido de partida (CZ,  $24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) (Tabla 4.4) [244]. Por otra parte, el patrón de difracción de rayos X (Figura 4.13) es prácticamente idéntico al del soporte CZ, siendo visibles las señales de difracción en  $2\theta=30,1^\circ, 34,5^\circ, 35,1^\circ, 42,9^\circ, 50,0^\circ, 59,0^\circ, 59,8^\circ, 62,4^\circ, 72,5^\circ, 74,1^\circ, 81,1^\circ, 83,1^\circ$  y  $84,4^\circ$ . Sin embargo, dicho difractograma no presenta las señales principales de la fase  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $2\theta=28,8^\circ$  y  $39,9^\circ$ , JCPDS 89-4016), lo que sugiere que su estructura es amorfa o que está altamente dispersa sobre el óxido mixto [245,246]. El espectro XPS del nivel  $\text{La } 3d_{5/2}$ , caracterizado por la posición del pico de fotoemisión principal en  $835,0 \text{ eV}$  y una distancia de aproximadamente  $4,0 \text{ eV}$  entre esta señal y su satélite, claramente confirma la existencia de  $\text{La}_2\text{O}_3$  en la superficie del soporte [247,248]. Por otro lado, aunque la adición de lantano no ha modificado la reducibilidad global del óxido mixto ( $0,49 \text{ mmol H}_2 \text{ g}^{-1}$  para ambos soportes),

Tabla 4.4. Composición química y propiedades texturales de los soportes LaCZ y CZ.

Soporte	CeO <sub>2</sub> , %	ZrO <sub>2</sub> , %	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	V <sub>p</sub> , cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	d <sub>p</sub> , Å
LaCZ	17	78	5	30	0,08	107
CZ	17	83	–	24	0,06	100

en su perfil H<sub>2</sub>-TPR (Figura 4.13) se aprecia que el consumo de hidrógeno ocurre a temperaturas más bajas (alrededor de 550 °C). Este adelanto revela un incremento notable en la capacidad migratoria de los aniones de oxígeno del óxido LaCZ en comparación con el soporte CZ (650 °C) [234,249,250].

La incorporación del aluminato de níquel (14,3% en peso de níquel, determinado por ICP-AES) sobre el óxido mixto modificado con lantana se ha realizado por precipitación siguiendo la misma ruta de síntesis empleada para los catalizadores soportados anteriormente descritos. El catalizador resultante se ha denominado NiAl(15)-LaCZ. La deposición de la espinela ha sido corroborada simultáneamente por difracción de rayos X y análisis XPS (Figura 4.13). Así, el patrón XRD del precursor calcinado a 850 °C durante 4 horas presenta las reflexiones típicas de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en 2θ=37,1°, 45,1° y 65,7°. De forma coherente, el pico de fotoemisión relativo a la región Ni 2p<sub>3/2</sub> consta de una banda principal y una señal satélite ubicadas en las posiciones asignables al aluminato de níquel (856,9 y 863,0 eV, respectivamente). Por otra parte, la caracterización textural de este precursor catalítico no revela variaciones significativas en comparación con la muestra libre de óxido de lantano (NiAl(15)-CZ). De este modo, la superficie específica del precursor NiAl(15)-LaCZ calcinado es 54 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Tabla 4.5).

El análisis H<sub>2</sub>-TPR (Figura 4.13) indica que la reducción de la espinela soportada sobre LaCZ requiere niveles térmicos más elevados (en torno a 20 °C superiores) en comparación con la muestra NiAl(15)-CZ, aunque para ambos

COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES DE  
NÍQUEL SOPORTADOS EN LA OXIDACIÓN PARCIAL DE METANO

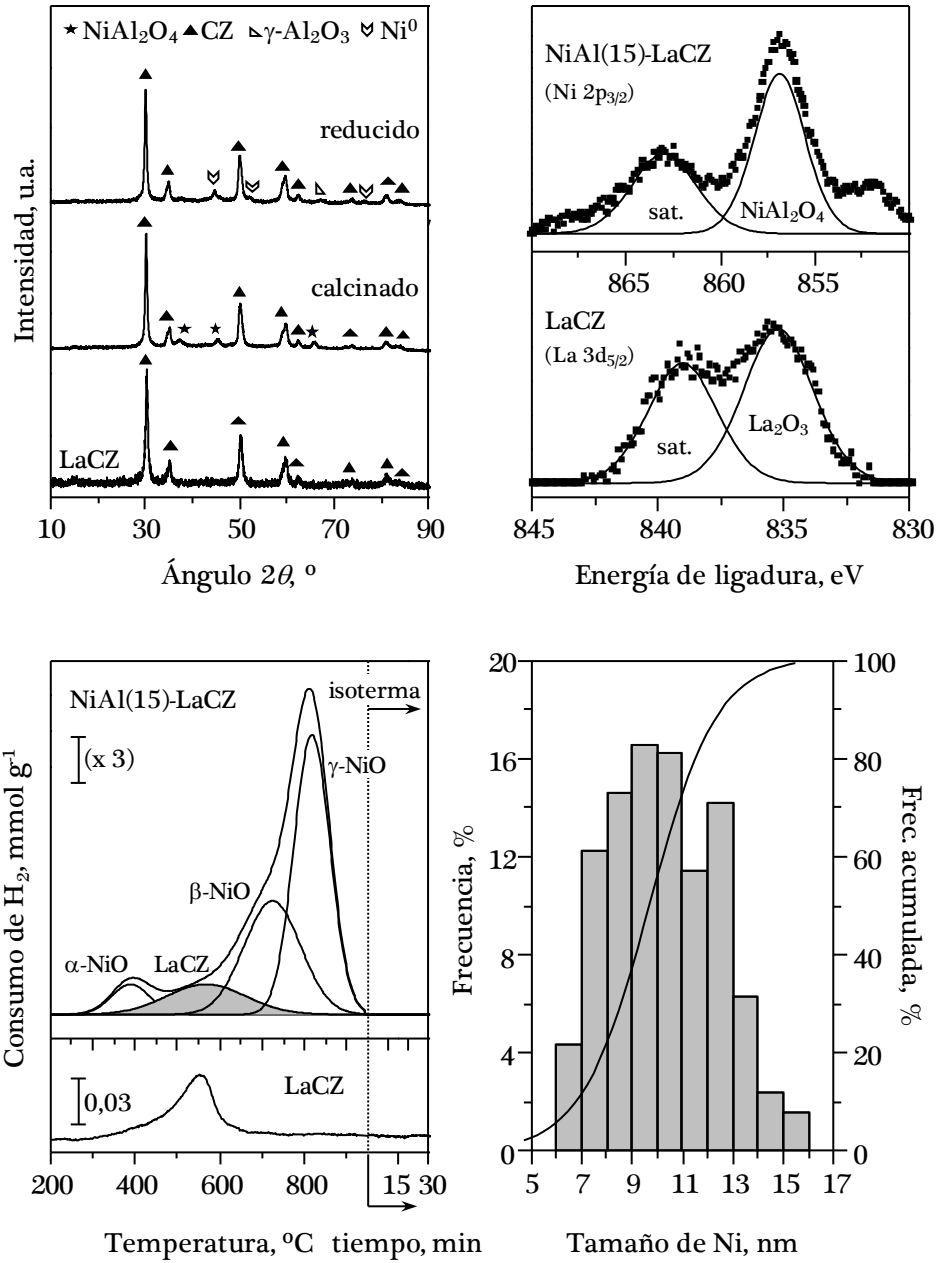


Figura 4.13. Resultados de los análisis XRD, XPS y H<sub>2</sub>-TPR del precursor catalítico NiAl(15)-LaCZ y del análisis TEM del catalizador.

Tabla 4.5. Propiedades físico-químicas de los catalizadores NiAl(15)-LaCZ y NiAl(15)-CZ.

Precursor	$C_{Ni}$ , %	NiO, %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	CeO <sub>2</sub> , %	ZrO <sub>2</sub> , %	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %
NiAl(15)-LaCZ	14,3	18,2	24,8	10,7	43,4	2,9
NiAl(15)-CZ	14,6	18,6	25,3	11,0	45,2	-

Catalizador	$S_{BET}$ , m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_p$ , cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$N_{TEM}$ , nm	$D$ , %	$S_{Ni}$ , m <sup>2</sup> <sub>Ni</sub> g <sup>-1</sup>	Basicidad μmol CO <sub>2</sub> g <sup>-1</sup>
NiAl(15)-LaCZ	48 (54)	0,20 (0,20)	11	11	8	48
NiAl(15)-CZ	48 (52)	0,17 (0,17)	8	15	11	43

Los valores entre paréntesis corresponden al precursor calcinado.

precursores el proceso se completa a 850 °C. En lo concerniente a la reducción del soporte, sin embargo, no se aprecian diferencias térmicas con respecto al óxido mixto CZ. En este sentido, debe señalarse que la evaluación de la cantidad de especies de oxígeno del soporte modificado con La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ha determinado siguiendo el procedimiento descrito con anterioridad (Capítulo 3) y basado en la comparación del consumo de hidrógeno total obtenido entre dos ensayos H<sub>2</sub>-TPR(950 °C) consecutivos intercalados por una etapa de oxidación a temperaturas moderadas (O<sub>2</sub>-TPO(550 °C)). A partir de este análisis también se ha podido establecer la influencia de la presencia de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la formación de CeAlO<sub>3</sub>, que como se ha indicado previamente, ocurre a partir de la interacción de los cationes Ce<sup>4+</sup> con la alúmina generada durante la reducción a temperaturas elevadas.

Se desprende que la proporción de cationes Ce<sup>4+</sup> irreversiblemente convertidos a CeAlO<sub>3</sub> en el catalizador NiAl(15)-LaCZ se reduce hasta 9%, frente al 21% detectado sobre la muestra NiAl(15)-CZ (Tabla 4.6). Teniendo en cuenta que la capa de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se encuentra físicamente entre la superficie del óxido mixto de cerio-circonio y la capa de alúmina formada, es esperable que la

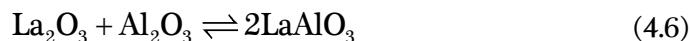


COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES DE  
NÍQUEL SOPORTADOS EN LA OXIDACIÓN PARCIAL DE METANO

Tabla 4.6. Propiedades redox de los precursores catalíticos NiAl(15)-LaCZ y NiAl(15)-CZ.

Precursor	Consumo de H <sub>2</sub> , mmol g <sup>-1</sup>						CeAlO <sub>3</sub> , %
	U <sub>Ni</sub>	U <sub>Ce,t.</sub>	U <sub>TPR-1</sub>	U <sub>Ce,TPR-1</sub>	U <sub>TPR-2</sub>	U <sub>Ce,TPR-2</sub>	
NiAl(15)-LaCZ	2,44	0,31	2,75	0,31	2,72	0,28	9
NiAl(15)-CZ	2,48	0,32	2,80	0,32	2,73	0,25	21

posibilidad de la interacción entre estas dos fases sea más improbable. Además, la formación de CeAlO<sub>3</sub> (Reacción 3.1) puede verse inhibida todavía en mayor proporción debido a la posible conversión de la alúmina en LaAlO<sub>3</sub> (Reacción 4.6) en vez de CeAlO<sub>3</sub> [251-253]. Como consecuencia, la reducibilidad del soporte (U<sub>Ce,TPR-2</sub> en la Tabla 4.6) en la muestra NiAl(15)-LaCZ (0,28 mmol H<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>) aumenta levemente con respecto a la muestra NiAl(15)-CZ (0,25 mmol H<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>).



Tras la reducción a 850 °C durante 2 horas, la transformación de la espinela a níquel metálico es completa de acuerdo con los resultados proporcionados por XRD y la superficie específica del catalizador resultante es 48 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, valor idéntico al medido sobre la muestra análoga sin La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por otra parte, el análisis del catalizador reducido mediante TEM ha revelado que el tamaño medio de las partículas de níquel es aproximadamente 11 nm (Figura 4.13), valor muy próximo al estimado para el caso de NiAl(15)-CZ (8 nm). Por consiguiente, la adición de óxido de lantano tampoco supone un cambio notorio en la superficie metálica accesible (8 m<sup>2</sup><sub>Ni</sub> g<sup>-1</sup> para NiAl(15)-LaCZ y 11 m<sup>2</sup><sub>Ni</sub> g<sup>-1</sup> para NiAl(15)-CZ) (Tabla 4.5). Estos resultados son

consistentes con los obtenidos por Zhang y cols. [254], quienes concluyeron que la semejanza del tamaño de las partículas metálicas entre muestras Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con y sin lantana es debida exclusivamente a la fuerte interacción metal-soporte derivada de la reducción del precursor NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. De manera similar, Znak y cols. [255] no observaron un aumento en la dispersión metálica sobre catalizadores tipo Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados con cantidades limitadas de este promotor.

Teniendo en cuenta que las propiedades básicas del catalizador pueden influir de manera importante sobre su resistencia a la deposición de coque, la caracterización del catalizador NiAl(15)-LaCZ reducido se ha completado con la evaluación de su basicidad total. De este modo, mediante una quimisorción de CO<sub>2</sub> a 50 °C seguida por termogravimetría se ha comprobado que la adición del 5% de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumenta significativamente (12%) la basicidad del catalizador resultante de 43 a 48 μmol CO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> (Tabla 4.5).

Tras la caracterización de las propiedades físico-químicas del catalizador, se ha procedido a analizar su comportamiento en la oxidación parcial de metano. A efectos comparativos, se han mantenido las mismas condiciones de reacción severas en las que el catalizador NiAl(15)-CZ muestra una respuesta inestable con el tiempo de reacción, es decir, operando a 700 °C durante un periodo de 30 horas con una velocidad espacial de 60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> y una alimentación subestequiométrica (O/C=0,8).

En la Figura 4.14 se muestra la evolución de la conversión de CH<sub>4</sub> y el rendimiento a H<sub>2</sub> con el tiempo de las muestras NiAl(15)-LaCZ y NiAl(15)-CZ. Complementariamente, en la Tabla 4.7 se incluyen los rendimientos a CO y CO<sub>2</sub> y las relaciones molares H<sub>2</sub>/CO y CO/CO<sub>2</sub>. A primera vista, destaca una considerable promoción de la actividad con respecto al catalizador NiAl(15)-CZ. En concreto, la muestra modificada con La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alcanza una conversión de CH<sub>4</sub>

inicial ( $X_{\text{CH}_4}=64\%$ ) significativamente superior a la observada sobre el catalizador NiAl(15)-CZ ( $X_{\text{CH}_4}=59\%$ ) y similar a la mostrada por NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> ( $X_{\text{CH}_4}=66\%$ ). Análogamente, el rendimiento a H<sub>2</sub> sobre NiAl(15)-LaCZ ( $Y_{\text{H}_2}=0,56$ ) también es mayor al comienzo de la reacción en comparación con la muestra libre de lantana ( $Y_{\text{H}_2}=0,52$ ).

No obstante, al igual que sobre la muestra NiAl(15)-CZ, también se aprecia una cierta caída con el tiempo de reacción de la actividad (alrededor del 5%) y del rendimiento a H<sub>2</sub> (en torno al 7%). Aun así, al final del ensayo ( $t=30$  h) el catalizador modificado con óxido de lantano mantiene una diferencia

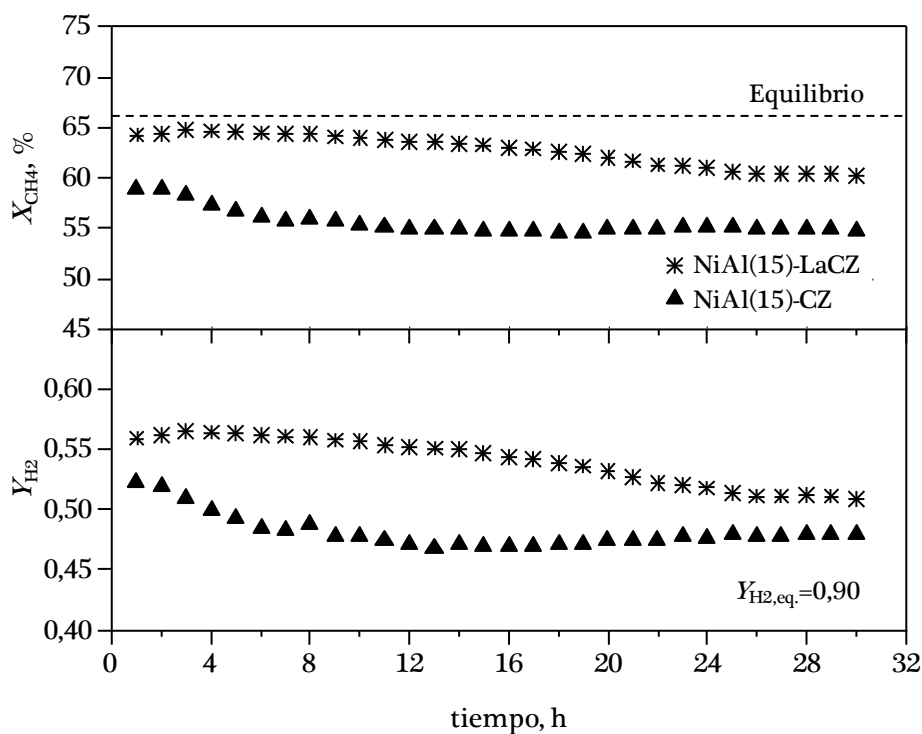


Figura 4.14. Evolución con el tiempo de reacción de la conversión de CH<sub>4</sub> y el rendimiento a H<sub>2</sub> sobre los catalizadores NiAl(15)-LaCZ y NiAl(15)-CZ (O/C=0,8; 60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 700 °C; 30 h).

Tabla 4.7. Conversión de CH<sub>4</sub> y distribución de productos sobre los catalizadores NiAl(15)-LaCZ y NiAl(15)-CZ (O/C=0,8; 60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 700 °C; 30 h).

Catalizador	<i>t</i> , h	<i>X</i> <sub>CH<sub>4</sub></sub> , %	<i>Y</i> <sub>H<sub>2</sub></sub>	<i>Y</i> <sub>CO</sub>	<i>Y</i> <sub>CO<sub>2</sub></sub>	H <sub>2</sub> /CO	CO/CO <sub>2</sub>
NiAl(15)-LaCZ	1	64	0,56	0,53	0,1	2,1	5,4
	30	60	0,51	0,51	0,09	2,0	5,3
NiAl(15)-CZ	1	59	0,52	0,52	0,07	2,0	7,2
	30	55	0,48	0,46	0,09	2,1	5,1
Equilibrio	–	66	0,90	0,61	0,05	2,9	12,9

considerable en estos valores con respecto a su homólogo, evidenciándose así el efecto positivo de la incorporación del promotor La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A juzgar por los resultados de caracterización de los catalizadores NiAl(15)-LaCZ y NiAl(15)-CZ frescos, el mejor funcionamiento en términos de actividad inicial y estabilidad del catalizador que contiene La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a priori podría correlacionarse con su mayor carácter básico. Nótese que la adición de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no influye de forma marcada en el área superficial, el tamaño de partícula de níquel o la superficie metálica accesible. No obstante, con el propósito de racionalizar el efecto beneficioso de este promotor en una mayor extensión, se ha llevado a cabo la caracterización de esta muestra usada en reacción y los resultados alcanzados se han contrastado con los determinados sobre el catalizador sin lantana (Tabla 4.8).

De acuerdo con el análisis TEM, el aumento en el tamaño de partícula de 11 a 18 nm constituye una variación comparable a la detectada para el catalizador libre de óxido de lantano (de 8 a 15 nm). Por lo tanto, la adición de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no evita la sinterización de los centros metálicos. La cuantificación de residuos carbonosos depositados sobre ambos catalizadores revela una

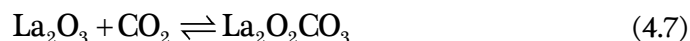
COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES DE  
NÍQUEL SOPORTADOS EN LA OXIDACIÓN PARCIAL DE METANO

Tabla 4.8. Propiedades de los catalizadores NiAl(15)-LaCZ y NiAl(15)-CZ usados (O/C=0,8; 60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 700 °C; 30 h).

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ , m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$Ni_{\text{TEM}}$ , nm	Formación de coque		$I_{\text{D}}/I_{\text{C}}$
			$M$ , %	$S$ , μmol C mol CH <sub>4,r</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	
NiAl(15)-LaCZ	77 (48)	18 (11)	45	46	1,0
NiAl(15)-CZ	80 (48)	15 (8)	55	80	1,0

Los valores entre paréntesis corresponden a los catalizadores frescos.

propensión a la coquización fuertemente condicionada por la presencia del óxido de lantano. Así, se ha determinado una formación del 45% sobre la muestra NiAl(15)-LaCZ, que resalta frente al 55% del catalizador NiAl(15)-CZ. Estas diferencias son todavía más evidentes cuando se comparan los valores relativizados con respecto a la fracción de metano convertido (46 frente a 80 μmol C mol CH<sub>4,r</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>). Este resultado claramente evidencia que el promotor básico favorece la adsorción de CO<sub>2</sub>, activando de esta manera la gasificación de las especies carbonosas [231,256]. En este contexto, numerosos autores [257-259] proponen que el óxido de lantano interacciona con el dióxido de carbono presente en el medio produciendo especies oxicarbonatadas de lantano (La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (Reacción 4.7). Este intermedio reacciona con el carbono depositado para producir monóxido de carbono y nuevamente óxido de lantano (Reacción 4.8).



Cabe señalar que, a pesar de la importante diferencia apreciada en la cantidad de coque formada, ambos catalizadores producen depósitos carbonosos con características de combustión (pico de oxidación principal a

620 °C y hombro a 550 °C), morfología (residuos amorfos y filamentos grafiticos tipo bambú) y orden cristalino ( $I_b/I_G=1,0$ ) muy similares (Tabla 4.8). Debe mencionarse, por otra parte, que el carácter poroso de los residuos carbonosos se ve reflejado en el marcado incremento de la superficie específica de las muestras usadas, de 48 a 77-80 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

En resumen, del estudio de la optimización de la formulación del catalizador NiAl(15)-CZ puede concluirse que el comportamiento mejorado de NiAl(15)-LaCZ se debe principalmente a su capacidad incrementada para la gasificación por la presencia de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y, de una importancia secundaria, a la contribución de este promotor en la inhibición parcial de la formación de CeAlO<sub>3</sub>. La combinación de ambos efectos, adsorción de CO<sub>2</sub> favorecida y mayor movilidad de especies de oxígeno del soporte, se traducen en una menor formación de coque. Como resultado, el nuevo sistema con lantana exhibe unas prestaciones superiores a las de su homólogo libre de promotor, mostrando también una desactivación más limitada a lo largo del periodo de operación. En vista de este efecto beneficioso derivado de la incorporación de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, resulta evidente que el análisis de la influencia de este promotor sobre el catalizador soportado sobre óxido de cerio (NiAl(15)-CeO<sub>2</sub>) cobra ahora un interés justificado dada su probada superioridad sobre el catalizador NiAl(15)-CZ.

## 4.5. VISIÓN GLOBAL Y CONCLUSIONES

Este capítulo se ha centrado en establecer la viabilidad de los catalizadores soportados sobre óxidos reducibles de cerio sintetizados a partir de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y NiO en la oxidación parcial de metano. El rendimiento de estos catalizadores se ha contrastado con el mostrado por dos sistemas de referencia: una muestra másica de aluminato de níquel y un catalizador comercial de rodio soportado sobre alúmina. Conviene señalar que este análisis comparativo se ha

completado con la caracterización pormenorizada de las muestras usadas en reacción, ya que sus propiedades físico-químicas resultan cruciales para la comprensión de los resultados obtenidos.

Partiendo de catalizadores activados por reducción a 850 °C, el proceso POM transcurre a través de un esquema de reacción indirecto. Es decir, a bajas temperaturas se produce la combustión completa de metano (catalizada por NiO surgido de la rápida oxidación de la fase activa por la mezcla de reacción). A partir de 500 °C comienza la conversión a gas de síntesis, debido a la transformación gradual de NiO a Ni<sup>0</sup> por las especies reductoras generadas en el medio de reacción, siendo las reacciones de reformado con vapor de agua y CO<sub>2</sub> las responsables de la formación de H<sub>2</sub> y CO. Para evitar que el catalizador activado a 850 °C se oxide parcialmente cuando se introduce la alimentación al reactor y, por tanto, la determinación de su verdadero potencial para la conversión a gas de síntesis no se vea afectada, la temperatura de reacción seleccionada debe ser suficientemente alta, y además, el protocolo de enfriamiento desde la temperatura de activación debe llevarse a cabo con una corriente de gas inerte.

Sobre la base de estas consideraciones experimentales, y operando en modo isoterma (700 °C), el análisis de los catalizadores NiAl y NiO se ha realizado bajo dos escenarios de reacción diferentes. En primer lugar, se han elegido unas condiciones de reacción moderadas (velocidad espacial de 38400 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, alimentación de oxígeno estequiométrica con O/C=1 e intervalo de operación de 3 horas). Los resultados alcanzados revelan un rendimiento notable y muy semejante para ambos catalizadores NiAl soportados ( $X_{CH_4}=72-73\%$ ,  $Y_{H_2}=0,66-0,67$ ). Además, su comportamiento es comparable al de la muestra másica NiAl(33) ( $X_{CH_4}=77\%$ ,  $Y_{H_2}=0,72$ ) aún con la mitad de contenido metálico, y cercano al proporcionado por el catalizador de

referencia Rh(1)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $X_{\text{CH}_4}$ =83%,  $Y_{\text{H}_2}$ =0,79). Por el contrario, los catalizadores derivados del precursor NiO presentan unas prestaciones considerablemente inferiores ( $X_{\text{CH}_4}$ =39-45%,  $Y_{\text{H}_2}$ =0,24-0,32). La superioridad mostrada por los catalizadores NiAl puede correlacionarse con sus propiedades físico-químicas adecuadas desde el punto de vista de área superficial (48 frente a 5-12 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) y dispersión metálica (con tamaños de partícula en torno a un orden de magnitud inferiores, 10 nm).

La similitud de los resultados proporcionados por los dos catalizadores soportados NiAl establece que, bajo condiciones de reacción estequiométricas, la influencia de la composición del soporte reducible es irrelevante y que el comportamiento está básicamente controlado por las buenas propiedades físico-químicas derivadas de la fase espinela. Asimismo, es importante remarcar que la caracterización de las muestras usadas refleja una notable estabilidad de los centros activos (ausencia de oxidación y/o sinterización de la fase metálica) y una nula formación de residuos carbonosos.

En segundo lugar, y precisamente con el propósito de hacer visible el posible efecto de la composición del soporte en los catalizadores NiAl, se ha aumentado el grado de severidad de las condiciones de operación (velocidad espacial de 60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, alimentación de oxígeno subestequiométrica con O/C=0,8 y periodo de reacción de 30 horas). En este caso, se aprecian diferencias evidentes en función del tipo de óxido reducible empleado. Así, la espinela soportada sobre el óxido de cerio puro (NiAl(15)-CeO<sub>2</sub>) presenta un mejor comportamiento catalítico ( $X_{\text{CH}_4}$ =66%,  $Y_{\text{H}_2}$ =0,58), con una conversión idéntica a la del equilibrio, en comparación con la muestra soportada sobre el óxido mixto ( $X_{\text{CH}_4}$ =59%,  $Y_{\text{H}_2}$ =0,42). Además, sobre este catalizador (NiAl(15)-CZ) se detecta una desactivación gradual con el tiempo (próxima al 7%).



Esta divergencia en las prestaciones se atribuye a la deposición de coque observada sobre cada catalizador. De hecho, aunque en ambas muestras se evidencia la formación de residuos de carácter amorfo y filamentos grafiticos en proporciones comparables, en el caso del catalizador NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> la selectividad es notablemente inferior (51 frente a 80  $\mu\text{mol C mol CH}_{4,r}^{-1} \text{h}^{-1}$ ). De acuerdo con estos resultados, es razonable pensar que la movilidad superior de las especies de oxígeno asociada al soporte CeO<sub>2</sub> (0,70 con respecto a 0,25  $\text{mmol H}_2 \text{g}^{-1}$  del óxido mixto) sea responsable de mantener las partículas de níquel superficiales libres de residuos carbonosos, posibilitando de esta manera el mantenimiento de una elevada actividad catalítica con el tiempo. En este sentido, conviene destacar que el catalizador NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> exhibe también un comportamiento catalítico equivalente al de la muestra másica NiAl(33) y, junto con el atractivo de la reducción del 50% en el contenido metálico del catalizador, presenta la ventaja adicional de desfavorecer la formación de coque de manera considerable (51 frente a 71  $\mu\text{mol C mol CH}_{4,r}^{-1} \text{h}^{-1}$ ).

Finalmente, se ha abordado la posibilidad de optimización del catalizador NiAl(15)-CZ mediante la incorporación del 5% de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en su formulación, con la finalidad primordial de minimizar la deposición de coque. La caracterización del nuevo precursor catalítico modificado (NiAl(15)-LaCZ) no revela cambios importantes en las propiedades texturales y metálicas (tamaño de partícula y superficie accesible) con respecto a su homólogo libre de óxido de lantano. En lo concerniente a las propiedades redox, la adición de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> retrasa las temperaturas de reducción del catalizador pero inhibe parcialmente la formación de CeAlO<sub>3</sub> (9 frente al 21% de NiAl(15)-CZ). Este último efecto permite aumentar ligeramente la movilidad de especies de oxígeno del soporte, hasta 0,28  $\text{mmol H}_2 \text{g}^{-1}$ . Además, se encuentra que la presencia de lantana aumenta la basicidad del catalizador de manera notoria (12%). De este modo, los resultados catalíticos alcanzados tras la modificación

evidencian una promoción considerable en la actividad. Concretamente, el catalizador NiAl(15)-LaCZ proporciona inicialmente valores de conversión y rendimiento a H<sub>2</sub> similares al catalizador NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y además, muestra una cierta mejora en su estabilidad, con un menor descenso de estos índices de reacción con el tiempo de operación (5% al cabo de 30 horas).

Esta intensificación de las prestaciones tras la incorporación de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reside en una reducción significativa de la deposición de coque de 80 a 46 μmol C mol CH<sub>4,r</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Si bien la participación de especies de oxígeno del soporte puede jugar un cierto papel en el control de la formación de los residuos carbonosos, activando la reacción de su combustión, el descenso significativo de la selectividad hacia la formación de coque está favorecido esencialmente por la capacidad del La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para promover la gasificación de los depósitos con CO<sub>2</sub>.

De acuerdo con los resultados mostrados en este capítulo el catalizador de níquel obtenido a partir de aluminato de níquel y soportado sobre óxido de cerio (NiAl(15)-CeO<sub>2</sub>) constituye un sistema innovador y prometedor para la oxidación parcial de metano. El siguiente capítulo de la Tesis Doctoral se enfocará a la optimización de esta formulación catalítica, siendo el área de interés la determinación de la influencia del contenido metálico de níquel y la adición de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## **Capítulo 5**

### **OPTIMIZACIÓN DEL CATALIZADOR DE NÍQUEL SOPORTADO SOBRE CERIA**

---



## 5. OPTIMIZACIÓN DEL CATALIZADOR DE NÍQUEL SOPORTADO SOBRE ÓXIDO DE CERIO

Los resultados mostrados en el Capítulo 4 han revelado que el catalizador NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> es un sistema adecuado para la oxidación parcial de metano llevada a cabo en condiciones estequiométricas y subestequiométricas. La combinación de las propiedades metálicas resultantes del empleo del aluminato de níquel como fase precursora, junto con la mayor movilidad de especies de oxígeno asociadas al soporte, convierten a esta formulación catalítica en un material de notable atractivo para el proceso frente al catalizador NiAl(15)-CZ, particularmente en condiciones de reformado severas.

En este capítulo se marca como objetivo el estudio de la influencia de la carga metálica de níquel que, además del obvio efecto sobre el coste del catalizador, puede tener un impacto notable sobre su dispersión y superficie metálica, pero también puede condicionar la reducibilidad del soporte y la formación de CeAlO<sub>3</sub> [237,238,256]. Por otra parte, y motivados por la capacidad del La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como promotor eficaz para reducir la cantidad de residuos carbonosos, la optimización del sistema catalítico NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> se extenderá de igual modo a la incorporación de este óxido sobre el soporte de ceria.

Dada la variabilidad de la respuesta de los catalizadores en función de las condiciones de reacción, este estudio de mejora de prestaciones igualmente contemplará esta dependencia. Asimismo, las propiedades físico-químicas de los nuevos sistemas catalíticos sintetizados serán caracterizadas de forma detallada, prestando una atención especial al estado de las muestras usadas.

## 5.1. EFECTO DEL CONTENIDO METÁLICO

El análisis del contenido de níquel se ha realizado dentro del intervalo de concentración más frecuente encontrado en la bibliografía para el diseño de catalizadores para la conversión de metano a gas de síntesis, esto es, 5-20% en peso [260-262]. Así, junto con el catalizador NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> descrito en el Capítulo 3, se han preparado tres muestras adicionales con un contenido nominal de níquel del 5, 10 y 20% en peso. Siguiendo la misma ruta de preparación detallada previamente (Figura 3.1), la síntesis ha consistido en la precipitación conjunta de las cantidades necesarias de acetato de níquel y nitrato de aluminio sobre el soporte de CeO<sub>2</sub>, manteniendo una relación molar Ni/Al de 0,50 en la disolución acuosa. Tras una etapa de secado durante 14 horas y posterior calcinación en aire a 850 °C durante 4 horas, los precursores de aluminato de níquel se han empastillado, molido y tamizado hasta un tamaño granular de 0,3-0,5 mm. De forma análoga a la muestra NiAl(15)-CeO<sub>2</sub>, la nomenclatura elegida para designar estos nuevos catalizadores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> ha sido NiAl(5)-CeO<sub>2</sub>, NiAl(10)-CeO<sub>2</sub> y NiAl(20)-CeO<sub>2</sub>, donde NiAl hace referencia a la fase de níquel NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y la cifra entre paréntesis indica el contenido metálico nominal en peso.

Los precursores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> resultantes se han caracterizado tanto en estado calcinado como reducido (850 °C/2 h con 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). Posteriormente, su comportamiento catalítico ha sido evaluado en el proceso POM bajo diferentes condiciones de operación. En concreto, el efecto del contenido metálico se ha examinado a 700 °C con una velocidad espacial comprendida entre 38400-60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, una relación molar O/C entre 0,8-1 y un periodo de operación de 3-30 horas. Además, este estudio ha sido complementado con la caracterización de los catalizadores usados después de los ensayos de reacción.

### 5.1.1. Caracterización físico-química

En primer lugar, se ha determinado la composición química de los precursores catalíticos NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> mediante espectroscopía de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES). Los resultados relativos al análisis en forma de carga metálica y composición másica de NiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub> se recogen en la Tabla 5.1. El contenido de níquel determinado experimentalmente para las cuatro muestras es de x=4,6, 9,2, 12,8 y 19,5%, valores cercanos al contenido nominal de 5, 10, 15 y 20%, respectivamente. Asimismo, el análisis elemental corrobora que todos los precursores presentan aproximadamente la relación molar Ni/Al deseada (0,44-0,47), es decir, la correspondiente a la espinela estequiométrica (Ni/Al=0,50). Estos resultados validan la idoneidad de la ruta de síntesis empleada para preparar precursores catalíticos con distintas cantidades de aluminato de níquel depositadas sobre ceria.

Tabla 5.1. Composición química de los precursores catalíticos NiAl(x)-CeO<sub>2</sub>.

Precursor	C <sub>Ni</sub> , %	NiO, %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	CeO <sub>2</sub> , %	Ni/Al
NiAl(5)-CeO <sub>2</sub>	4,6	5,8	9,0	85,2	0,44
NiAl(10)-CeO <sub>2</sub>	9,2	11,7	18,0	70,3	0,44
NiAl(15)-CeO <sub>2</sub>	12,8	16,2	24,5	59,3	0,45
NiAl(20)-CeO <sub>2</sub>	19,5	24,8	36,0	39,2	0,47

Las propiedades estructurales de los precursores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> se han establecido mediante difracción de rayos X. Los patrones XRD de las muestras calcinadas a 850 °C, incluido el soporte, se muestran en la Figura 5.1. Al igual que ocurre con la muestra NiAl(15)-CeO<sub>2</sub>, también se observa un conjunto de picos de difracción en 2θ=37,1°, 45,1°, 59,3° y 65,9° asignables a la fase de aluminato de níquel con composición estequiométrica y estructura cúbica (JCPDS 78-1601) [160-163]. Además, la intensidad de estas señales aumenta con

el contenido de níquel. No se detecta la presencia de NiO cristalino, ya que no se distinguen señales en las posiciones características de esta fase ( $2\theta=37,4^\circ$ ,  $45,1^\circ$  y  $63,0^\circ$ , JCPDS 89-7131). Por lo tanto, se concluye que el níquel presente en cada muestra se incorpora por completo en la estructura de la espinela. Este hecho es otro indicio sobre la viabilidad del método de precipitación para depositar aluminato de níquel sobre el soporte de ceria independientemente del contenido metálico [263]. Adicionalmente, los difractogramas de los precursores catalíticos presentan las múltiples señales de difracción de la estructura cúbica del soporte de ceria ( $2\theta=28,7^\circ$ ,  $33,2^\circ$ ,  $47,6^\circ$ ,  $56,5^\circ$ ,  $59,2^\circ$ ,  $69,6^\circ$ ,  $76,9^\circ$ ,  $79,2^\circ$  y  $88,6^\circ$ , JCPDS 89-8436).

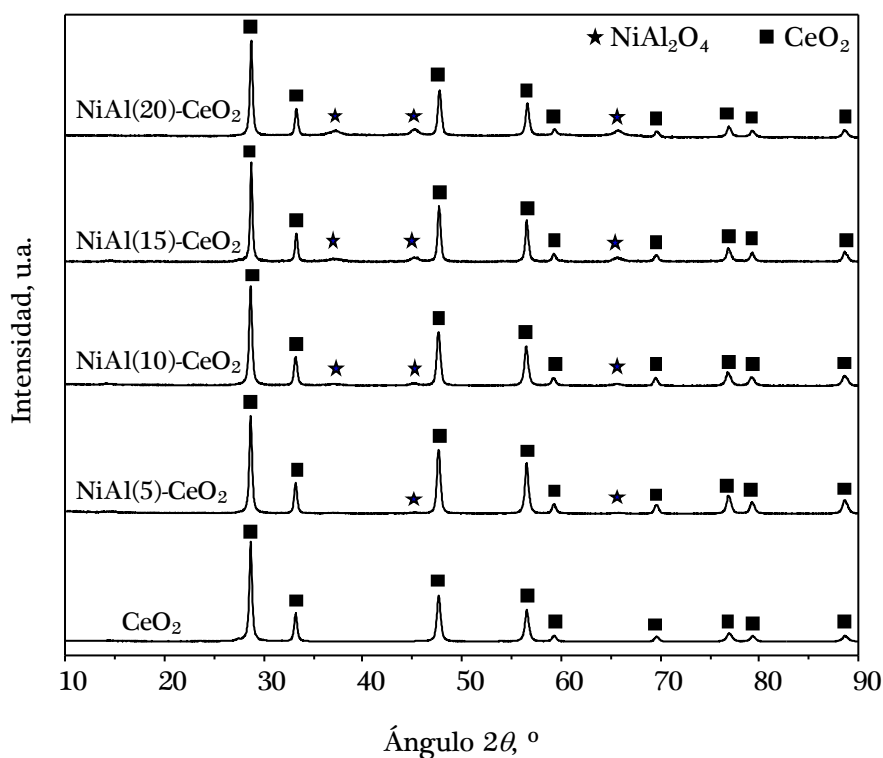


Figura 5.1. Difractogramas de los precursores catalíticos NiAl(x)-CeO<sub>2</sub>.



La naturaleza de las especies de níquel presentes en la superficie de los precursores calcinados se ha estudiado mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Los espectros de la región Ni  $2p_{3/2}$  de cada una de las muestras se recogen en la Figura 5.2. Estos perfiles se caracterizan por la presencia de dos bandas claramente diferenciadas; por un lado, una señal intensa correspondiente a las especies de níquel  $Ni^{2+}$  y, por otro lado, un pico de fotoemisión, ubicado a energías de ligadura más altas, relativo al satélite característico del entorno de níquel. La simetría y la posición del pico principal de níquel (856,1-856,4 eV) indican que, para cualquier carga metálica, a nivel superficial el níquel se encuentra exclusivamente como aluminato de níquel [164-166]. Además, la distancia existente entre el pico de fotoemisión del níquel y su satélite está comprendida entre 5,7-6,0 eV para todas las muestras, valor próximo al teórico (6,0 eV) recogido en la bibliografía para esta fase pura

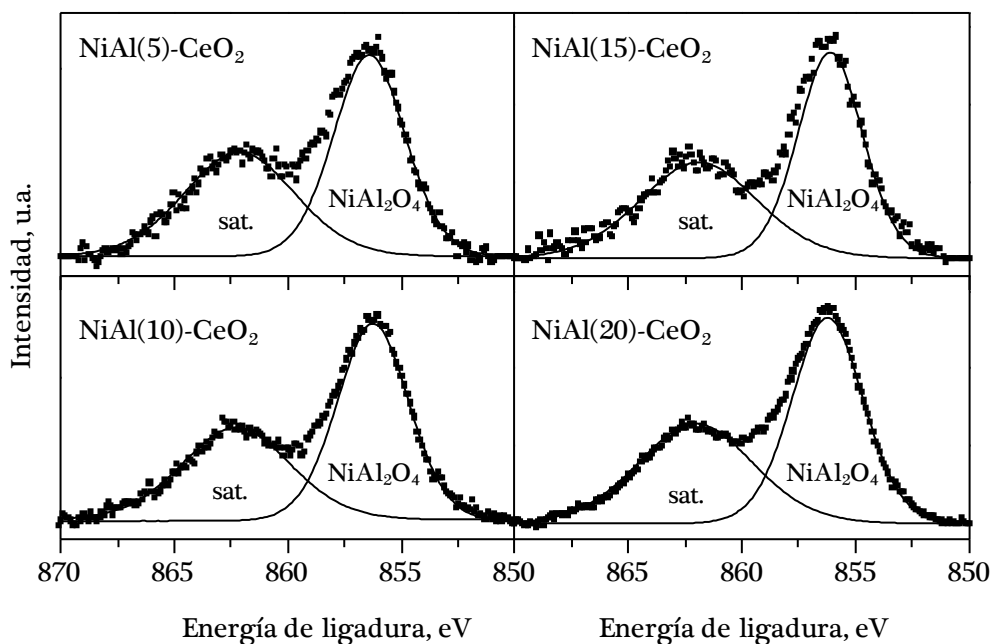


Figura 5.2. Espectros XPS de la región Ni  $2p_{3/2}$  de los precursores catalíticos NiAl(x)-CeO<sub>2</sub>.

[167,168]. Estas evidencias, por tanto, verifican la existencia de la espinela como única fase de níquel también en la superficie del precursor.

Los difractogramas de los catalizadores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> en estado reducido se incluyen en la Figura 5.3. Estos patrones se caracterizan por la presencia de níquel metálico ( $2\theta=44,7^\circ$ ,  $51,9^\circ$  y  $76,5^\circ$ , JCPDS 89-7128) y  $\gamma$ -alúmina ( $2\theta=45,7^\circ$  y  $66,6^\circ$ , JCPDS 79-1558), estando ambas fases asociadas a la conversión de la espinela NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nótese que estas señales de Ni<sup>0</sup> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son más intensas en las muestras con mayor contenido de níquel, NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y NiAl(20)-CeO<sub>2</sub>. Por otro lado, no se visualizan las reflexiones típicas de la espinela, por lo que se deduce que las condiciones de la etapa de reducción aplicada (850 °C/2 h con una corriente de 5%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) son adecuadas para garantizar la transformación completa del aluminato de níquel.

En lo referente al soporte de ceria, tras la etapa de reducción a elevada temperatura, los patrones XRD revelan únicamente la presencia de la fase oxidada (CeO<sub>2</sub>). De hecho, como se ha comentado con anterioridad en el Capítulo 3, debido a la inestabilidad de las especies CeO<sub>2-x</sub> éstas se reoxidan fácilmente en contacto con el oxígeno presente en el ambiente [185,186]. También en línea con los resultados descritos en el Capítulo 3, la reducción de este tipo de precursores induce la generación de aluminato de cerio, fruto de la interacción entre el soporte y la alúmina procedente de la espinela (Reacción 3.1) [179,188]. Las señales características de esta fase de cerio ( $2\theta=23,5^\circ$ ,  $33,6^\circ$ ,  $41,6^\circ$ ,  $48,3^\circ$ ,  $54,4^\circ$  y  $60,2^\circ$ , JCPDS 28-10260) se detectan con mayor claridad en los difractogramas de las muestras NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y NiAl(20)-CeO<sub>2</sub>, en las que la cantidad de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> generada tras la reducción es más elevada.



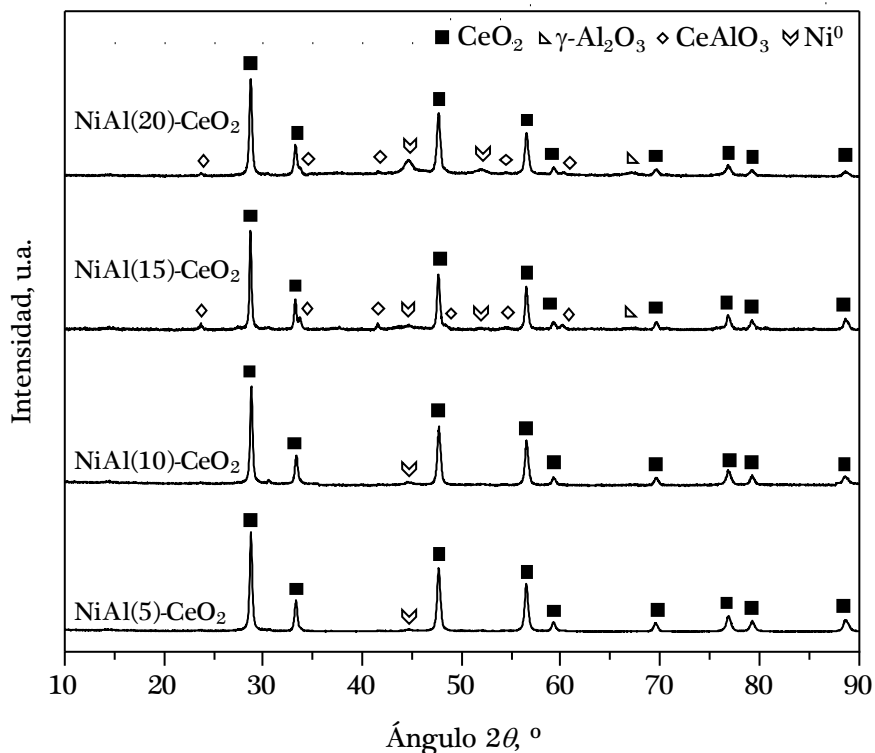


Figura 5.3. Difractogramas de los catalizadores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub>.

Las propiedades texturales de los precursores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> se han analizado por fisisorción de N<sub>2</sub>. Las isothermas de adsorción-desorción así como la distribución de tamaño de poro están representadas en la Figura 5.4. Independientemente de la carga metálica, las cuatro muestras exhiben isothermas tipo IV, curvas caracterizadas por contener un ciclo de histéresis asociado a estructuras mesoporosas [108]. Este lazo de histéresis puede clasificarse como tipo H1 y refleja la existencia mayoritaria de poros cilíndricos uniformes en todos los precursores [111]. Conviene recordar que en esta clase de catalizadores las propiedades texturales están condicionadas tanto por las correspondientes al soporte de ceria como por las relativas a la estructura porosa de la espinela depositada. En este sentido, se observa que tanto las

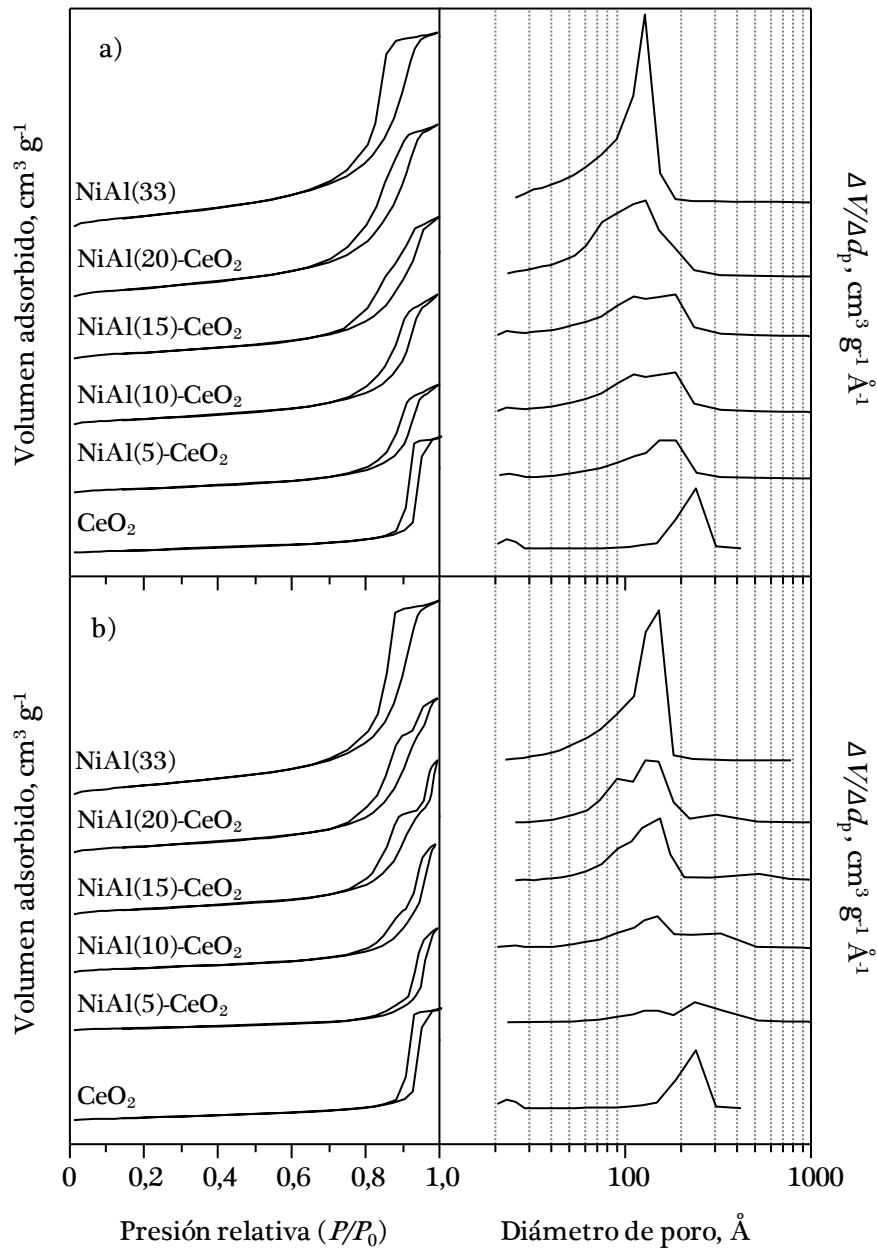


Figura 5.4. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y distribución de tamaño de poro de las muestras NiAl(x)-CeO<sub>2</sub>: a) precursores catalíticos y b) catalizadores.

isotermas como la distribución de tamaño de poro de las muestras con un menor contenido de níquel (5 y 10%), y por tanto, con una mayor proporción de CeO<sub>2</sub>, presentan una mayor similitud con las del soporte mientras que, los perfiles son más semejantes a los de la espinela másica a medida que aumenta el contenido metálico.

La Tabla 5.2 recoge el área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ), volumen de poros ( $V_p$ ) y tamaño medio de poro ( $d_p$ ) de los precursores sintetizados y del soporte de ceria. Con respecto a la superficie específica de CeO<sub>2</sub> (28 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), las muestras soportadas poseen valores significativamente más altos, que aumentan con el contenido de níquel desde 39 hasta 75 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Este incremento progresivo se debe principalmente a la contribución de la elevada superficie del aluminato de níquel (87 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Simultáneamente, esta promoción en la superficie específica va acompañada por un incremento gradual en el volumen de poros (0,16-0,26 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) y una disminución en el tamaño medio de poro (146-109 Å).

Tras la etapa de activación mediante reducción a 850 °C durante 2 horas, el área superficial de las muestras disminuye de manera considerable (16-41%). Así, los valores para las áreas de los catalizadores reducidos NiAl(5)-CeO<sub>2</sub> y NiAl(20)-CeO<sub>2</sub> decrecen hasta 23 y 54 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. En línea con la inferior área en comparación con los precursores calcinados, se aprecia una tendencia similar para el volumen de poros, que disminuye desde un intervalo de 0,16-0,26 hasta 0,15-0,23 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Por lo tanto, queda patente que las propiedades texturales se ven afectadas por la etapa de reducción. Asimismo, el tamaño medio de poro de los catalizadores reducidos se incrementa apreciablemente desde 109-146 (precursores calcinados) hasta 138-237 Å, siendo la diferencia más evidente para las muestras con un menor contenido metálico. De hecho, en la distribución de tamaño de poro de los catalizadores reducidos mostrada en la Figura 5.4, se comprueba que a medida que disminuye

Tabla 5.2. Propiedades texturales de los precursores catalíticos NiAl(x)-CeO<sub>2</sub>.

Catalizador	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_p, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$d_p, \text{Å}$
CeO <sub>2</sub>	28	0,17	199
NiAl(5)-CeO <sub>2</sub>	39 (23)	0,16 (0,15)	146 (237)
NiAl(10)-CeO <sub>2</sub>	49 (36)	0,19 (0,18)	134 (183)
NiAl(15)-CeO <sub>2</sub>	54 (48)	0,22 (0,18)	124 (163)
NiAl(20)-CeO <sub>2</sub>	75 (54)	0,26 (0,23)	109 (138)
NiAl(33)	87 (78)	0,30 (0,30)	102 (118)

Los valores entre paréntesis corresponden a las muestras reducidas.

la carga de níquel aumenta la contribución de poros de mayor tamaño asociados al soporte.

Mediante el análisis por reducción a temperatura programada con hidrógeno (H<sub>2</sub>-TPR), se ha examinado la influencia del contenido metálico sobre las propiedades redox de las muestras, la naturaleza de las especies de níquel depositadas sobre la superficie de la ceria y el grado de interacción entre la alúmina y las especies de cerio (con la subsecuente formación de CeAlO<sub>3</sub>, tal y como ha revelado XRD). La Figura 5.5 recoge los perfiles de reducción de la serie de catalizadores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub>. El ensayo se ha llevado a cabo entre 50-950 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>, seguido por una etapa isoterma de 30 minutos a 950 °C. Para propósitos comparativos se incluyen los resultados correspondientes a la espinela pura (NiAl(33)) y el soporte CeO<sub>2</sub>, ya mostrados en el Capítulo 3 (Figura 3.9).

En primera instancia, todas las curvas H<sub>2</sub>-TPR guardan una elevada semejanza con el perfil de reducción del aluminato de níquel másico. Así, los perfiles se caracterizan por un marcado consumo de hidrógeno en un amplio intervalo de temperatura (400-950 °C). La posición de este pico principal se desplaza gradualmente hacia temperaturas más bajas según aumenta el

contenido de níquel de la muestra. Esta observación sugiere que la interacción entre la espinela y el soporte de ceria es más fuerte para cargas metálicas bajas [264,265]. No obstante, a partir de una concentración nominal del 15% de níquel, no se aprecian diferencias notables en la reducción ya que las muestras NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y NiAl(20)-CeO<sub>2</sub> presentan el máximo del consumo a la misma temperatura (800 °C).

Además, junto con el pico de reducción principal, en todas las muestras se observa un pequeño consumo de hidrógeno a bajas temperaturas (100-250 °C). La contribución de esta banda es más visible en los catalizadores con una menor carga de níquel, y puede atribuirse a la reducción de cristalitos altamente dispersos de óxido de níquel, que a su vez facilita la reducción de la superficie de la ceria [194-196]. En este sentido, debe señalarse que el consumo asociado a la reducción de la ceria superficial en el perfil H<sub>2</sub>-TPR de la ceria pura localizado en torno a 350-450 °C no es visible en los perfiles de los catalizadores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub>.

El análisis cuantitativo de estos ensayos indica que el consumo global varía desde 2,05 mmol H<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> para la muestra NiAl(5)-CeO<sub>2</sub> hasta 4,04 mmol H<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> para el catalizador NiAl(20)-CeO<sub>2</sub> (Tabla 5.3). En contraste con los valores teóricos requeridos para la conversión completa de las especies de níquel (Ni<sup>2+</sup>) presentes, estos consumos experimentales son considerablemente más altos. Esta divergencia señala que indudablemente una fracción del soporte CeO<sub>2</sub> se reduce también durante el proceso de activación [68,176,190]. Los datos recogidos en la Tabla 5.3 reflejan que el grado de reducción global aumenta desde 63% para la muestra NiAl(5)-CeO<sub>2</sub> hasta 91% para la muestra NiAl(20)-CeO<sub>2</sub>, siendo el consumo correspondiente a la transformación de la espinela en níquel metálico de 38 y 77%, respectivamente.

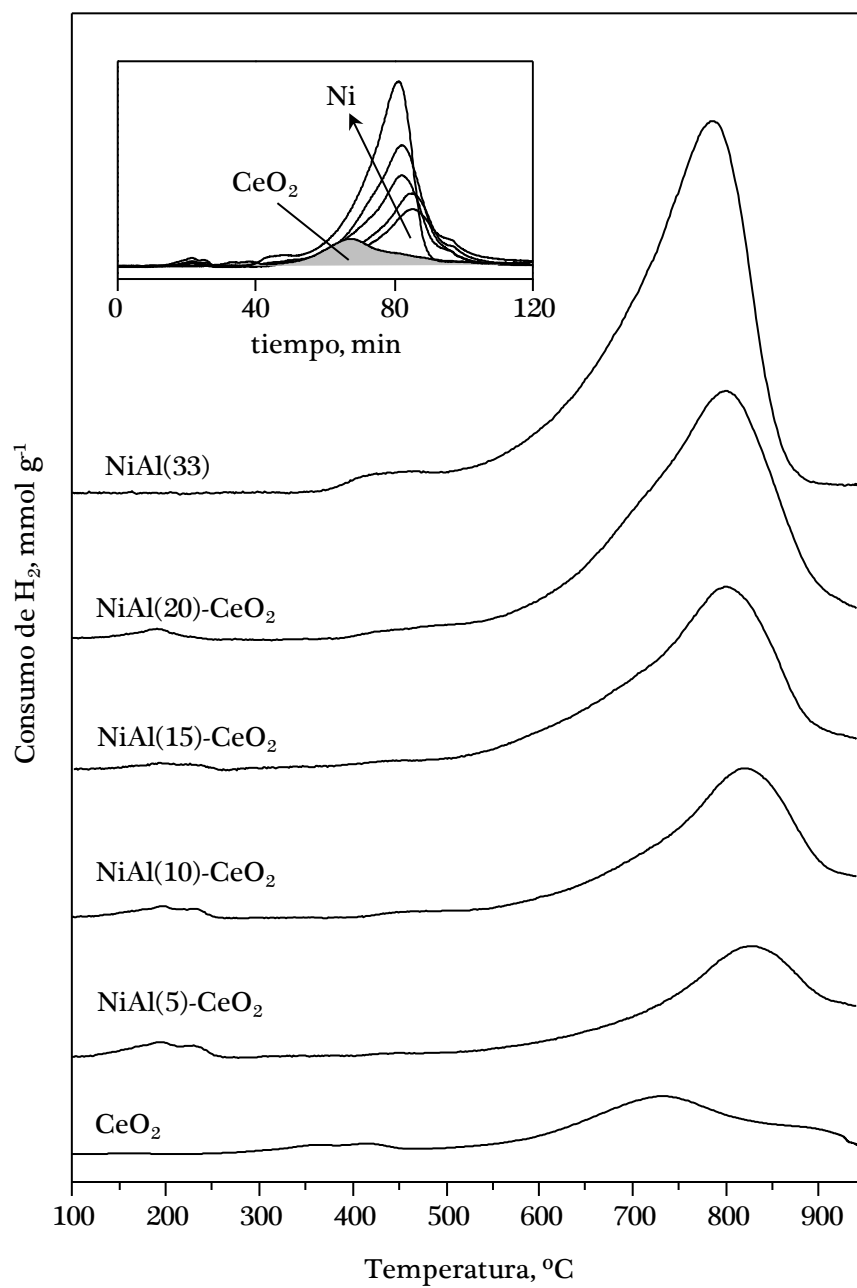


Figura 5.5. Perfiles de reducción a temperatura programada de los precursores catalíticos NiAl(x)-CeO<sub>2</sub>.



Tabla 5.3. Propiedades redox de los precursores catalíticos NiAl(x)-CeO<sub>2</sub>.

Precursor	Consumo de H <sub>2</sub> , mmol g <sup>-1</sup>						CeAlO <sub>3</sub> , %
	<i>U</i> <sub>Ni</sub>	<i>U</i> <sub>Ce,t.</sub>	<i>U</i> <sub>TPR-1</sub>	<i>U</i> <sub>Ce,TPR-1</sub>	<i>U</i> <sub>TPR-2</sub>	<i>U</i> <sub>Ce,TPR-2</sub>	
NiAl(5)-CeO <sub>2</sub>	0,78	2,48	2,05	1,28	1,75	0,97	24
NiAl(10)-CeO <sub>2</sub>	1,57	2,04	2,59	1,02	2,23	0,66	36
NiAl(15)-CeO <sub>2</sub>	2,17	1,72	3,36	1,19	2,87	0,70	41
NiAl(20)-CeO <sub>2</sub>	3,32	1,14	4,04	0,72	3,54	0,22	70

Asumiendo que la espinela se reduce en su totalidad independientemente de la cantidad depositada, se puede realizar una estimación del grado de reducción del soporte. De este modo, para los precursores NiAl(5)-CeO<sub>2</sub> y NiAl(10)-CeO<sub>2</sub> el nivel de reducción es próximo al 50%, mientras que es superior (63-69%) para las muestras con mayor contenido de níquel. Esta tendencia parece indicar que la reducibilidad está favorecida sobre aquellas muestras ricas en alúmina, y que el consumo adicional de hidrógeno está probablemente ligado a la formación de CeAlO<sub>3</sub>. Como sugieren los resultados de XRD, la aparición de esta fase y por tanto, el consumo de hidrógeno asociado, ocurre en mayor proporción sobre las muestras NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y NiAl(20)-CeO<sub>2</sub>.

Teniendo en cuenta el impacto que tiene la generación de esta especie en las propiedades redox de los catalizadores, resulta importante evaluar la influencia del contenido metálico en la extensión de este proceso. Como se ha indicado con anterioridad, el hecho de que la reducción del aluminato de níquel ( $\gamma$ -NiO) y la formación de CeAlO<sub>3</sub> transcurran en el mismo intervalo de temperatura (750-950 °C) imposibilita la identificación precisa del consumo relativo a esta fase a través de un único ensayo H<sub>2</sub>-TPR. Por este motivo, de acuerdo con la metodología propuesta en el Capítulo 3 (Figura 3.13), los precursores se han sometido a un ciclo H<sub>2</sub>-TPR(950 °C)/O<sub>2</sub>-TPR(550 °C)/H<sub>2</sub>-

TPR(950 °C) constituido por dos ensayos consecutivos de reducción a temperatura programada con una etapa intermedia de oxidación a 550 °C. Cabe recordar que durante este paso intermedio únicamente se contempla la oxidación del níquel metálico, ya que el aluminato de cerio formado permanece estable en una atmósfera oxidante [185,197,198].

A partir de la diferencia del consumo de hidrógeno entre los dos experimentos de reducción a temperatura programada se puede estimar el grado de transformación de los átomos  $Ce^{4+}$  a  $CeAlO_3$ . Los resultados procedentes de este análisis se resumen en la Tabla 5.3 y revelan una tendencia claramente creciente y prácticamente lineal de la formación de  $CeAlO_3$  con el contenido metálico, aumentando desde 24% en el catalizador NiAl(5)- $CeO_2$  hasta 70% para la muestra NiAl(20)- $CeO_2$ . En consonancia, el catalizador con menor contenido de níquel (NiAl(5)- $CeO_2$ ) presenta una movilidad de especies de oxígeno muy superior (4 veces) en comparación con la muestra con 20% de níquel (0,97 frente a 0,22 mmol  $H_2$   $g^{-1}$ , respectivamente). En definitiva, la formación masiva de  $CeAlO_3$  en los catalizadores con mayor contenido de níquel penaliza las propiedades redox del soporte de ceria.

A continuación, se ha procedido a la caracterización del tamaño de las partículas de níquel metálico presentes en los catalizadores reducidos mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las micrografías correspondientes se muestran en la Figura 5.6. En dicha figura también se incluyen la distribución de tamaño de partícula y la frecuencia acumulada, que se han generado a partir de la medida de más de 150 partículas. Es destacable que en todos los casos se descarta la presencia de partículas superiores a 20 nm. Es más, para cualquier carga de níquel, el tamaño medio de partícula estimado es muy similar y se sitúa en el intervalo 9-12 nm (Tabla 5.4). Estos valores prácticamente coinciden con el tamaño medio proporcionado por la muestra

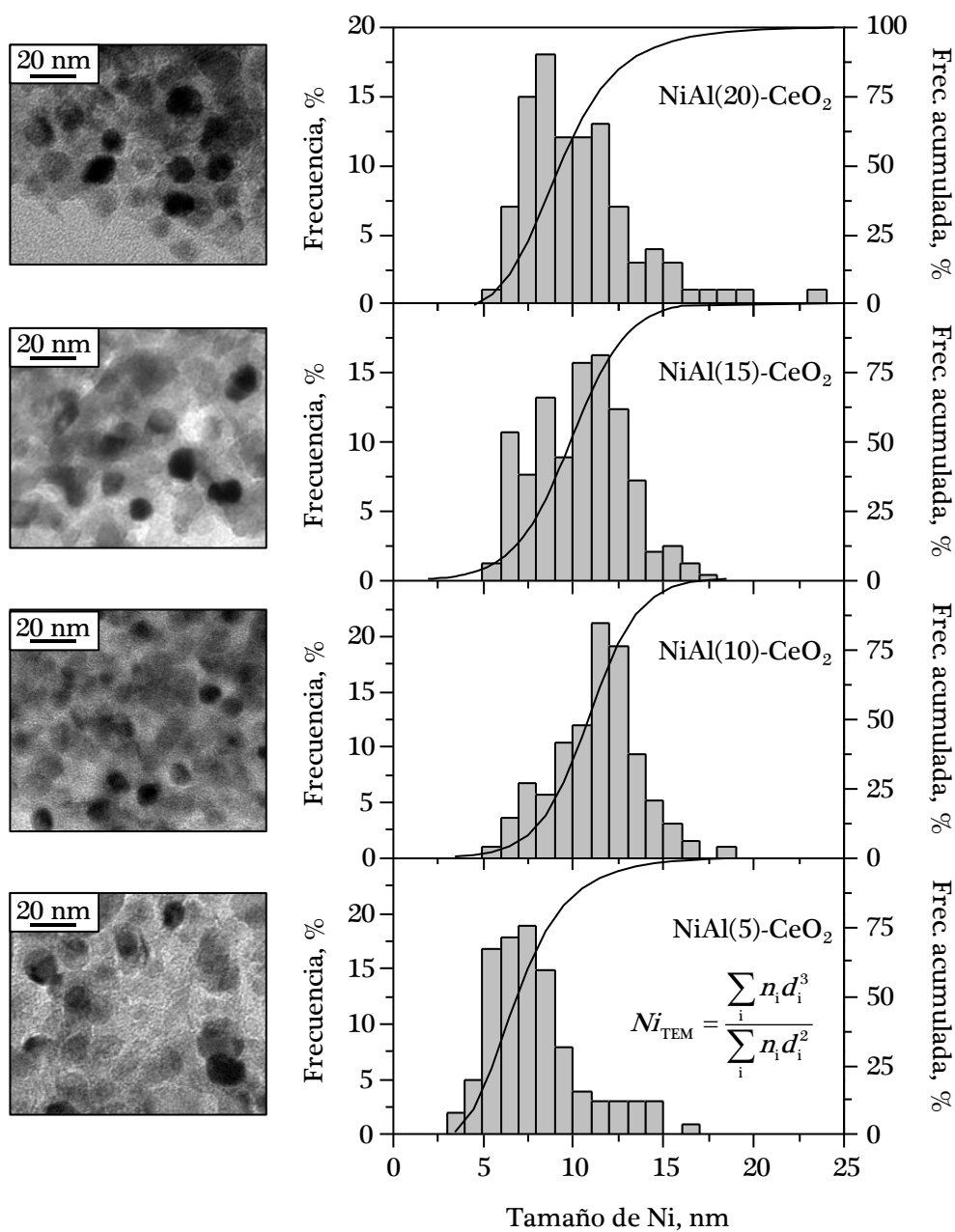


Figura 5.6. Micrografías TEM y distribución de tamaño de partícula de níquel de los catalizadores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub>.

Tabla 5.4. Propiedades metálicas de los catalizadores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub>.

Catalizador	$N_{XRD}$ , nm	$N_{TEM}$ , nm	$D$ , %	$S_{Ni}$ , m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
NiAl(5)-CeO <sub>2</sub>	n.d.	10	13	3
NiAl(10)-CeO <sub>2</sub>	n.d.	12	10	5
NiAl(15)-CeO <sub>2</sub>	n.d.	12	11	7
NiAl(20)-CeO <sub>2</sub>	11	12	10	10

n.d.: no determinable.

másica de aluminato de níquel NiAl(33) (12 nm). Por lo tanto, sobre la base de estos resultados el tamaño de partícula resultante tras la etapa de reducción no depende del contenido de níquel de la espinela.

En este punto debe señalarse que también se ha realizado un intento de estimar un tamaño promedio del cristalito metálico a partir de XRD mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 2.6). En las muestras NiAl(5)-CeO<sub>2</sub>, NiAl(10)-CeO<sub>2</sub> y NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> la determinación ha sido imposible debido a que incluso la señal más intensa del níquel (situada en  $2\theta=44,7^\circ$ ) resulta demasiado débil y excesivamente ancha para poder efectuar una estimación fiable. Este hecho indica que el tamaño de estos cristalitos está probablemente alrededor del límite de detección de la técnica (< 5 nm), y que el tamaño de partícula estimado por TEM (10-12 nm) se corresponde con la aglomeración de dos/tres cristalitos metálicos. Solamente sobre el catalizador NiAl(20)-CeO<sub>2</sub> se ha podido llevar a cabo la determinación del tamaño, que ha sido 11 nm, valor semejante a 12 nm calculado por TEM.

Finalmente, de acuerdo con la metodología propuesta por Borodzinski y Bonarowska [129], se han determinado la dispersión y la superficie metálica accesible de los catalizadores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> (Tabla 5.4). Los valores obtenidos reflejan que no existen diferencias sustanciales en la dispersión, estando los valores comprendidos entre 10-13% para todos los casos. Sin embargo, sí se

constatan cambios más significativos en la superficie metálica, que aumenta de una forma lineal con el contenido de níquel de 3 a 10 m<sup>2</sup><sub>Ni</sub> g<sup>-1</sup> [266,267].

### 5.1.2. Comportamiento catalítico

El comportamiento de los catalizadores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> se ha evaluado inicialmente bajo condiciones de reacción estequiométricas a 700 °C durante 3 horas. En concreto, se ha empleado una velocidad espacial de 38400 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> y una alimentación con una relación molar de O/C=1 (10%CH<sub>4</sub>/5%O<sub>2</sub>/85%N<sub>2</sub>). Debe recalarse que, al igual que ocurriera en el estudio llevado a cabo en el Capítulo 4, en los ensayos realizados sobre estos catalizadores también se registra una excursión térmica al introducir la alimentación al reactor. Este gradiente de temperatura derivado de la exotermicidad del proceso en ningún caso supera 25 °C y transcurridos 10-15 minutos del comienzo de la reacción, la temperatura retorna a su valor de consigna (700 °C). Teniendo en cuenta esta consideración, el primer registro de los índices de reacción se ha tomado al cabo de 20 minutos, manteniéndose este intervalo de tiempo para la adquisición de los datos posteriores.

La Figura 5.7 representa la evolución de la conversión de CH<sub>4</sub> y el rendimiento a H<sub>2</sub> con el tiempo de reacción. Los cuatro catalizadores muestran una respuesta estable con el tiempo, no detectándose variaciones significativas en ninguno de los parámetros evaluados. Por ello, y a fin de simplificar el análisis comparativo, se han utilizado los valores promedio del ensayo completo (Figura 5.8). La Tabla 5.5 incluye los rendimientos a CO y CO<sub>2</sub> y las relaciones molares H<sub>2</sub>/CO y CO/CO<sub>2</sub>.

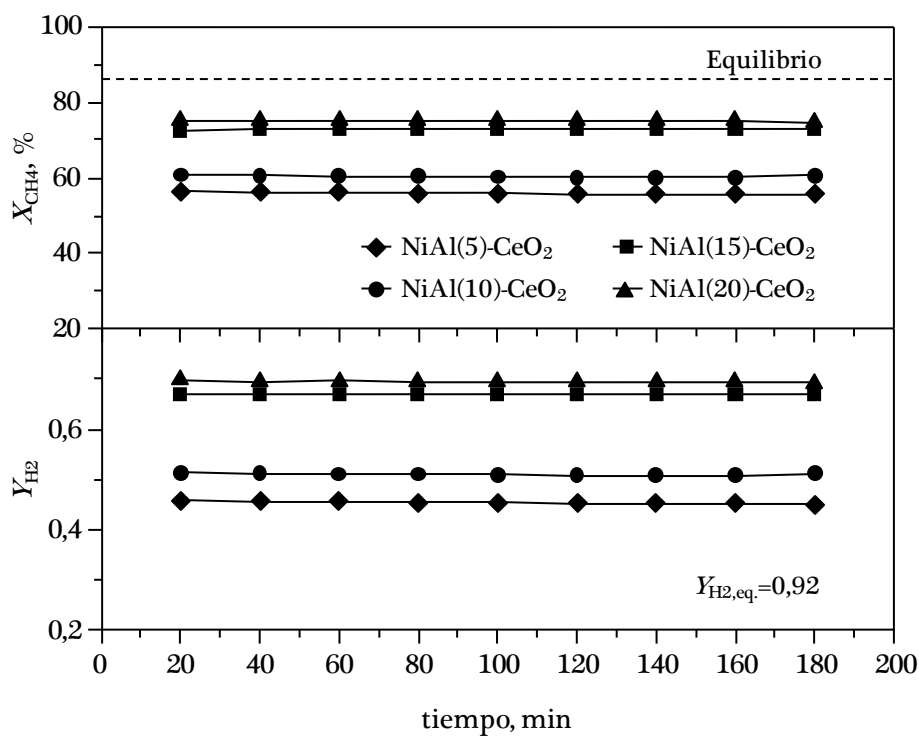


Figura 5.7. Evolución con el tiempo de reacción de la conversión de  $\text{CH}_4$  y el rendimiento a  $\text{H}_2$  sobre los catalizadores  $\text{NiAl}(x)\text{-CeO}_2$  ( $\text{O/C}=1$ ;  $38400 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ;  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 3 h).

Tabla 5.5. Conversión de  $\text{CH}_4$  y distribución de productos sobre los catalizadores  $\text{NiAl}(x)\text{-CeO}_2$  ( $\text{O/C}=1$ ;  $38400 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ;  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 3 h).

Catalizador	$X_{\text{CH}_4}$ , %	$Y_{\text{H}_2}$	$Y_{\text{CO}}$	$Y_{\text{CO}_2}$	$\text{H}_2/\text{CO}$	$\text{CO}/\text{CO}_2$
$\text{NiAl}(5)\text{-CeO}_2$	56	0,45	0,43	0,13	2,1	3,3
$\text{NiAl}(10)\text{-CeO}_2$	60	0,51	0,48	0,12	2,1	3,8
$\text{NiAl}(15)\text{-CeO}_2$	73	0,67	0,60	0,13	2,2	4,6
$\text{NiAl}(20)\text{-CeO}_2$	75	0,69	0,61	0,15	2,3	4,0
Equilibrio	86	0,92	0,81	0,06	2,3	14,6

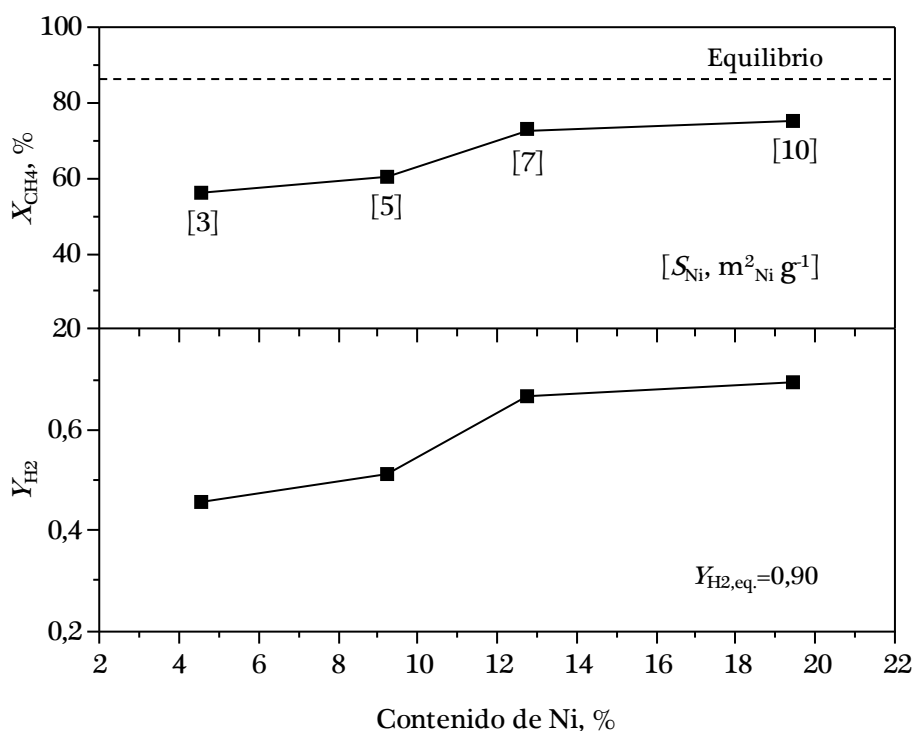


Figura 5.8. Conversión de  $CH_4$  y rendimiento a  $H_2$  sobre los catalizadores NiAl(x)- $CeO_2$  en función del contenido metálico (O/C=1;  $38400 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ;  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 3 h).

El comportamiento de los catalizadores mejora con el contenido metálico, con un crecimiento gradual de la conversión de  $CH_4$  desde 56% para la muestra NiAl(5)- $CeO_2$  hasta 75% para la muestra NiAl(20)- $CeO_2$ . En función del rendimiento a  $H_2$ , la tendencia mostrada por los catalizadores es consistente. En particular, los valores alcanzados oscilan en un intervalo de  $Y_{H_2}=0,45-0,69$ . No obstante, por encima de una carga metálica próxima al 13% no se observa un aumento reseñable en el nivel de conversión ni en el rendimiento a  $H_2$ , siendo los valores de  $X_{CH_4}=73-75\%$  e  $Y_{H_2}=0,67-0,69$  para las muestras NiAl(15)- $CeO_2$  y NiAl(20)- $CeO_2$ , respectivamente. Esta similitud en los índices de

reacción sugiere un efecto saturante de la concentración de níquel y la superficie metálica resultante ( $7 \text{ m}^2_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}$ ). El rendimiento a CO está comprendido entre  $Y_{\text{CO}}=0,43-0,61$ , dando lugar a relaciones molares  $\text{H}_2/\text{CO}$  próximas a la estequiométrica ( $\text{H}_2/\text{CO}=2$ ) en todos los casos.

Estos resultados catalíticos revelan que, bajo las condiciones de operación examinadas (relación molar O/C estequiométrica y velocidad espacial de  $38400 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ), el catalizador óptimo es la muestra NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y que las propiedades redox, que están notablemente condicionadas por la formación de CeAlO<sub>3</sub>, no desempeñan una función relevante. Así, aunque la muestra NiAl(20)-CeO<sub>2</sub> se caracteriza por una movilidad de especies de oxígeno notoriamente inferior ( $0,22 \text{ mmol H}_2 \text{ g}^{-1}$ ), esto no parece afectar a su comportamiento ni a su estabilidad en el proceso.

Todos los catalizadores evidencian una estabilidad notable con el tiempo de operación (3 horas). Con el propósito de verificar la conservación de las propiedades catalíticas tras reacción, las muestras usadas se han caracterizado mediante XRD, fisisorción de N<sub>2</sub> y TGA-MS. El análisis textural revela la ausencia de cambios significativos en el área superficial y el volumen de poros con respecto a las muestras frescas, siendo las variaciones inferiores al 14% para todos los casos (Tabla 5.6). Asimismo, el tamaño medio de poro de los catalizadores se mantiene prácticamente invariable tras la reacción.

En cuanto a la estimación del cristalito metálico a partir de XRD, ésta ha sido nuevamente inviable para las muestras NiAl(5)-CeO<sub>2</sub>, NiAl(10)-CeO<sub>2</sub> y NiAl(15)-CeO<sub>2</sub>, reflejando por tanto un tamaño inferior a 5 nm. En el caso de NiAl(20)-CeO<sub>2</sub>, el tamaño determinado ha sido 10 nm, prácticamente idéntico a la muestra fresca (11 nm). Estas evidencias demuestran que durante la reacción la sinterización de los centros metálicos es despreciable. Además, los



Tabla 5.6. Propiedades de los catalizadores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> usados (O/C=1; 38400 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 700 °C; 3 h).

Catalizador	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	V <sub>p</sub> , cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	d <sub>p</sub> , Å	N <sub>XRD</sub> , nm
NiAl(5)-CeO <sub>2</sub>	22 (23)	0,13 (0,15)	241 (237)	n.d. (n.d.)
NiAl(10)-CeO <sub>2</sub>	32 (36)	0,16 (0,18)	194 (183)	n.d. (n.d.)
NiAl(15)-CeO <sub>2</sub>	38 (48)	0,16 (0,18)	144 (163)	n.d. (n.d.)
NiAl(20)-CeO <sub>2</sub>	56 (54)	0,22 (0,22)	136 (138)	10 (11)

Los valores entre paréntesis corresponden a los catalizadores frescos.

n.d.: no determinable.

difractogramas de las muestras usadas carecen de las señales características de NiO, lo que indica que la fase activa tampoco se oxida. Se ha comprobado, por tanto, que los catalizadores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> proporcionan una fase activa estable, resistente a la oxidación y a la sinterización. Finalmente, el análisis termogravimétrico (TGA-MS) ha puesto de manifiesto que la formación de coque es imperceptible.

En resumen, se puede concluir que la muestra con un contenido metálico cercano al 13% en peso es la óptima para llevar a cabo la oxidación parcial de metano bajo condiciones de alimentación estequiométricas y velocidad espacial relativamente elevada. A juzgar por los resultados obtenidos, la actividad de los catalizadores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> está controlada esencialmente por las propiedades metálicas. De acuerdo con estas consideraciones, el catalizador NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> reúne las características apropiadas (contenido de níquel y superficie metálica) para proporcionar una actividad notable y estable, presentando además resultados equiparables a los logrados con un contenido de níquel significativamente más elevado (20%).

Desde el punto de vista práctico sería deseable que los catalizadores diseñados exhibiesen un comportamiento aceptable incluso en presencia de

cantidades limitadas (subestequiométricas) de oxígeno en la alimentación. Desafortunadamente, este déficit de oxígeno suele implicar la formación de coque durante la reacción, como se ha demostrado en el Capítulo 4. La deposición de estos residuos carbonosos debe ser reducida, o al menos, su efecto negativo sobre la estabilidad debe ser mínimo. Por este motivo, se ha decidido evaluar el potencial de los catalizadores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> bajo condiciones de operación más severas y proclives a la deposición de coque. De forma análoga al estudio llevado a cabo en el Capítulo 4, se ha alimentado una corriente con una relación molar O/C subestequiométrica (O/C=0,8) y una composición 15,6%CH<sub>4</sub>/6,3%O<sub>2</sub>/78,1%N<sub>2</sub>, lo que se traduce en una velocidad espacial considerablemente más elevada (60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>). El periodo de operación en modo isoterma (700 °C) se ha prolongado hasta 30 horas.

La Figura 5.9 recoge la evolución de la conversión de CH<sub>4</sub> y el rendimiento a H<sub>2</sub> con el tiempo. Resulta notoria la elevada estabilidad mostrada por todos los catalizadores bajo estas condiciones de reacción más exigentes. Esta invariabilidad en el comportamiento ha permitido realizar un análisis comparativo de los índices de reacción promediados en función del contenido de níquel, que se representa en la Figura 5.10. De forma complementaria, la Tabla 5.7 incluye los datos correspondientes al rendimiento a CO y CO<sub>2</sub> y las relaciones molares H<sub>2</sub>/CO y CO/CO<sub>2</sub>.

El orden de actividad según el nivel de conversión es el siguiente: NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> > NiAl(20)-CeO<sub>2</sub> > NiAl(5)-CeO<sub>2</sub> > NiAl(10)-CeO<sub>2</sub>. Igualmente, tomando como parámetro de evaluación el rendimiento a H<sub>2</sub>, los catalizadores presentan la misma tendencia. La muestra NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> ofrece la mayor producción de H<sub>2</sub> (Y<sub>H<sub>2</sub></sub>=0,59) y el catalizador NiAl(10)-CeO<sub>2</sub> presenta el rendimiento más bajo (Y<sub>H<sub>2</sub></sub>=0,41).

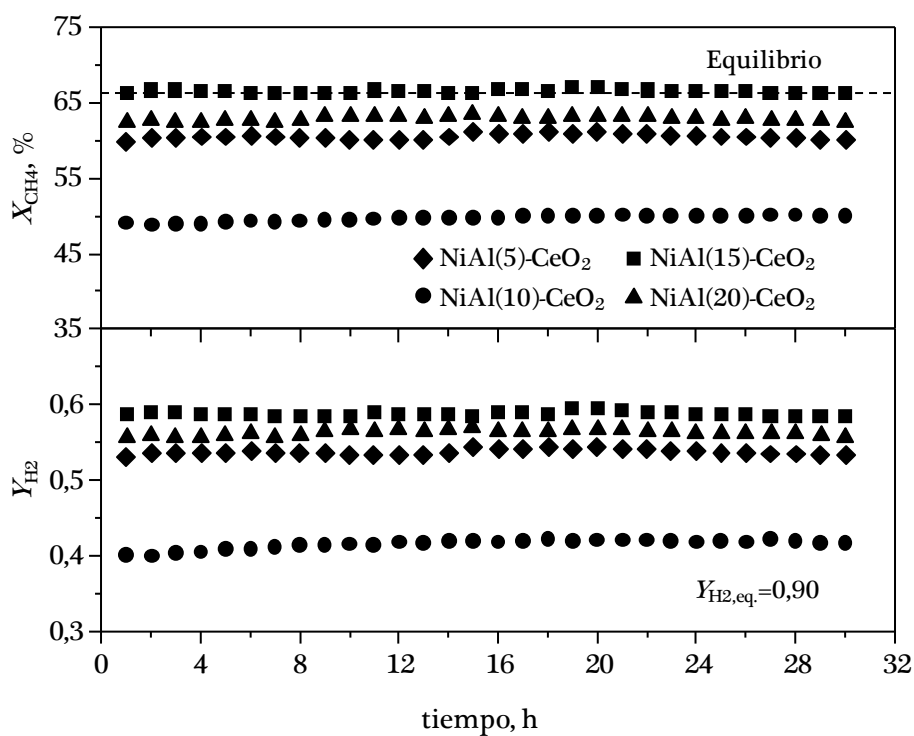


Figura 5.9. Evolución con el tiempo de reacción de la conversión de  $\text{CH}_4$  y el rendimiento a  $\text{H}_2$  sobre los catalizadores  $\text{NiAl}(x)\text{-CeO}_2$  ( $\text{O/C}=0,8$ ;  $60000 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ;  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 30 h).

Tabla 5.7. Conversión de  $\text{CH}_4$  y distribución de productos sobre los catalizadores  $\text{NiAl}(x)\text{-CeO}_2$  ( $\text{O/C}=0,8$ ;  $60000 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ;  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 30 h).

Catalizador	$X_{\text{CH}_4}$ , %	$Y_{\text{H}_2}$	$Y_{\text{CO}}$	$Y_{\text{CO}_2}$	$\text{H}_2/\text{CO}$	$\text{CO}/\text{CO}_2$
$\text{NiAl}(5)\text{-CeO}_2$	60	0,54	0,52	0,09	2,1	5,7
$\text{NiAl}(10)\text{-CeO}_2$	50	0,41	0,38	0,12	2,2	3,3
$\text{NiAl}(15)\text{-CeO}_2$	66	0,59	0,59	0,08	2,0	6,9
$\text{NiAl}(20)\text{-CeO}_2$	62	0,56	0,54	0,08	2,2	6,6
Equilibrio	66	0,90	0,61	0,05	2,9	12,9

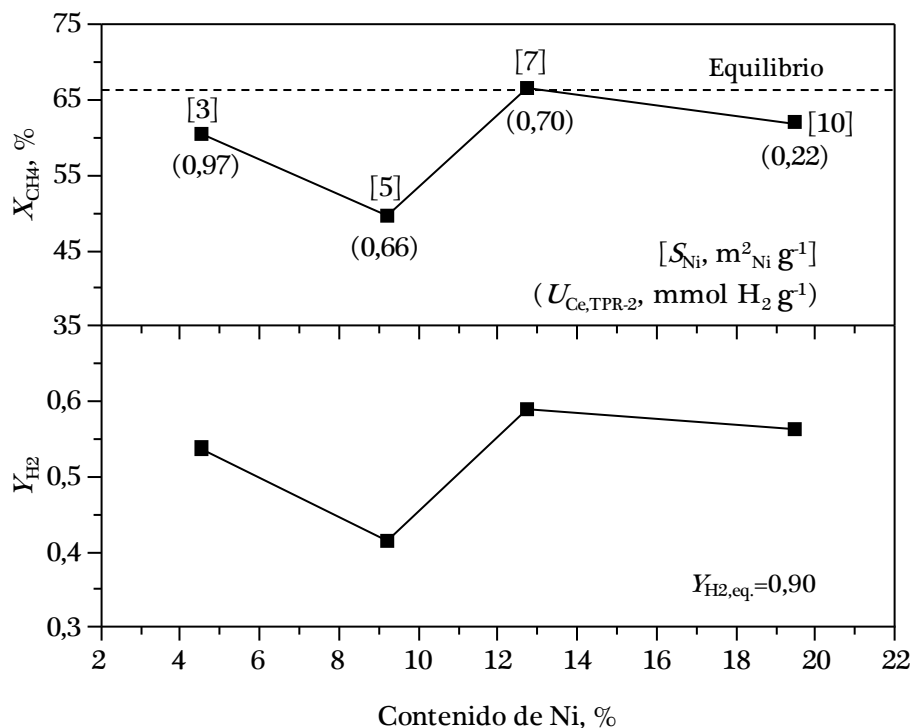


Figura 5.10. Conversión de  $CH_4$  y rendimiento a  $H_2$  sobre los catalizadores NiAl(x)- $CeO_2$  en función del contenido metálico ( $60000 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ;  $O/C=0,8$ ;  $60000 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ;  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 30 h).

Si se contrastan estos resultados con los obtenidos bajo condiciones de operación más suaves, la secuencia existente entre los catalizadores con 10, 15 y 20% de níquel nominal se mantiene, reflejando de nuevo que la superficie metálica óptima es  $7 \text{ m}^2_{Ni} \text{ g}^{-1}$  para ambos escenarios de reacción. Las muestras NiAl(15)- $CeO_2$  y NiAl(20)- $CeO_2$  son notablemente más activas que el catalizador NiAl(10)- $CeO_2$  y la primera alcanza la conversión de equilibrio. Sin embargo, el comportamiento del catalizador NiAl(5)- $CeO_2$  es ciertamente sorprendente considerando su baja superficie metálica. Nótese que su conversión es 60% ( $Y_{H_2}=0,54$ ), valor no muy alejado del 66% ( $Y_{H_2}=0,59$ )

proporcionado por NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y 62% ( $Y_{H_2}=0,56$ ) alcanzado por NiAl(20)-CeO<sub>2</sub> con contenidos y superficies metálicas significativamente superiores.

A priori, y teniendo en cuenta que la baja concentración de níquel del catalizador NiAl(5)-CeO<sub>2</sub> supone una mayor movilidad de especies de oxígeno debido a la proporción superior de CeO<sub>2</sub> y menor impacto de la formación de CeAlO<sub>3</sub>, su buen funcionamiento puede estar relacionado con esta propiedad. De este modo, y con el propósito de justificar razonadamente la tendencia mostrada por los catalizadores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> en estas condiciones de operación, se ha realizado un estudio de las muestras usadas mediante fisisorción de N<sub>2</sub>, XRD y TGA-MS.

El análisis textural evidencia que el área superficial de las muestras aumenta considerablemente tras la reacción, lo que implica la deposición masiva de coque de naturaleza porosa sobre la superficie del catalizador. Este incremento es más evidente sobre las muestras con una superficie específica inicial más baja, NiAl(5)-CeO<sub>2</sub> y NiAl(10)-CeO<sub>2</sub>, sobre las cuales se advierte un ascenso pronunciado del 113 y 75%, respectivamente (Tabla 5.8). Del mismo modo, se encuentra que el volumen de poros aumenta ligeramente tras el ensayo catalítico, de 0,15-0,22 a 0,17-0,26 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, debido a la contribución de la porosidad de estos depósitos carbonosos [268].

Los difractogramas de las muestras usadas (Figura 5.11) corroboran la formación de coque, ya que en todos los casos se aprecia la reflexión característica del carbono grafitico en  $2\theta=26,1^\circ$ . Esta señal es de intensidad creciente con la carga metálica, siendo muy débil para el catalizador NiAl(5)-CeO<sub>2</sub>. La mayor intensidad registrada en la muestra NiAl(20)-CeO<sub>2</sub> anticiparía una deposición considerablemente superior sobre este catalizador. En este sentido, la relación de intensidades entre los picos de difracción más

Tabla 5.8. Propiedades de los catalizadores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> usados (O/C=0,8; 60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 700 °C; 30 h).

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ , m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$N_{\text{XRD}}$ , nm	Formación de coque		$I_{\text{Ce}}/I_{\text{C}}$
			$M$ , %	$S$ , μmol C mol CH <sub>4,r.</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	
NiAl(5)-CeO <sub>2</sub>	49 (23)	24 (n.d.)	30	26	12,2
NiAl(10)-CeO <sub>2</sub>	63 (36)	14 (n.d.)	44	55	5,6
NiAl(15)-CeO <sub>2</sub>	59 (48)	16 (n.d.)	49	51	3,6
NiAl(20)-CeO <sub>2</sub>	76 (54)	17 (11)	53	66	2,5

Los valores entre paréntesis corresponden a los catalizadores frescos.

n.d.: no determinable.

significativos del soporte de ceria ( $2\theta=28,7^\circ$ ) y el carbono ( $2\theta=26,1^\circ$ ) puede utilizarse como un índice para comparar el grado de coquización de las muestras. Los datos incluidos en la Tabla 5.8 reflejan que este parámetro ( $I_{\text{Ce}}/I_{\text{C}}$ ) disminuye desde 12,2 para la muestra NiAl(5)-CeO<sub>2</sub> hasta 2,6 para el catalizador NiAl(20)-CeO<sub>2</sub>, lo que apunta a que, efectivamente, la deposición de coque aumenta con el contenido de níquel.

Por otro lado, podría cuestionarse si las diferencias en el comportamiento de los catalizadores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> son también consecuencia de cambios eventuales en el tamaño de cristalito metálico y/o de la oxidación de Ni<sup>0</sup> a NiO inactivo. La ausencia de señales de NiO en los patrones XRD confirma que el níquel presente en todas las muestras usadas se mantiene en estado reducido. Sin embargo, sí se detecta una sinterización apreciable de los cristalitos metálicos (desde valores inferiores a 11 nm hasta valores de 14-24 nm). No obstante, el mayor crecimiento del tamaño de cristalito no ocurre sobre el catalizador menos activo (NiAl(10)-CeO<sub>2</sub>), sino que se produce sobre la muestra NiAl(5)-CeO<sub>2</sub>. Por esta razón, se descarta que la sinterización de los

centros metálicos afecte crucialmente a su comportamiento bajo las condiciones de operación examinadas.

La deposición de residuos carbonosos se ha analizado con más detalle mediante análisis termogravimétrico (TGA-MS). Este ensayo ha permitido, por un lado, cuantificar la cantidad de coque formada y, por otro lado, identificar sus propiedades de combustión, que indirectamente aportan información sobre la estructura del coque. La Figura 5.12 incluye la curva derivada de la pérdida de masa con la temperatura para cada uno de los catalizadores usados. Por debajo de 400 °C no se perciben cambios en la masa. Sin embargo, a partir de esta temperatura y hasta 700 °C se distingue una señal asignable a un proceso

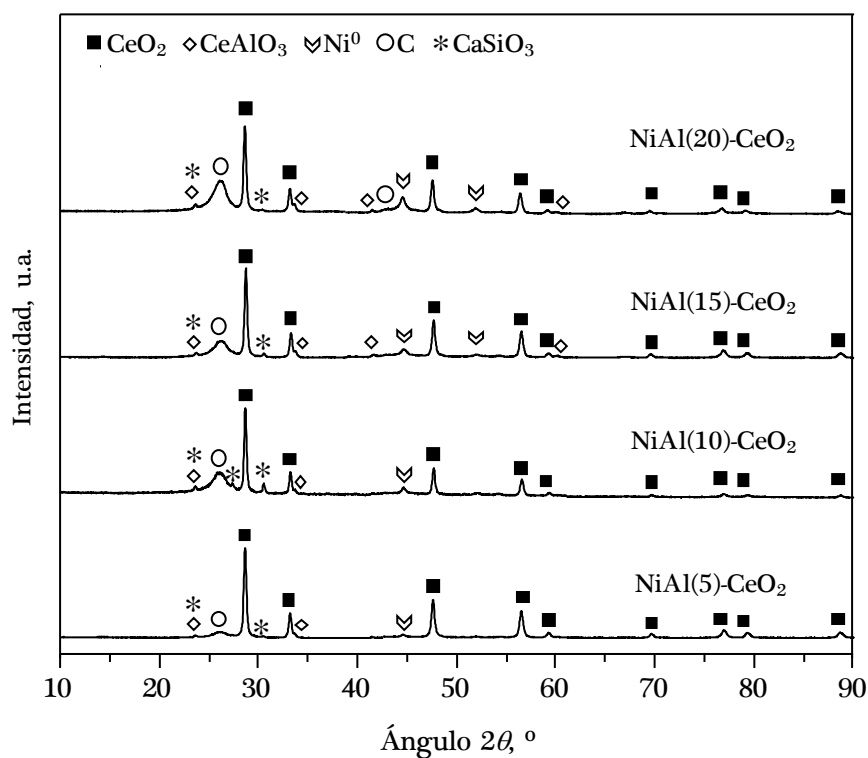


Figura 5.11. Difractogramas de los catalizadores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> usados (O/C=0,8; 60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 700 °C; 30 h).

de oxidación intenso. Para las muestras NiAl(5)-CeO<sub>2</sub>, NiAl(10)-CeO<sub>2</sub> y NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> este pico de combustión está centrado en 600 °C, mientras que para el catalizador NiAl(20)-CeO<sub>2</sub> esta temperatura es ligeramente inferior (585 °C). A juzgar por estos resultados se concluye que la naturaleza de los depósitos carbonosos es muy similar independientemente del contenido metálico. Precisamente, las elevadas temperaturas requeridas para la combustión indican que efectivamente, tal y como adelantaba el análisis XRD, se trata de coque de naturaleza principalmente grafitica. Los pequeños hombros visibles a temperaturas cercanas a 550 °C reflejan la presencia minoritaria de residuos de carácter amorfo.

Hasta este punto, parece que no existen indicios claros que justifiquen el comportamiento catalítico observado sobre los catalizadores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> con diferente carga metálica. En línea con las evidencias cualitativas aportadas por XRD, que apuntan a un contenido inferior de residuos carbonosos en la muestra NiAl(5)-CeO<sub>2</sub>, un contenido intermedio para las muestras NiAl(10)-CeO<sub>2</sub> y NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y un contenido superior para la muestra NiAl(20)-CeO<sub>2</sub>, la cuantificación establecida a partir del análisis termogravimétrico confirma esta tendencia (Tabla 5.8). Así, la cantidad de coque depositada oscila en el intervalo 30-53%, encontrándose el contenido mínimo para el catalizador NiAl(5)-CeO<sub>2</sub> y la formación máxima sobre la muestra NiAl(20)-CeO<sub>2</sub>. Los catalizadores con cargas metálicas intermedias producen cantidades comprendidas entre 38 y 44%.

La relativización de estas cantidades con respecto a la cantidad de metano convertido a CO y CO<sub>2</sub> durante el periodo de tiempo estudiado (30 horas) refrenda más claramente el excelente comportamiento del catalizador NiAl(5)-CeO<sub>2</sub>, ya que su baja superficie metálica proporciona no solo valores de conversión muy similares a sus homólogos con superficies metálicas



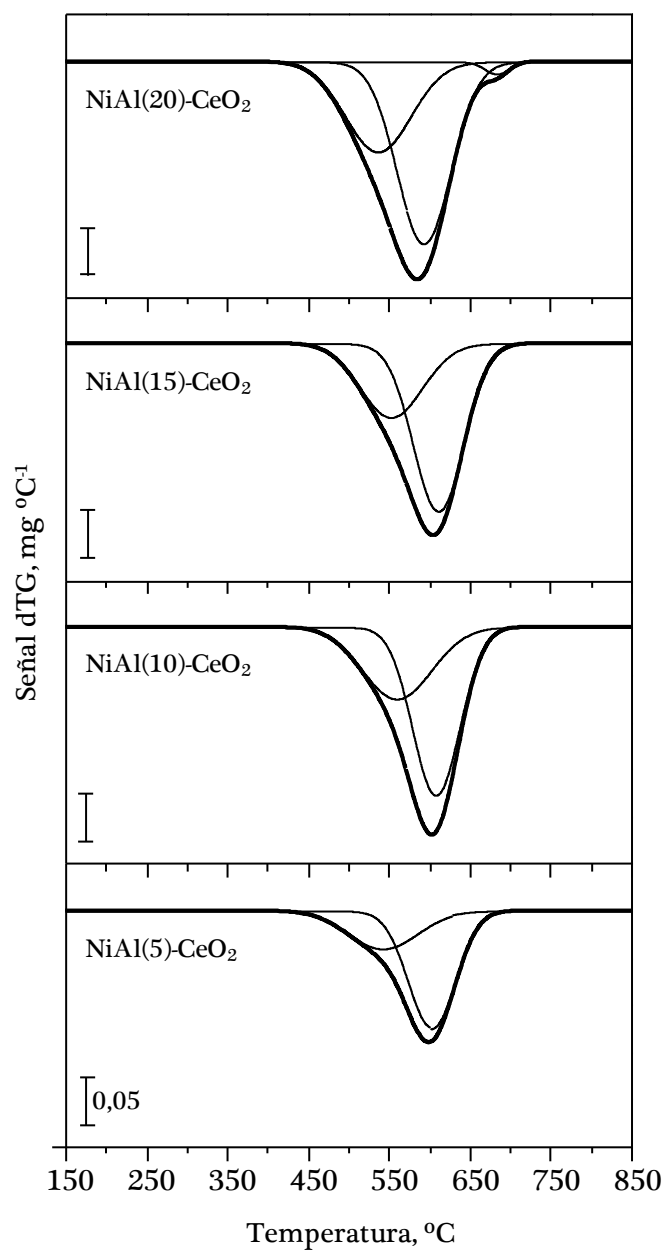


Figura 5.12. Curvas derivadas de la pérdida de masa con la temperatura de los catalizadores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> usados (O/C=0,8; 60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 700 °C; 30 h).

superiores sino que también una menor selectividad a la formación de coque ( $26 \mu\text{mol C mol CH}_{4,r}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ). Parece razonable considerar que la mayor disponibilidad de especies de oxígeno móviles asociadas al soporte en este catalizador ( $0,97 \text{ mmol H}_2 \text{ g}^{-1}$ ) contribuye notablemente a la oxidación parcial de los residuos formados. De esta manera, en este catalizador la actividad de los cristallitos metálicos, que comparativamente son menores en número frente a los catalizadores con mayor contenido metálico, está preservada en mayor medida y proporciona niveles de conversión elevados.

Para el caso de catalizadores con un contenido superior, (NiAl(10)-CeO<sub>2</sub>, NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y NiAl(20)-CeO<sub>2</sub>), la superficie metálica disponible aumenta pero a costa de reducir la movilidad de especies de oxígeno debido a la mayor formación de CeAlO<sub>3</sub>. Si bien el impacto de este efecto no tiene una consecuencia muy marcada sobre la conversión resultante, la formación selectiva de depósitos carbonosos se ve afectada notablemente con valores en torno a 2-2,5 veces superiores ( $51-66 \mu\text{mol C mol CH}_{4,r}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) con respecto a la muestra NiAl(5)-CeO<sub>2</sub>.

Por otra parte, la buena estabilidad de todos los catalizadores refleja que, independientemente de su carga de níquel, la formación de coque, procedente mayoritariamente de la descomposición del metano, no tiene una influencia aparente en el rendimiento. Es decir, la accesibilidad de los reactivos a los centros metálicos no está impedida de forma significativa gracias al carácter poroso de los filamentos carbonosos [222,269,270]. No obstante, y teniendo en cuenta que la deposición continuada en el tiempo de estos residuos puede tener efectos negativos a largo plazo debido a una pérdida de carga excesiva en el lecho catalítico, las prestaciones del catalizador NiAl(5)-CeO<sub>2</sub> son más interesantes, desde el punto de vista operacional, con respecto a otros catalizadores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> de mayor contenido metálico.

Junto con la promoción de la reacción de oxidación activada por la participación de las especies de oxígeno presentes en el catalizador, la formación de residuos carbonosos también puede estar controlada por la activación de la reacción de gasificación con el CO<sub>2</sub> presente en el medio. La extensión de esta reacción está íntimamente ligada con la basicidad del catalizador, es decir, con su afinidad para la adsorción de CO<sub>2</sub> [271-273]. Por este motivo, en un estudio complementario de caracterización se ha examinado la basicidad de los catalizadores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> mediante quimisorción de CO<sub>2</sub> a 50 °C seguida por termogravimetría. Los resultados obtenidos se incluyen en la Tabla 5.9.

Se comprueba que la basicidad del catalizador es más elevada cuanto mayor es el contenido en cerio, que se corresponde evidentemente con bajas cargas de níquel. De este modo, la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida asciende progresivamente desde 31 μmol CO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> para NiAl(20)-CeO<sub>2</sub> hasta 64 μmol CO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> sobre NiAl(5)-CeO<sub>2</sub>. Estos resultados ponen de manifiesto que la reacción de gasificación también puede contribuir a desfavorecer la acumulación de coque sobre estos catalizadores, en paralelo con la reacción de combustión.

A modo de resumen, el diseño de catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> a partir de precursores de espinela de níquel está condicionado fundamentalmente por la superficie metálica, la movilidad de especies de oxígeno y la basicidad,

Tabla 5.9. Propiedades básicas de los catalizadores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub>.

Catalizador	Basicidad, μmol CO <sub>2</sub> g <sup>-1</sup>
NiAl(5)-CeO <sub>2</sub>	64
NiAl(10)-CeO <sub>2</sub>	60
NiAl(15)-CeO <sub>2</sub>	55
NiAl(20)-CeO <sub>2</sub>	31

propiedades que están controladas obviamente por la cantidad de níquel presente. Su importancia relativa depende a su vez de las condiciones a las que se lleve a cabo la oxidación parcial. De manera que, en condiciones que no favorecen la formación de coque, el comportamiento catalítico está directamente relacionado con la superficie metálica, sin una contribución significativa de la movilidad de especies de oxígeno en el soporte de cerio y la naturaleza básica de las muestras. La muestra NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> proporciona un rendimiento a H<sub>2</sub> elevado, que no es superado por el catalizador NiAl(20)-CeO<sub>2</sub>.

En contraposición, para condiciones de reacción en las que el oxígeno se alimenta de forma subestequiométrica, la formación inevitable de residuos carbonosos influye notablemente en la selección del catalizador óptimo. En este caso, el comportamiento catalítico no solo está condicionado por las propiedades de la fase activa, es decir, la superficie metálica accesible, sino también por el papel activo que ahora juegan la movilidad de las especies de oxígeno y primordialmente la basicidad del catalizador en minimizar la selectividad hacia la deposición de coque. Se ha demostrado que el compromiso de estas características está idóneamente balanceado para el catalizador NiAl(5)-CeO<sub>2</sub>, donde la menor superficie metálica disponible proporciona una elevada actividad con una deposición de coque limitada. Este escenario se traduce en un menor coste del catalizador y una estabilidad superior para periodos de operación prolongados.

## **5.2. EFECTO DE LA ADICIÓN DE ÓXIDO DE LANTANO**

Una vez definida la influencia del contenido metálico del catalizador en la oxidación parcial bajo diferentes condiciones de operación, y motivados por el efecto beneficioso de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como promotor para reducir la cantidad de residuos carbonosos observado sobre el catalizador NiAl(15)-CZ (Capítulo 4), en

este apartado se plantea la optimización del sistema NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> mediante la incorporación de este aditivo.

En particular, el propósito de este estudio consiste en inhibir la deposición de coque (todavía considerable) de los catalizadores NiAl(5)-CeO<sub>2</sub> y NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> a través de la adición de óxido de lantano y de esta manera, solventar este inconveniente que condicionaría una posible implementación a escala industrial. Para dicho fin se ha modificado la formulación del soporte puro CeO<sub>2</sub> con un 5% en peso de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que ha sido incorporado mediante impregnación con una disolución acuosa de nitrato de lantano (La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O). El proceso de impregnación se ha llevado a cabo a temperatura ambiente durante 30 minutos, y a continuación se ha elevado la temperatura a 35 °C para eliminar el disolvente. En ambas etapas se ha mantenido una presión reducida, en torno a 2 mbar. Debe subrayarse que la elección de este contenido de lantano se ha realizado por dos motivos; por un lado, se trata de la cantidad teóricamente necesaria para formar una monocapa de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre la superficie de ceria (12,8 μmol<sub>La</sub> m<sup>-2</sup>) y, por otro lado, se han obtenido resultados catalíticos prometedores sobre la muestra NiAl(15)-LaCZ. Este nuevo soporte de óxido de cerio modificado con óxido de lantano se ha nombrado LaCeO<sub>2</sub>.

El soporte LaCeO<sub>2</sub> se ha estabilizado por calcinación en aire a 850 °C durante 8 horas y posteriormente, se ha caracterizado mediante ICP-AES, fisorción de N<sub>2</sub>, XRD, XPS y H<sub>2</sub>-TPR. De manera análoga, se han examinado las propiedades físico-químicas de los precursores preparados a partir de aluminato de níquel y de los catalizadores activados por reducción a alta temperatura. Junto con las técnicas mencionadas previamente, los catalizadores también han sido analizados por TEM y quimisorción de CO<sub>2</sub>.

### 5.2.1. Caracterización físico-química

Las propiedades texturales del soporte  $\text{LaCeO}_2$  presentan gran similitud con las de la ceria pura. De este modo, la isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  obtenida es igualmente de tipo IV, indicando que la naturaleza mesoporosa de la ceria se ha preservado tras la incorporación de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Figura 5.13). Además, también presenta un ciclo de histéresis H1, característico de poros cilíndricos uniformes. El análisis de la distribución de tamaño de poro indica que el tamaño promedio decrece de 200 a 150 Å (Tabla 5.10). El área superficial de este nuevo soporte es  $28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , valor idéntico al soporte sin promotor. Estas observaciones señalan que la adición de una cantidad limitada de  $\text{La}_2\text{O}_3$  apenas influye en las propiedades texturales del soporte.

Tabla 5.10. Propiedades físico-químicas de los soportes  $\text{LaCeO}_2$  y  $\text{CeO}_2$ .

Soporte	$\text{La}_2\text{O}_3$ , %	$\text{CeO}_2$ , %	$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$V_p$ , $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$d_p$ , Å	Reducibilidad, %
$\text{LaCeO}_2$	4,9	95,1	28	0,13	148	37
$\text{CeO}_2$	–	100	28	0,17	199	56

El análisis XRD de  $\text{LaCeO}_2$  tampoco revela diferencias respecto al soporte puro, siendo los difractogramas idénticos para ambos óxidos. Así, el patrón XRD del soporte modificado (Figura 5.13) se caracteriza únicamente por la presencia de las señales de difracción propias de la ceria ( $2\theta=28,7^\circ$ ,  $33,2^\circ$ ,  $47,6^\circ$ ,  $56,5^\circ$ ,  $59,2^\circ$ ,  $69,6^\circ$ ,  $76,9^\circ$ ,  $79,2^\circ$  y  $88,6^\circ$ , JCPDS 89-8436). La ausencia de reflexiones relativas a la fase de  $\text{La}_2\text{O}_3$  puede estar ligada a su baja concentración (5% en peso) y/o a la elevada dispersión de la fase sobre el óxido y/o a la naturaleza amorfa de su estructura [235]. Sin embargo, el estudio realizado por XPS refleja la presencia de este aditivo a nivel superficial, ya que en el espectro de la región  $\text{La } 3d_{5/2}$  (Figura 5.13) se observan el pico de fotoemisión principal y la señal correspondiente al pico satélite centrados en

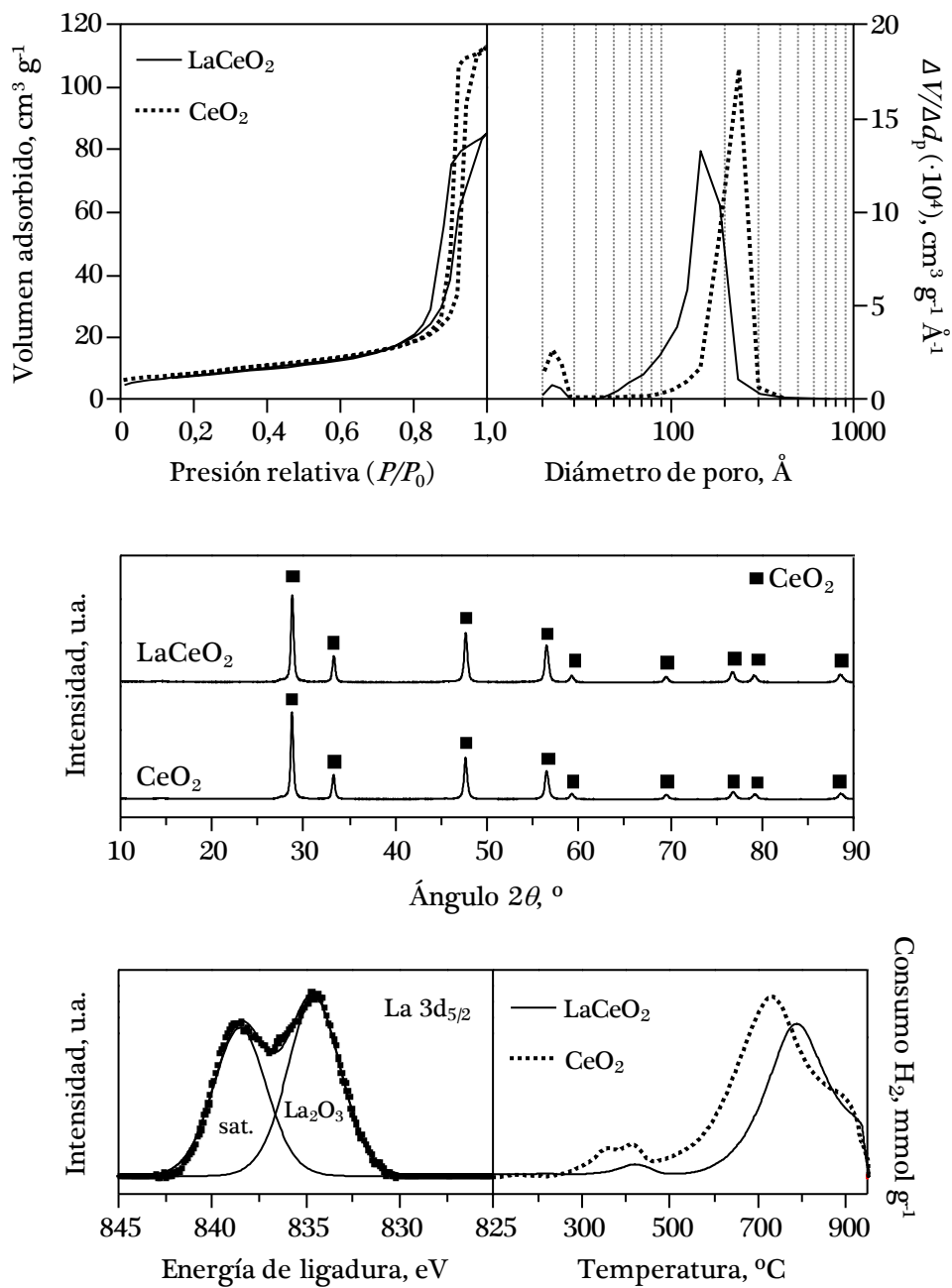


Figura 5.13. Resultados de los análisis de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, XRD, XPS y H<sub>2</sub>-TPR de los soportes LaCeO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub>.

834,8 eV y 838,5 eV, respectivamente, energías de ligadura coincidentes con las características del óxido de lantano [247,248].

En lo referente a la reducibilidad de la ceria, ésta se ve negativamente afectada por la adición de lantana. Por un lado, el grado de reducción global disminuye desde 56 hasta 37%, lo que se traduce en un descenso de la movilidad de especies de oxígeno de 1,63 a 1,02 mmol H<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>, respectivamente. Por otro lado, según el perfil de reducción de la Figura 5.13, la incorporación de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desplaza la posición del máximo del perfil de 740 a 790 °C. Además, el ensayo H<sub>2</sub>-TPR refleja que el soporte modificado contiene una menor proporción de ceria superficial (< 3%) con respecto al soporte puro (< 7%). Esta observación es coherente con el trabajo de Pino y cols. [256], que comprobaron que en catalizadores de Ni/CeO<sub>2</sub> modificados con La<sup>3+</sup> la presencia de ceria superficial decrece a medida que aumenta el contenido del promotor.

La deposición del aluminato de níquel (4,9 y 15,0% en peso de níquel, determinado por ICP-AES) (Tabla 5.11) sobre LaCeO<sub>2</sub> se ha llevado a cabo por el método de precipitación descrito anteriormente en el Capítulo 3 para los catalizadores NiAl soportados (Figura 3.1). Así, los catalizadores resultantes han sido designados como NiAl(5)-LaCeO<sub>2</sub> y NiAl(15)-LaCeO<sub>2</sub>. En ambos casos la incorporación de la espinela se ha verificado mediante análisis elemental y XRD. Los difractogramas de las muestras calcinadas a 850 °C durante 4 horas

Tabla 5.11. Composición química de los precursores catalíticos NiAl(x)-LaCeO<sub>2</sub> y NiAl(x)-CeO<sub>2</sub>.

Precursor	C <sub>Ni</sub> , %	NiO, %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	CeO <sub>2</sub> , %	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Ni/Al
NiAl(5)-LaCeO <sub>2</sub>	4,9	6,3	9,1	80,7	4,0	0,47
NiAl(5)-CeO <sub>2</sub>	4,6	5,8	9,0	85,2	–	0,44
NiAl(15)-LaCeO <sub>2</sub>	15,0	19,0	26,2	52,1	2,6	0,49
NiAl(15)-CeO <sub>2</sub>	12,8	16,2	24,5	59,3	–	0,45



(Figura 5.14) presentan, junto con las reflexiones propias del soporte, las señales correspondientes a la espinela estequiométrica  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ( $2\theta=37,1^\circ$ ,  $45,2^\circ$  y  $65,8^\circ$ ), siendo éstas más intensas en la muestra con mayor carga metálica. El análisis ICP-AES ha revelado que la relación molar Ni/Al de los precursores es de 0,47-0,49, lo que constata la formación de una espinela con estructura estequiométrica (Ni/Al=0,50).

Las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de los precursores  $\text{NiAl}(x)\text{-LaCeO}_2$  se incluyen en la Figura 5.15 y sus propiedades texturales se recogen en la Tabla 5.12. Para fines comparativos, se aportan las isotermas correspondientes a los precursores  $\text{NiAl}(x)\text{-CeO}_2$ . Se aprecia que para

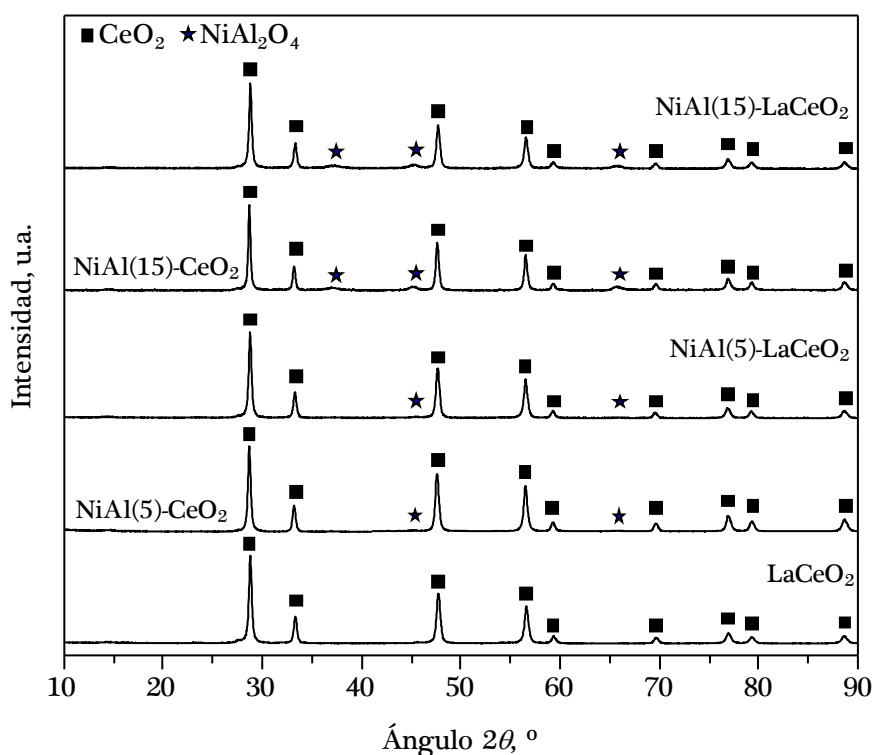


Figura 5.14. Difractogramas de los precursores catalíticos  $\text{NiAl}(x)\text{-LaCeO}_2$  y  $\text{NiAl}(x)\text{-CeO}_2$ .

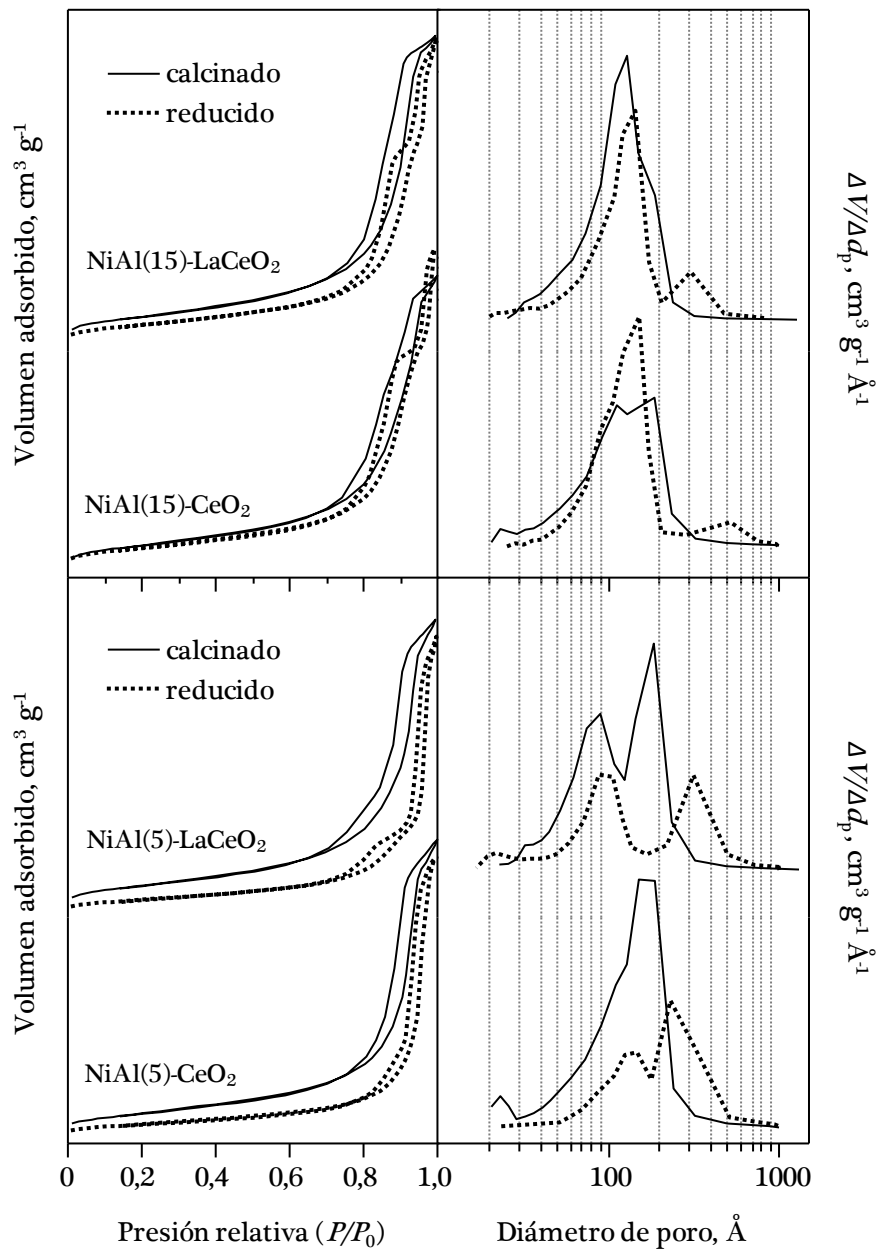


Figura 5.15. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y distribución de tamaño de poro de las muestras NiAl(x)-LaCeO<sub>2</sub> y NiAl(x)-CeO<sub>2</sub>: (—) precursores y (···) catalizadores.

Tabla 5.12. Propiedades texturales de los precursores catalíticos NiAl(x)-LaCeO<sub>2</sub> y NiAl(x)-CeO<sub>2</sub>.

Precursor	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_p, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$d_p, \text{Å}$
NiAl(5)-LaCeO <sub>2</sub>	40	0,16	133
NiAl(5)-CeO <sub>2</sub>	39	0,16	146
NiAl(15)-LaCeO <sub>2</sub>	58	0,22	124
NiAl(15)-CeO <sub>2</sub>	54	0,22	124

contenidos de níquel comparables (4,6-4,9% y 12,8-15,0%) la adición de óxido de lantano no causa cambios relevantes en las curvas obtenidas. De esta manera, los precursores modificados presentan isothermas tipo IV con lazos de histéresis H1, es decir, se trata también de materiales mesoporosos constituidos por poros uniformes cilíndricos. En consonancia, el área superficial de los precursores apenas varía con respecto a las muestras libres del promotor, siendo aproximadamente de 40 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para las muestras con 5% de níquel, mientras que para las muestras con mayor carga metálica se sitúa en 54-58 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Tabla 5.12). Asimismo, para los precursores con contenidos metálicos equivalentes, las propiedades de los poros no se modifican de forma considerable con la presencia de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, siendo el volumen de poros de 0,16 y 0,22 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> para las muestras con 5 y 15% de níquel, respectivamente, y el diámetro medio de poro de aproximadamente 140 y 125 Å.

La influencia del óxido de lantano sobre la reducibilidad de los precursores se ha evaluado mediante el análisis H<sub>2</sub>-TPR(950 °C)/O<sub>2</sub>-TPR(550 °C)/H<sub>2</sub>-TPR(950 °C) descrito anteriormente en el Capítulo 3 (Figura 3.13). De este estudio se deduce que las muestras modificadas presentan una menor movilidad de especies de oxígeno (0,55 y 0,75 mmol H<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> para NiAl(15)-LaCeO<sub>2</sub> y NiAl(5)-LaCeO<sub>2</sub>, respectivamente) en comparación con las muestras de referencia NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> (0,70 mmol H<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> sobre NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y

Tabla 5.13. Propiedades redox de los precursores catalíticos NiAl(x)-LaCeO<sub>2</sub> y NiAl(x)-CeO<sub>2</sub>.

Precursor	Consumo de H <sub>2</sub> , mmol g <sup>-1</sup>						CeAlO <sub>3</sub> , %
	$U_{Ni}$	$U_{Ce,t}$	$U_{TPR-1}$	$U_{Ce,TPR-1}$	$U_{TPR-2}$	$U_{Ce,TPR-2}$	
NiAl(5)-LaCeO <sub>2</sub>	0,84	2,34	1,80	0,96	1,59	0,75	22
NiAl(5)-CeO <sub>2</sub>	0,78	2,48	2,05	1,28	1,75	0,97	24
NiAl(15)-LaCeO <sub>2</sub>	2,55	1,51	3,35	0,80	3,10	0,55	31
NiAl(15)-CeO <sub>2</sub>	2,17	1,72	3,36	1,19	2,87	0,70	41

0,97 mmol H<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> sobre NiAl(5)-CeO<sub>2</sub>) ( $U_{Ce,TPR-2}$  en la Tabla 5.13). Esta disminución se puede atribuir a la contribución de dos efectos. Por un lado, la capa de óxido de lantano depositada sobre la ceria actúa como barrera física obstaculizando la accesibilidad del agente reductor (H<sub>2</sub>) al soporte y por consiguiente, dificulta su reducción. Por otro lado, aunque de menor importancia, debe tenerse en cuenta que la adición del promotor también implica una menor concentración másica de ceria en el sistema, lo que penaliza las propiedades redox del precursor catalítico.

No obstante, los perfiles de reducción obtenidos para las muestras con el mismo contenido metálico presentan gran similitud (Figura 5.16), evidenciando que la incorporación de lantano no altera de una forma sustancial la naturaleza ni las características (temperatura del máximo del perfil) de las especies reducibles presentes. Los precursores NiAl(15)-LaCeO<sub>2</sub> y NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> presentan un máximo de reducción en torno a 800 °C mientras que sobre las muestras NiAl(5)-LaCeO<sub>2</sub> y NiAl(5)-CeO<sub>2</sub> este máximo aparece a una temperatura superior (830 °C), indicando una mayor interacción metal-soporte.

Igualmente, a partir de este análisis de reducibilidad se ha podido determinar la formación relativa de aluminato de cerio (Ecuación 3.1) para cada

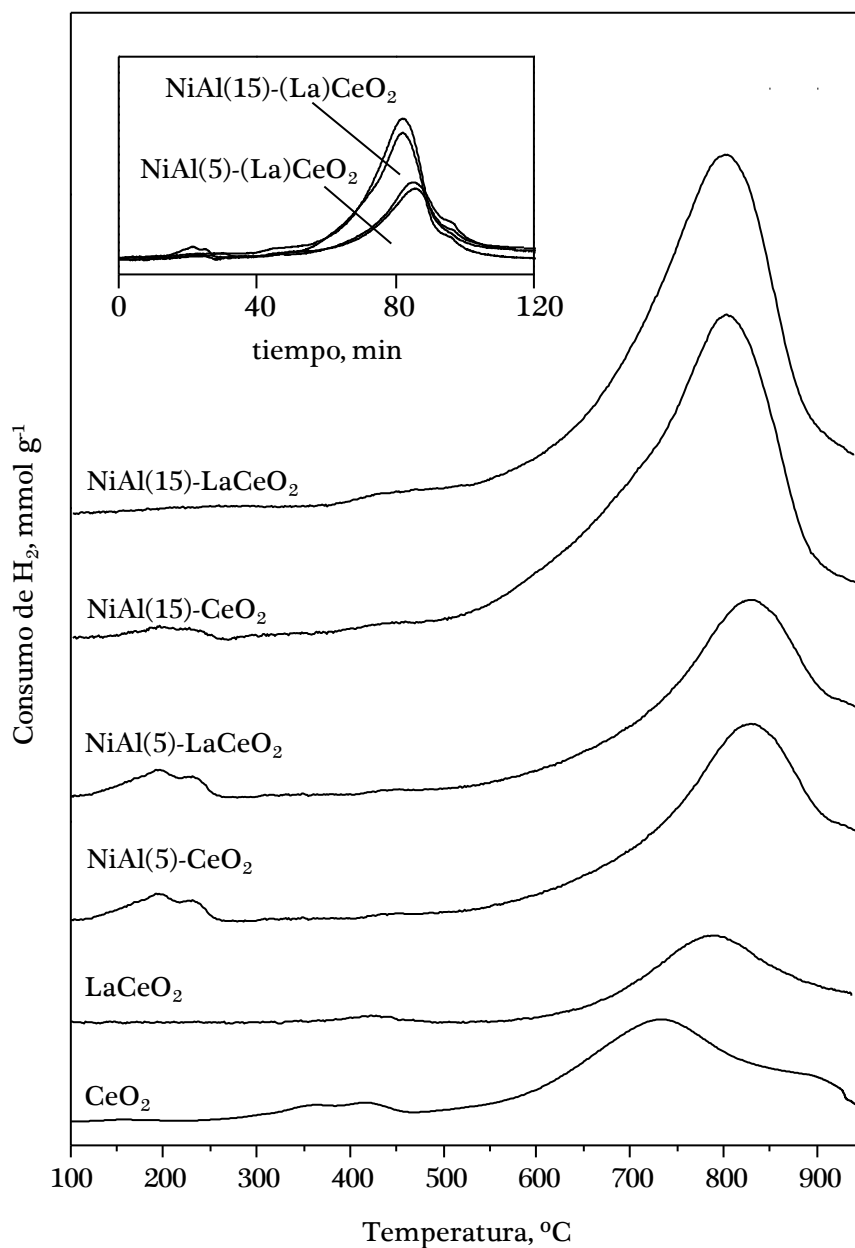
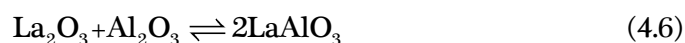


Figura 5.16. Perfiles de reducción a temperatura programada de los soportes LaCeO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub> y de los precursores catalíticos NiAl(x)-LaCeO<sub>2</sub> y NiAl(x)-CeO<sub>2</sub>.

muestra (Tabla 5.13). Los resultados alcanzados reflejan que la adición de óxido de lantano desfavorece la aparición de  $\text{CeAlO}_3$ . Esta minimización probablemente se deba a que, tal y como se ha mencionado anteriormente, la deposición de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sobre el óxido de cerio constituye una barrera física para el contacto entre el soporte de ceria y la capa de alúmina generada con la reducción, y de esta forma, inhibe la reacción que da lugar al aluminato de cerio. Asimismo, es factible que la alúmina reaccione preferentemente con  $\text{La}_2\text{O}_3$ , en vez de con la ceria parcialmente reducida, generando  $\text{LaAlO}_3$  (Reacción 4.6) en lugar de  $\text{CeAlO}_3$  (Reacción 3.1) [251-253]. La disminución en el grado de transformación a  $\text{CeAlO}_3$  es más significativa sobre el catalizador de alta carga de níquel, rebajándose la proporción de cationes  $\text{Ce}^{4+}$  irreversiblemente convertidos a  $\text{CeAlO}_3$  de 41% sobre  $\text{NiAl}(15)\text{-LaCeO}_2$  a 31% sobre  $\text{NiAl}(15)\text{-LaCeO}_2$ . En cambio, en los catalizadores con 5% de níquel la disminución observada es mucho más limitada (de 24 a 22%). Por consiguiente, la influencia beneficiosa de  $\text{La}_2\text{O}_3$  en la preservación de la cantidad de cerio activo en el par  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  es más relevante cuando la proporción de alúmina en el catalizador es superior.



Finalmente, se ha procedido a la caracterización de las muestras  $\text{NiAl}(x)\text{-LaCeO}_2$  sometidas a la etapa de activación por reducción con hidrógeno a 850 °C durante 2 horas. Los difractogramas registrados para ambas muestras (Figura 5.17) confirman que tras este tratamiento reductor la espinela se transforma por completo en níquel metálico y alúmina, lo que implica que el protocolo de activación aplicado es igualmente válido para las muestras modificadas con óxido de lantano.

Además, estos patrones XRD aportan información relevante sobre la influencia del  $\text{La}_2\text{O}_3$  en la formación de la fase de aluminato de cerio. En concreto, se constata que el catalizador  $\text{NiAl}(15)\text{-LaCeO}_2$  carece de las señales de difracción típicas de  $\text{CeAlO}_3$  ( $2\theta=23,5^\circ, 33,6^\circ, 41,6^\circ, 48,3^\circ, 54,4^\circ$  y  $60,2^\circ$ , JCPDS 28-10260) mientras que en el difractograma de la muestra homóloga sin promotor ( $\text{NiAl}(15)\text{-CeO}_2$ ) estas reflexiones se distinguen claramente. Sin embargo, las muestras con menor carga metálica (5% de níquel), con o sin  $\text{La}_2\text{O}_3$ , no presentan señales asociadas al aluminato de cerio. Se deduce, por tanto, que la presencia de  $\text{La}_2\text{O}_3$  atenúa la formación de  $\text{CeAlO}_3$  sobre cargas metálicas elevadas, coincidiendo con los resultados derivados del análisis de reducibilidad.

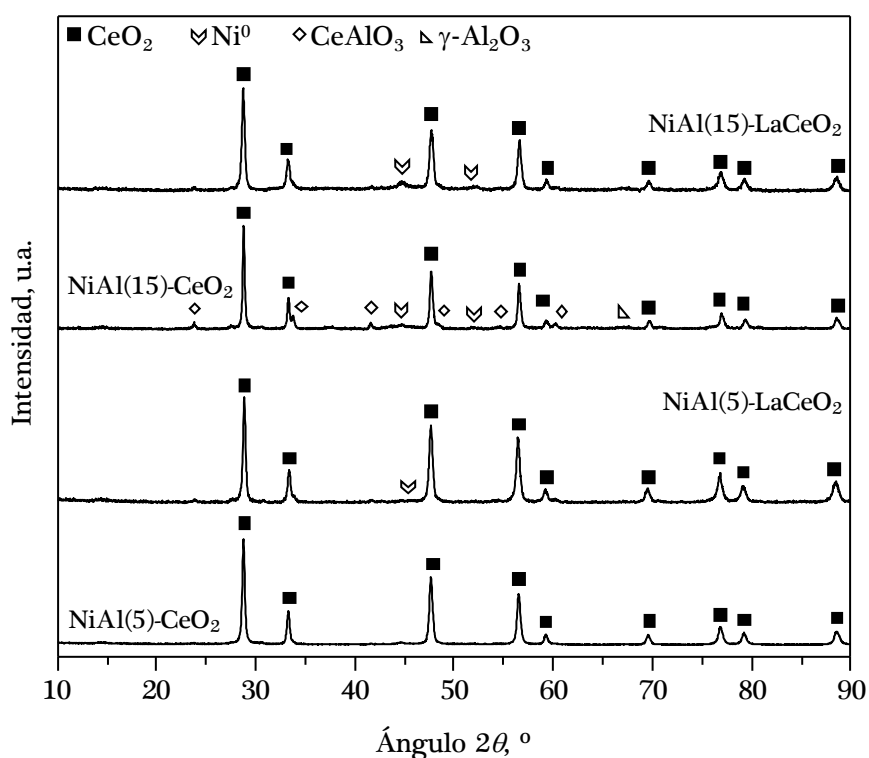


Figura 5.17. Difractogramas de los catalizadores  $\text{NiAl}(x)\text{-LaCeO}_2$  y  $\text{NiAl}(x)\text{-CeO}_2$ .

Tabla 5.14. Propiedades físico-químicas de los catalizadores NiAl(x)-LaCeO<sub>2</sub> y NiAl(x)-CeO<sub>2</sub>.

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_p$ , $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$N_{\text{TEM}}$ , nm	$D$ , %	$S_{\text{Ni}}$ , $\text{m}^2_{\text{Ni}} \text{g}^{-1}$	Basicidad, $\mu\text{mol CO}_2 \text{g}^{-1}$
NiAl(5)-LaCeO <sub>2</sub>	22 (40)	0,13 (0,16)	9	14	3	72
NiAl(5)-CeO <sub>2</sub>	23 (39)	0,15 (0,16)	10	13	3	64
NiAl(15)-LaCeO <sub>2</sub>	43 (58)	0,20 (0,22)	9	14	11	66
NiAl(15)-CeO <sub>2</sub>	48 (54)	0,18 (0,22)	12	11	7	55

Los valores entre paréntesis corresponden a los precursores calcinados.

Por otra parte, debe indicarse que la etapa de activación tiene un impacto notorio sobre las propiedades texturales de los catalizadores NiAl(x)-LaCeO<sub>2</sub>, semejante al descrito para las muestras NiAl(x)-CeO<sub>2</sub>. En concreto, la reducción ocasiona un descenso del área superficial, desde 39-40 hasta 22-23  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  en las muestras con 5% de níquel y desde 54-58 hasta 43-48  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  en las muestras con mayor contenido metálico (Tabla 5.14).

De acuerdo a la Figura 5.18, el tamaño de partícula metálica estimado por TEM para ambas muestras con óxido de lantano es 9 nm, valor similar al de las muestras homólogas sin promotor (10-12 nm). La superficie metálica de las muestras modificadas tampoco difiere de manera significativa (3  $\text{m}^2_{\text{Ni}} \text{g}^{-1}$  para los catalizadores con 5% de níquel y 7-11  $\text{m}^2_{\text{Ni}} \text{g}^{-1}$  para los catalizadores con 15% de níquel). De modo que la adición de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no induce alteraciones sustanciales en las propiedades metálicas de los catalizadores (Tabla 5.14). En contraposición, la presencia de óxido de lantano modifica considerablemente las propiedades básicas. Independientemente del contenido metálico, se aprecia un aumento marcado en la cantidad de centros básicos hasta 72  $\mu\text{mol CO}_2 \text{g}^{-1}$  sobre la muestra NiAl(5)-LaCeO<sub>2</sub> y 66  $\mu\text{mol CO}_2 \text{g}^{-1}$  sobre la muestra NiAl(15)-LaCeO<sub>2</sub> (Tabla 5.14). Estos incrementos suponen cambios en la basicidad de las muestras del 13 y 20%, respectivamente. Cabe destacar que el orden de



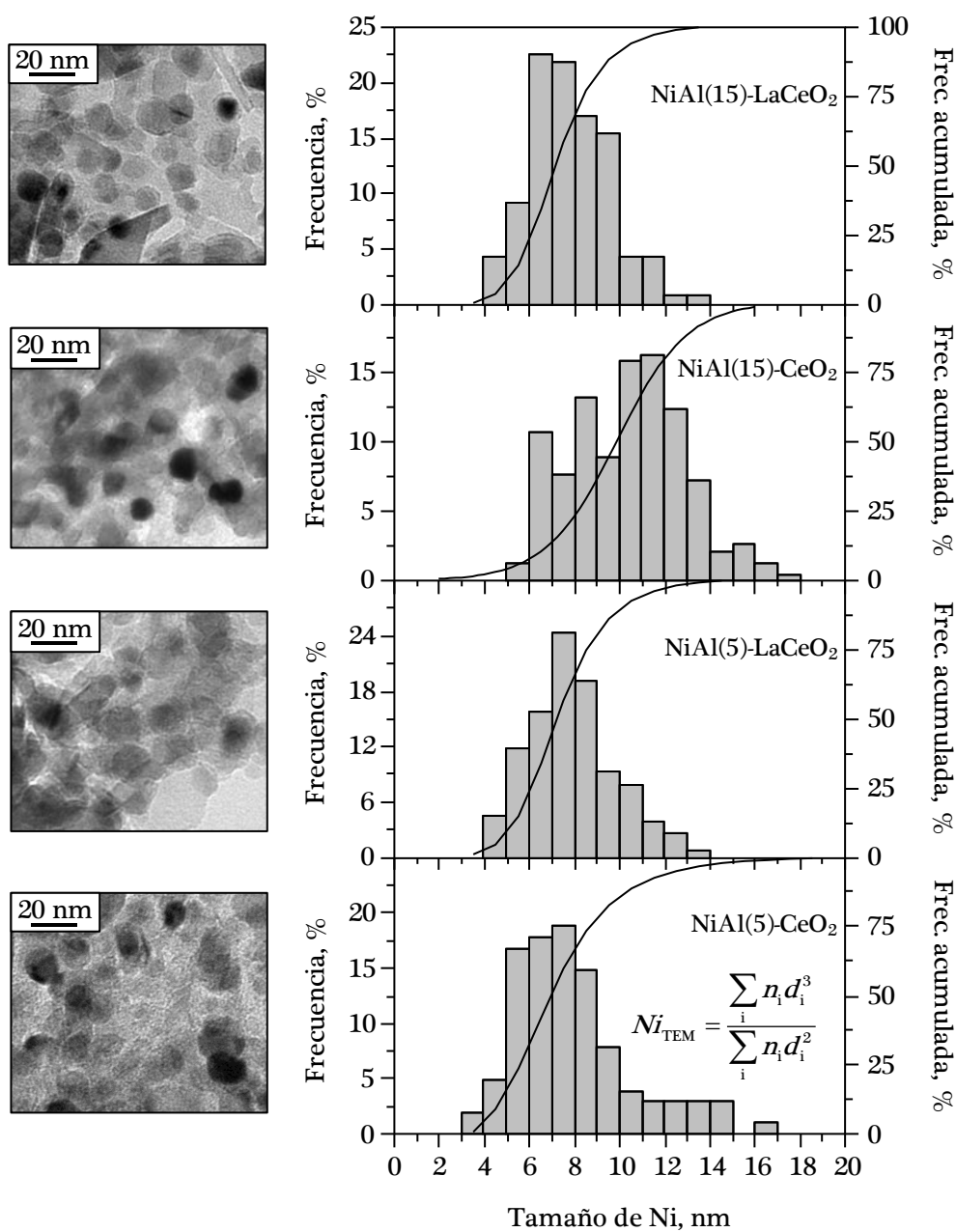


Figura 5.18. Micrografías TEM y distribución de tamaño de partícula de níquel de los catalizadores NiAl(x)-LaCeO<sub>2</sub> y NiAl(x)-CeO<sub>2</sub>.

basicidad encontrado para los dos contenidos metálicos es el mismo que el observado en ausencia de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Este resultado indica que esta propiedad depende inversamente de la cantidad de alúmina que recubre el soporte de cerio, modificado o no con óxido de lantano.

### 5.2.2. Comportamiento catalítico

Analizada la influencia de la incorporación de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sobre las propiedades físico-químicas del sistema catalítico  $\text{NiAl}(x)\text{-CeO}_2$  con 5 y 15% de níquel, se ha examinado el efecto de este promotor sobre su comportamiento en el proceso POM. Con fines comparativos e impulsados por el objetivo de visibilizar una posible minimización de la deposición de coque, los ensayos catalíticos se han llevado a cabo bajo las mismas condiciones severas de operación empleadas en el Apartado 5.1.2, es decir, una alimentación subestequiométrica con relación molar  $\text{O/C}=0,8$  y una velocidad espacial de  $60000 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  durante un periodo de 30 horas a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La Figura 5.19 presenta la dependencia con el tiempo de la conversión de  $\text{CH}_4$  y el rendimiento a  $\text{H}_2$  de las muestras  $\text{NiAl}(x)\text{-LaCeO}_2$  y  $\text{NiAl}(x)\text{-CeO}_2$ . Como primera observación, destaca la elevada estabilidad mostrada por los cuatro catalizadores durante el periodo de operación estudiado, no produciéndose fluctuaciones en ninguno de los índices de reacción. Por esta razón, la Tabla 5.15 incluye los valores promedio de la conversión de  $\text{CH}_4$ , los rendimientos a  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  así como las relaciones molares  $\text{H}_2/\text{CO}$  y  $\text{CO}/\text{CO}_2$  proporcionados por cada catalizador.

La modificación con  $\text{La}_2\text{O}_3$  no supone una mejora de las prestaciones de los catalizadores. Comparando entre las muestras con el mismo contenido metálico, las conversiones alcanzadas por los catalizadores con 15% de níquel ( $X_{\text{CH}_4}=66\%$  sobre  $\text{NiAl}(15)\text{-CeO}_2$  y  $X_{\text{CH}_4}=61\%$  sobre  $\text{NiAl}(15)\text{-LaCeO}_2$ ) son

superiores ( $X_{\text{CH}_4}=58\%$  sobre NiAl(5)-CeO<sub>2</sub> y  $X_{\text{CH}_4}=51\%$  sobre NiAl(15)-LaCeO<sub>2</sub>). De igual modo, los catalizadores NiAl(15)-LaCeO<sub>2</sub> y NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> ofrecen rendimientos a H<sub>2</sub> ( $Y_{\text{H}_2}=0,54-0,59$ ) más elevados que los de los catalizadores con una menor carga metálica ( $Y_{\text{H}_2}=0,40-0,54$ ). La inhibición en la formación de CO<sub>2</sub> también parece ser función del contenido de metálico, con relaciones molares CO/CO<sub>2</sub> en el intervalo 6,9-7,7 para los catalizadores con 15% de níquel frente a 2,7-5,7 para las muestras con 5% de níquel.

En definitiva, estos resultados ponen de manifiesto que la actividad de las muestras está fundamentalmente gobernada por su superficie metálica, ya que los catalizadores con contenidos de níquel comparables (4,9-5% y 12,8-

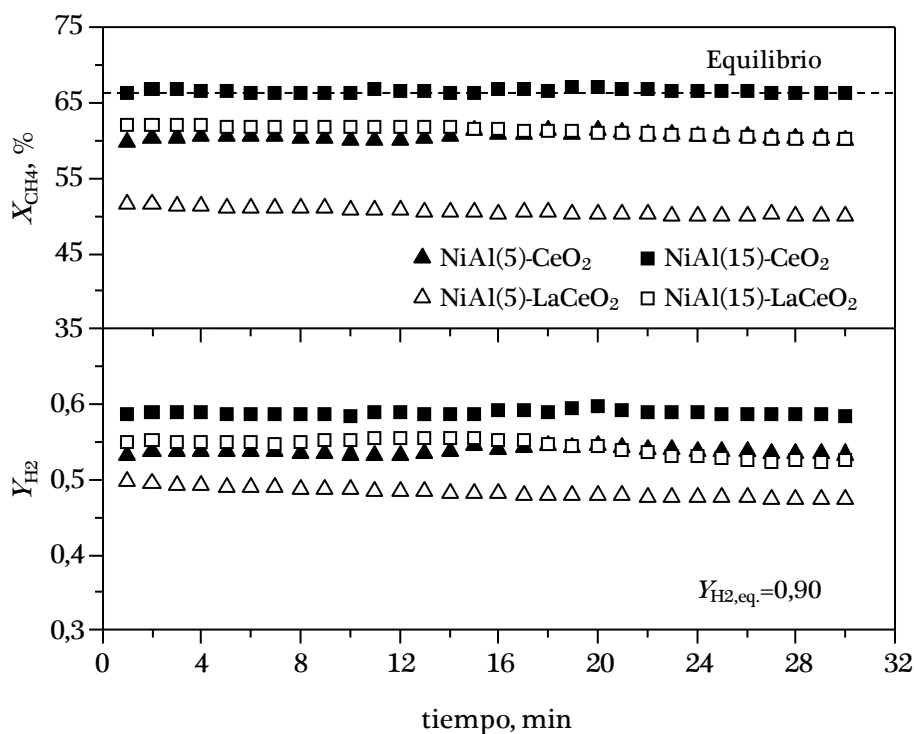


Figura 5.19. Evolución con el tiempo de reacción de la conversión de CH<sub>4</sub> y el rendimiento a H<sub>2</sub> sobre los catalizadores NiAl(x)-LaCeO<sub>2</sub> y NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> (O/C=0,8; 60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 700 °C; 30 h).

Tabla 5.15. Conversión de CH<sub>4</sub> y distribución de productos sobre los catalizadores NiAl(x)-LaCeO<sub>2</sub> y NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> (O/C=0,8; 60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 700 °C; 30 h).

Catalizador	X <sub>CH<sub>4</sub></sub> , %	Y <sub>H<sub>2</sub></sub>	Y <sub>CO</sub>	Y <sub>CO<sub>2</sub></sub>	H <sub>2</sub> /CO	CO/CO <sub>2</sub>
NiAl(5)-LaCeO <sub>2</sub>	51	0,40	0,37	0,14	2,2	2,7
NiAl(5)-CeO <sub>2</sub>	58	0,52	0,50	0,09	2,1	5,7
NiAl(15)-LaCeO <sub>2</sub>	61	0,54	0,54	0,07	2,0	7,7
NiAl(15)-CeO <sub>2</sub>	66	0,59	0,59	0,08	2,0	6,9
Equilibrio	66	0,90	0,61	0,05	2,9	12,9

15,0%), y superficies metálicas equivalentes (3 y 7-11 m<sup>2</sup><sub>Ni</sub> g<sup>-1</sup>) presentan también un comportamiento catalítico similar, si bien es cierto que la presencia de óxido de lantano penaliza ligeramente la actividad. Esta conclusión es razonable teniendo en cuenta que la caracterización de las muestras NiAl(x)-LaCeO<sub>2</sub> no ha mostrado variaciones apreciables en el área superficial ni el tamaño de partícula metálica con respecto a las muestras libres de lantano.

Por el contrario, el estudio de las muestras usadas en reacción revela claramente diferencias importantes entre los catalizadores modificados con La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y los catalizadores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> de partida. Estas divergencias están relacionadas con la formación de coque, caracterizada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y análisis termogravimétrico (TGA-MS). Los resultados proporcionados por estas técnicas están englobados en las Figuras 5.20 y 5.21 y en la Tabla 5.16.

La morfología, principalmente filamentosa tipo bambú (Figura 5.20), y la naturaleza, mayoritariamente gráfica con temperaturas de combustión en torno a 600 °C (Figura 5.21), son comunes para los residuos carbonosos depositados sobre todas las muestras. Sin embargo, es evidente que la presencia de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> implica una disminución importante en la cantidad de depósitos

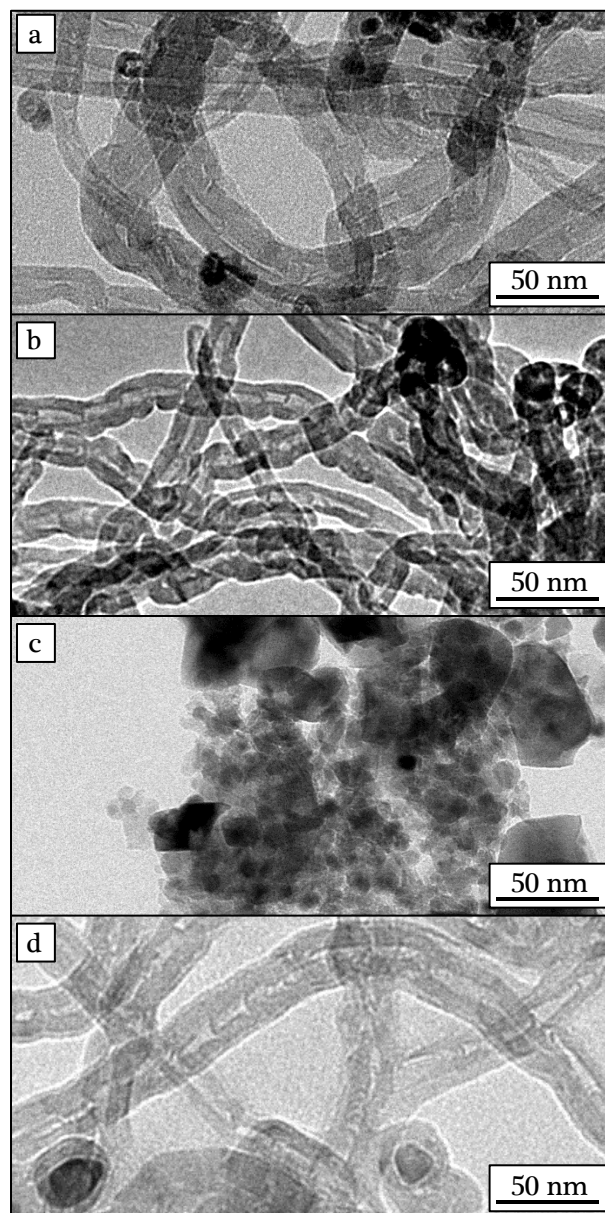


Figura 5.20. Micrografías TEM de los catalizadores a) NiAl(15)-LaCeO<sub>2</sub>, b) NiAl(15)-CeO<sub>2</sub>, c) NiAl(5)-LaCeO<sub>2</sub> y d) NiAl(5)-CeO<sub>2</sub> usados (O/C=0,8; 60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 700 °C; 30 h).

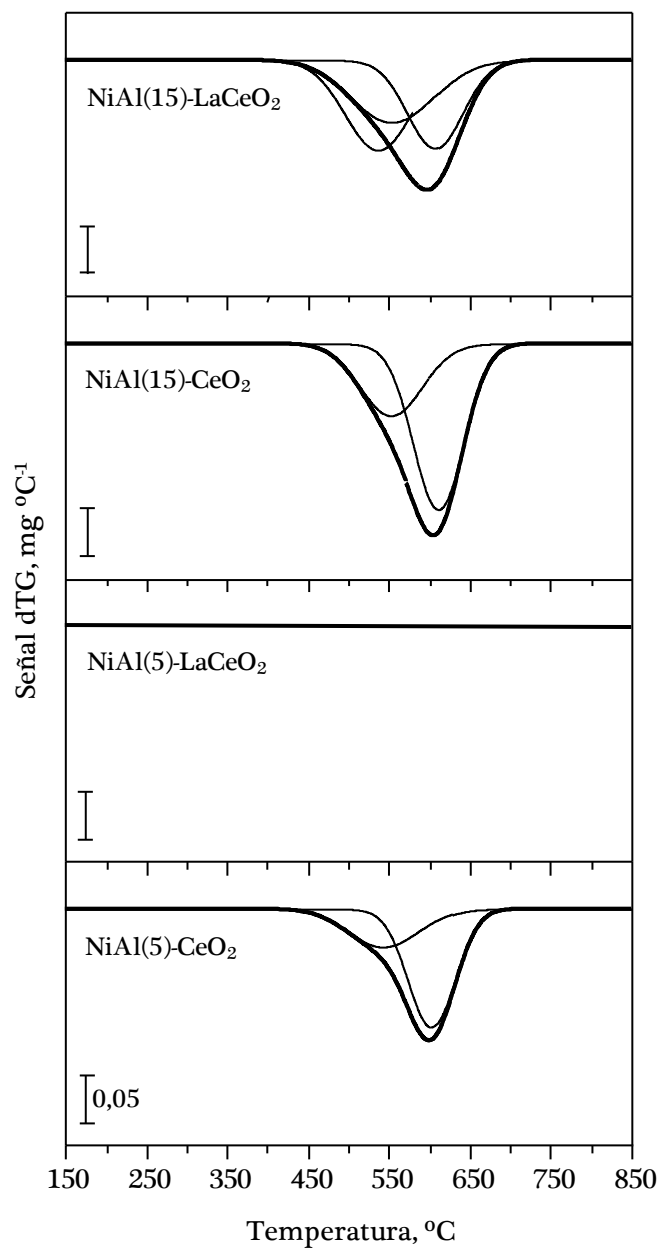


Figura 5.21. Curvas derivadas de la pérdida de masa con la temperatura de los catalizadores NiAl(x)-LaCeO<sub>2</sub> y NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> usados (O/C=0,8; 60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 700 °C; 30 h).

OPTIMIZACIÓN DEL CATALIZADOR  
DE NÍQUEL SOPORTADO SOBRE CERIA

Tabla 5.16. Propiedades de los catalizadores NiAl(x)-LaCeO<sub>2</sub> y NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> usados (O/C=0,8; 60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 700 °C; 30 h).

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ , m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$N_{\text{XRD}}$ , nm	Formación de coque	
			$M$ , %	$S$ , μmol C mol CH <sub>4,r</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>
NiAl(5)-LaCeO <sub>2</sub>	21 (22)	n.d. (n.d.)	0	0
NiAl(5)-CeO <sub>2</sub>	49 (23)	24 (n.d.)	30	26
NiAl(15)-LaCeO <sub>2</sub>	61 (43)	18 (7)	32	28
NiAl(15)-CeO <sub>2</sub>	59 (48)	16 (n.d.)	49	51

Los valores entre paréntesis corresponden a los catalizadores frescos.  
n.d.: no determinable.

carbonosos. Especialmente llaman la atención los resultados del catalizador NiAl(5)-LaCeO<sub>2</sub>, ya que su termograma completamente plano refleja que no se produce coque sobre esta muestra, mientras que para el sistema homólogo sin lantana se detecta un contenido muy elevado (30%). Igualmente, para los catalizadores con 15% de níquel, la adición del promotor da lugar a una reducción significativa en la deposición de residuos, de 49 a 32% (Tabla 5.16). Estos interesantes datos cobran una mayor relevancia cuando las cantidades totales de coque se expresan en términos de selectividad. Así, para el catalizador con bajo contenido metálico el efecto beneficioso de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se traduce en una caída de 26 a 0 μmol C mol CH<sub>4,r</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> y en la muestra con mayor carga de níquel esta mejora conlleva un descenso desde 51 hasta 28 μmol C mol CH<sub>4,r</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Nótese que la formación de coque viene acompañada por un incremento del área superficial de todas las muestras usadas y que, esperadamente, la superficie específica del catalizador NiAl(5)-LaCeO<sub>2</sub> permanece inalterada (Tabla 5.16).

El papel clave de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atenuando el grado de coquización de las muestras NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> de partida se atribuye no solo a que el número total de centros básicos se ve aumentado sino también a que estos nuevos centros son de mayor fortaleza con respecto a los existentes intrínsecamente en la ceria

[274,275]. Esto supone una fuerte interacción del  $\text{CO}_2$  con el catalizador, y por tanto, una promoción de la reacción de gasificación a través de especies  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  [243,248,249]. Por consiguiente, los catalizadores sin óxido de lantano, aunque presentan una mayor movilidad de especies de oxígeno asociadas al soporte, son comparativamente menos eficaces para rebajar la cantidad de coque formado, puesto que presentan una menor afinidad por el  $\text{CO}_2$ .

En resumen, tras la evaluación de la actividad en condiciones severas de oxidación parcial de metano y la posterior caracterización de los catalizadores  $\text{NiAl}(x)\text{-(La)CeO}_2$ , se desprende que el empleo de óxido de lantano como promotor da lugar a sistemas catalíticos atractivos. Tanto en el caso de cargas metálicas bajas (5% de níquel) como de contenidos más elevados (15% de níquel), los catalizadores modificados alcanzan prestaciones comparables en la conversión a gas de síntesis pero con la ventaja de que su mayor basicidad resulta en una menor deposición de coque. Así, el sistema  $\text{NiAl}(5)\text{-LaCeO}_2$  representa un catalizador adecuado para el proceso POM en condiciones severas de operación, dado que ofrece un rendimiento no muy diferente al alcanzado por el catalizador  $\text{NiAl}(15)\text{-LaCeO}_2$  y además inhibe completamente la deposición de coque, abriendo de esta manera la posibilidad de incrementar de forma sustancial el periodo de operación del catalizador.

### 5.3. VISIÓN GLOBAL Y CONCLUSIONES

Este capítulo ha abordado la optimización de las prestaciones del sistema catalítico derivado del aluminato de níquel soportado sobre óxido de cerio en el proceso POM. Validada la superioridad de este tipo de catalizadores sobre composiciones alternativas que emplean  $\text{NiO}$  como fase precursora metálica y/u óxidos mixtos de cerio-circonio como soporte, el interés se ha focalizado en evaluar la influencia del contenido de níquel (5-20% en peso) y la incorporación



de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (5% en peso) como promotor bajo distintas condiciones de operación. El objetivo final ha sido la definición de las formulaciones catalíticas más idóneas, que conjuguen un elevado rendimiento a  $\text{H}_2$  con la mínima carga metálica y una adecuada estabilidad con el tiempo de operación en un amplio abanico de condiciones, limitando en la mayor extensión posible los fenómenos de desactivación más habituales del proceso.

La incorporación por precipitación de cantidades crecientes de aluminato de níquel sobre ceria proporciona precursores catalíticos mesoporosos con un área superficial notable que depende de la cantidad de espinela. La existencia de NiO como fase segregada es imperceptible para todas las muestras, confirmándose tanto a nivel másico como superficial la deposición efectiva de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . La etapa de activación de estos precursores mediante reducción a alta temperatura ocasiona, por una parte, la transformación completa de la espinela precipitada en níquel metálico y alúmina y, por otra parte, la reducción parcial de la ceria a  $\text{CeAlO}_3$ , que implica la participación de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  generada *in situ* y fija irreversiblemente una fracción de cationes  $\text{Ce}^{4+}$ . Como consecuencia, se aprecia una mayor movilidad de especies de oxígeno asociadas al soporte de ceria sobre los catalizadores con menor contenido de níquel (0,97 mmol  $\text{H}_2$   $\text{g}^{-1}$  sobre NiAl(5)- $\text{CeO}_2$  frente a 0,22 mmol  $\text{H}_2$   $\text{g}^{-1}$  sobre NiAl(20)- $\text{CeO}_2$ ), debido a una concentración superior de ceria y una menor formación relativa de aluminato de cerio.

Por otro lado, aunque no se detectan diferencias apreciables en el tamaño de partícula metálica (9-12 nm) de los cuatro catalizadores soportados, la superficie metálica aumenta de una forma lineal con el contenido de níquel, con valores de 3, 5, 7 y 10  $\text{m}^2_{\text{Ni}} \text{g}^{-1}$  para las muestras NiAl(5)- $\text{CeO}_2$ , NiAl(10)- $\text{CeO}_2$ , NiAl(15)- $\text{CeO}_2$  y NiAl(20)- $\text{CeO}_2$ , respectivamente. Finalmente, debe indicarse que la basicidad de las muestras desciende paulatinamente con la

carga metálica, de forma coherente con la mayor concentración de óxido de cerio.

El comportamiento de los catalizadores NiAl(x)-CeO<sub>2</sub> en la oxidación parcial de metano, investigada bajo condiciones de operación no proclives a la deposición de coque, está controlado esencialmente por su superficie metálica. Tanto la conversión de metano como el rendimiento a H<sub>2</sub> alcanzan niveles elevados para una superficie de 7 m<sup>2</sup><sub>Ni</sub> g<sup>-1</sup> correspondiente a la muestra NiAl(15)-CeO<sub>2</sub>, no encontrándose una mejora significativa sobre el catalizador NiAl(20)-CeO<sub>2</sub> a pesar de su superior área metálica (10 m<sup>2</sup><sub>Ni</sub> g<sup>-1</sup>). En este contexto de nula formación de residuos carbonosos, el papel jugado por el soporte reducible, y plasmado en su movilidad de especies de oxígeno, es irrelevante. Debe añadirse que la estabilidad térmica y química de los centros metálicos es considerable dada la ausencia de sinterización y formación de NiO inactivo.

Sin embargo, un endurecimiento de las variables de reacción, reduciendo la cantidad de oxígeno en la alimentación y aumentando el flujo molar de metano a procesar, modifica apreciablemente el funcionamiento de las muestras. Si bien el rendimiento de los catalizadores NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> y NiAl(20)-CeO<sub>2</sub> continúa siendo comparable, bajo estas nuevas condiciones de operación la muestra NiAl(5)-CeO<sub>2</sub> emerge inesperadamente como un catalizador de gran interés. Su notable resistencia a la deposición de coque, atribuible a su superior movilidad de especies de oxígeno pero fundamentalmente a su mayor carácter básico, permite obtener niveles considerables de producción de H<sub>2</sub> a pesar de su menor superficie metálica. En otras palabras, el efecto combinado de estas propiedades físico-químicas del catalizador NiAl(5)-CeO<sub>2</sub> resulta altamente beneficioso, más teniendo en cuenta su inferior contenido de níquel en comparación con la muestra NiAl(15)-CeO<sub>2</sub>.

La modificación de las formulaciones catalíticas NiAl(5)-CeO<sub>2</sub> y NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> con La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5% en peso sobre el soporte de ceria) ha sido la vía de optimización seleccionada para aumentar en mayor extensión las prestaciones de estas dos muestras bajo condiciones de operación severas. Estos nuevos catalizadores presentan, desde el punto de vista físico-químico, una menor movilidad de especies de oxígeno y una mayor población y fortaleza de centros básicos con respecto a sus homólogos sin óxido de lantano. Por el contrario, en lo que se refiere a la influencia de la incorporación de este promotor sobre el tamaño de partícula de níquel y la superficie metálica, no se producen variaciones notables.

La impregnación de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre el soporte de ceria penaliza ligeramente el comportamiento catalítico. No obstante, las diferencias con respecto a sus muestras homólogas no modificadas son similares para ambos contenidos de níquel, poniendo nuevamente de relieve el buen funcionamiento del catalizador con un bajo contenido de níquel e inferior superficie metálica (NiAl(5)-LaCeO<sub>2</sub>). Destaca de forma notoria la supresión de la formación de coque sobre este catalizador, concluyéndose que esta formulación catalítica balancea adecuadamente una actividad moderada en la conversión de metano a H<sub>2</sub>, CO (y CO<sub>2</sub>) y una baja selectividad hacia la formación de coque. Esta deposición se inhibe completamente gracias a la promoción de su gasificación activada por el mayor número de centros básicos asociados a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este sistema catalítico innovador, por tanto, presenta un elevado potencial para llevar a cabo el proceso POM en condiciones subestequiométricas durante prolongados tiempos de operación (> 30 horas), eludiendo los posibles inconvenientes derivados de la deposición de residuos carbonosos como el aumento de la pérdida de carga y/o la obstrucción del reactor catalítico.



## **Capítulo 6**

### **CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES DE NÍQUEL DERIVADOS DE ESPINELAS SUBESTEQUIOMÉTRICAS**

---



## 6. CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES DE NÍQUEL DERIVADOS DE ESPINELAS SUBESTEQUIOMÉTRICAS

El exhaustivo estudio desarrollado hasta el momento sobre el diseño de nuevos catalizadores de níquel, sintetizados a partir de aluminato de níquel como precursor y soportados sobre óxidos de cerio modificados, ha ofrecido como resultado formulaciones catalíticas atractivas para la oxidación parcial de metano llevada a cabo bajo distintas condiciones de operación. Queda probado, por una parte, que la introducción del promotor  $\text{La}_2\text{O}_3$  constituye una estrategia eficaz para minimizar la cantidad de depósitos carbonosos cuando se opera en condiciones severas de reacción. Por otra parte, los catalizadores con un bajo contenido de níquel (5% en peso) constituyen un sistema de interés ya que, si bien muestran una actividad en la conversión de metano a gas de síntesis ligeramente menor que sus homólogos con una carga metálica superior, también son notablemente menos selectivos hacia la formación de coque.

El principal inconveniente que puede posiblemente encontrarse para la aplicación industrial de este tipo de catalizadores radica en una cierta complejidad de preparación, dado que requiere, en primer lugar, la disponibilidad del soporte reducible, su posterior modificación con óxido de lantano y finalmente la etapa de incorporación de la espinela. A esto debe sumarse el coste intrínseco de los óxidos reducibles y el promotor, factor que en última instancia puede provocar serias reticencias hacia la implementación real de los catalizadores diseñados. Ante este contexto, en el Capítulo 6 se propone una alternativa para la búsqueda de catalizadores de níquel novedosos y eficaces, con una metodología de síntesis más sencilla y menor coste asociado,

pero manteniendo como eje director de diseño el empleo de fases precursoras basadas en la espinela de níquel.

Tomando como referencia los resultados prometedores mostrados por el catalizador  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  preparado por reducción a alta temperatura de la espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  másica, el nuevo planteamiento que se abordará en este capítulo está focalizado en la investigación de catalizadores derivados de muestras másicas con una relación molar  $\text{Ni}/\text{Al}$  inferior a la proporción estequiométrica (0,50). La existencia de estudios pormenorizados de este tipo de materiales aplicados en procesos para la obtención de hidrógeno es ciertamente escasa [160,276,277], pero potencialmente ofrece una nueva estrategia de diseño de catalizadores de níquel con una preparación y formulación simples y de bajo coste.

De este modo, el presente capítulo se centra en la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de espinelas de aluminato de níquel subestequiométricas ( $\text{Ni}/\text{Al} < 0,50$ ) preparadas por precipitación. La labor investigadora se ha estructurado en dos apartados diferenciados. El primero de ellos está dirigido a la caracterización en profundidad de un conjunto amplio de muestras con composiciones en el rango de  $\text{Ni}/\text{Al}=0,12-0,50$  (equivalente a un intervalo de concentración en peso de níquel comprendido entre 12-33%), tanto en estado calcinado como reducido. La segunda parte analiza la viabilidad de estas muestras reducidas a alta temperatura como catalizadores adecuados para el proceso POM llevado a cabo en diferentes condiciones de reacción, y posteriormente compara su comportamiento con el mostrado por los catalizadores de níquel soportados sobre óxidos de cerio modificados.



## 6.1. PREPARACIÓN DE LAS ESPINELAS SUBESTEQUIOMÉTRICAS

Las espinelas subestequiométricas se han sintetizado por el método de precipitación, variando la concentración de las disoluciones acuosas de acetato de níquel y nitrato de aluminio en función de la relación molar Ni/Al (< 0,50) deseada. La Figura 6.1 recoge de manera esquemática la ruta de síntesis seguida para la obtención de las espinelas con un contenido metálico de 12, 15, 18, 21, 24, 28 y 33%, y equivalente a una relación molar Ni/Al de 0,12, 0,16, 0,20, 0,25, 0,30, 0,37 y 0,50, respectivamente.

La preparación se ha llevado a cabo a temperatura ambiente y como agente precipitante se ha empleado hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$  0,6 M), que ha sido añadido gota a gota hasta alcanzar un valor de pH igual a 8. A continuación, tras una etapa de envejecimiento de 30 minutos, el precipitado se ha filtrado y lavado con agua caliente (90 °C). Los precursores sintetizados se han denominado NiAl(x), siendo x el contenido de níquel en peso determinado analíticamente para cada muestra. A efectos comparativos también se ha obtenido una muestra de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  por precipitación siguiendo la misma ruta de síntesis.

Las muestras se han secado a 110 °C en una estufa durante 14 horas y se han calcinado en atmósfera de aire a 850 °C durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ . Posteriormente, los precursores resultantes han sido empastillados, molidos y tamizados hasta un tamaño granular de 0,3-0,5 mm. Finalmente, para la obtención del catalizador las espinelas han sido sometidas a una etapa de reducción a 850 °C durante 2 horas con una corriente de 5% $\text{H}_2/\text{N}_2$ .

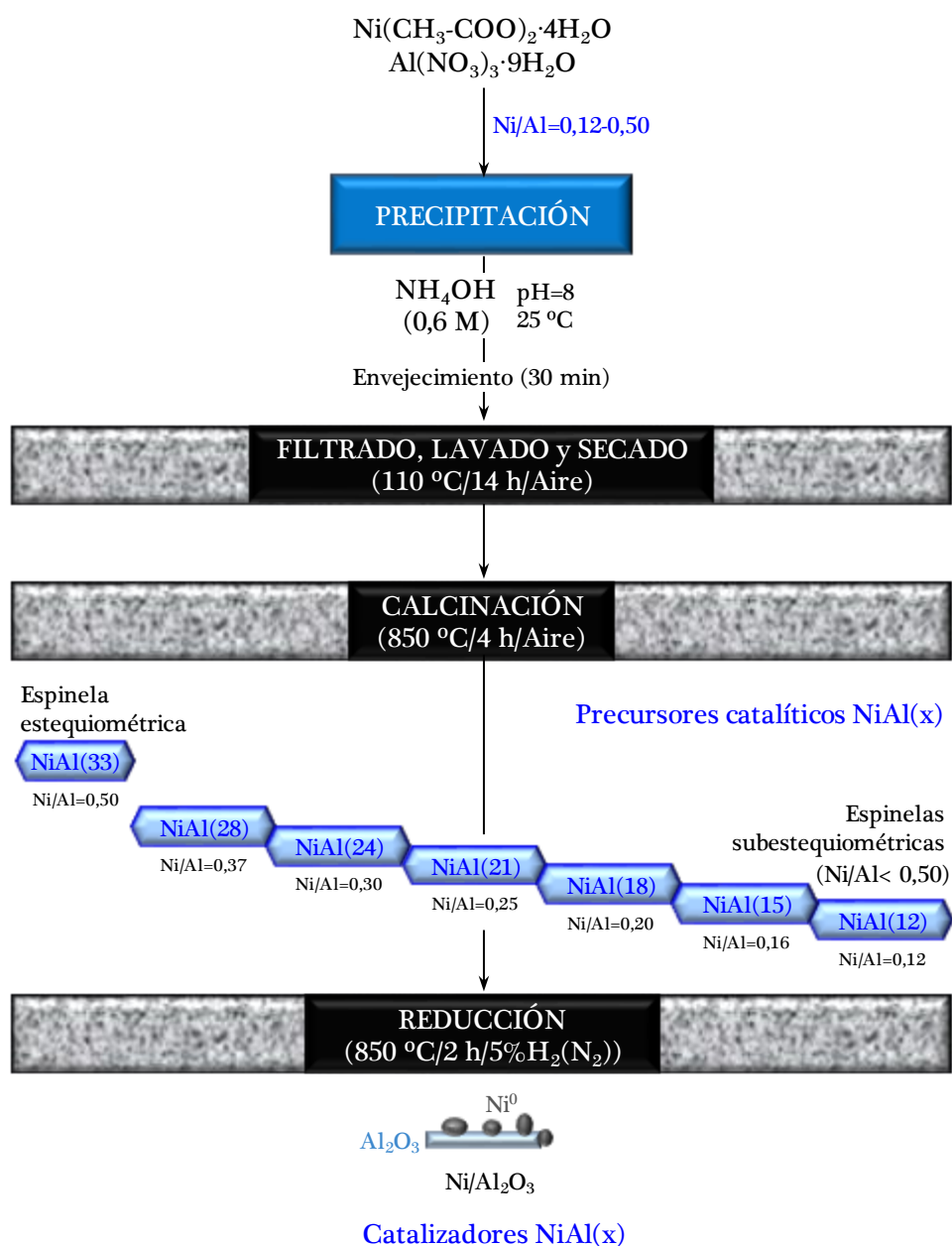


Figura 6.1. Diagrama descriptivo del método de síntesis de los catalizadores NiAl(x).

## 6.2. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LAS ESPINELAS SUBESTEQUIOMÉTRICAS CALCINADAS

Este apartado se ha centrado en el análisis exhaustivo de las propiedades estructurales, texturales y superficiales de las muestras NiAl(x) en estado calcinado. Para ello, se ha empleado una amplia variedad de técnicas analíticas: espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman, adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-vis-NIR DRS), reducción a temperatura programada con hidrógeno (H<sub>2</sub>-TPR) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La composición química de las muestras, expresada tanto en concentración de níquel como de óxido de níquel y alúmina, se ha determinado por WDXRF (Tabla 6.1). Junto con la muestra estequiométrica NiAl(33), se han obtenido seis precursores máxicos con contenidos de níquel entre 12 y 28% en peso. La relación molar Ni/Al determinada a partir de la composición elemental refleja que se trata de muestras con formulación subestequiométrica, ya que en todos los casos la relación molar Ni/Al es inferior a 0,50.

Tabla 6.1. Composición química los precursores catalíticos NiAl(x).

Precursor	C <sub>Ni</sub> , %	NiO, %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Ni/Al
NiAl(33)	33,1	42,2	57,8	0,50
NiAl(28)	27,7	35,3	64,7	0,37
NiAl(24)	24,1	30,7	69,3	0,30
NiAl(21)	21,0	26,7	73,3	0,25
NiAl(18)	18,0	23,0	77,0	0,20
NiAl(15)	14,8	18,9	81,1	0,16
NiAl(12)	12,0	15,2	84,8	0,12

Las propiedades estructurales de las espinelas subestequiométricas se han investigado mediante difracción de rayos X (XRD). Los difractogramas correspondientes están incluidos en la Figura 6.2. Con fines comparativos se ha incorporado el difractograma de la muestra de alúmina sintetizada,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Como se ha indicado en el Capítulo 3, los principales picos de difracción de la espinela estequiométrica NiAl(33) coinciden con las señales características de la estructura de aluminato de níquel cúbica centrada en las caras (FCC, grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ ) recogidos en la ficha JCPDS 78-1601. Así, las señales en  $2\theta=19,2^\circ$ ,  $31,5^\circ$ ,  $37,1^\circ$ ,  $45,1^\circ$ ,  $59,9^\circ$ ,  $65,7^\circ$ ,  $78,5^\circ$  y  $83,2^\circ$  corresponden a los planos de difracción (111), (220), (311), (400), (511), (440), (622) y (444), respectivamente. Para calcular los parámetros de red del conjunto de espinelas sintetizadas, sus difractogramas han sido procesados utilizando un refinamiento del perfil global sin modelo estructural proporcionado por el software informático *FullProf*. La longitud de la celda unitaria ( $a_0$ ) determinada para la muestra NiAl(33) es  $8,050 \text{ \AA}$ , que es comparable al valor de  $8,046 \text{ \AA}$  establecido por Salhi y cols. [160] para una espinela estequiométrica sintetizada por el método sol-gel y calcinada a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Los patrones de difracción de todas las muestras subestequiométricas revelan la formación de una estructura tipo espinela como única fase de níquel. De hecho, la ausencia de señales de difracción ajenas a dicha estructura, tales como las reflexiones características de NiO en  $2\theta=43,3^\circ$  y  $62,9^\circ$  (JCPDS 78-0643), evidencian la generación de disoluciones sólidas entre el exceso de alúmina y la espinela de níquel, independientemente de la relación molar Ni/Al de la muestra. Este hallazgo es consistente con los resultados de Yoo y cols. [278], quienes también observaron la formación de una disolución sólida homogénea en espinelas de aluminato de magnesio con exceso de alúmina (sin formación de MgO segregado) y relaciones molares Mg/Al entre 0,05 y 0,50.

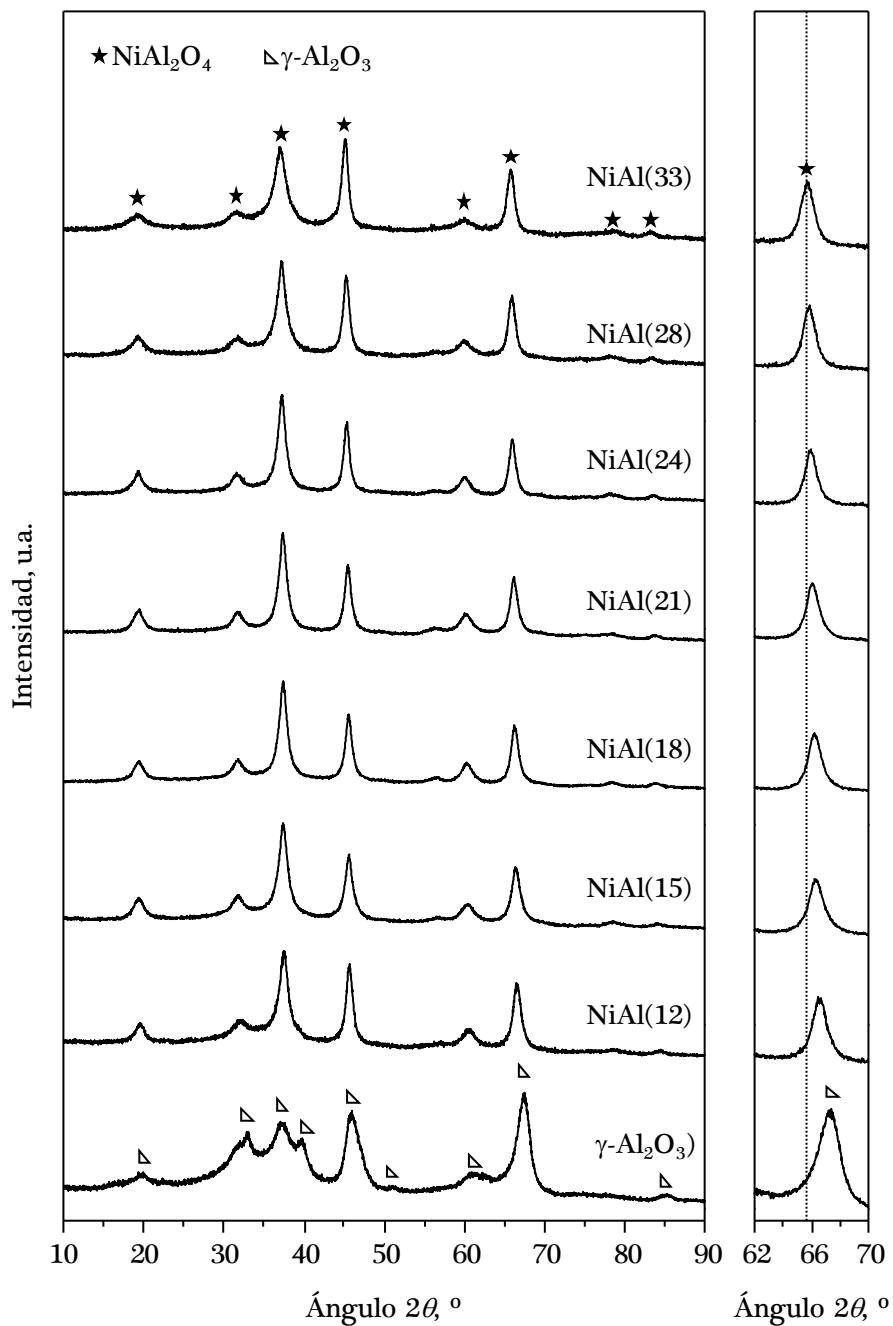


Figura 6.2. Difractogramas de los precursores catalíticos NiAl(x).

Por otro lado, a medida que aumenta la proporción de alúmina en la muestra, es decir, cuando la relación Ni/Al se desvía en mayor extensión de la relación estequiométrica, la posición de los picos de la espinela se desplaza gradualmente hacia valores de  $2\theta$  más altos [279]. En la Figura 6.2 se resalta, a modo de ejemplo, la evolución de la señal en  $2\theta=65,7^\circ$ , cuya posición varía progresivamente desde  $2\theta=65,7^\circ$  para la muestra estequiométrica hasta  $2\theta=66,6^\circ$  para la espinela con mayor déficit de níquel. Como consecuencia, la longitud de la celda unitaria decrece casi linealmente desde 8,050 Å de la espinela estequiométrica NiAl(33) hasta 7,956 Å para el precursor NiAl(12), valor que a su vez se aproxima a la constante de red de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sintetizada como referencia (7,891 Å) (Figura 6.3 y Tabla 6.2). De manera análoga, Otero y cols. [280] encontraron un descenso equivalente en el parámetro de red de una espinela subestequiométrica con Ni/Al=0,13. Esta contracción se asocia a que el

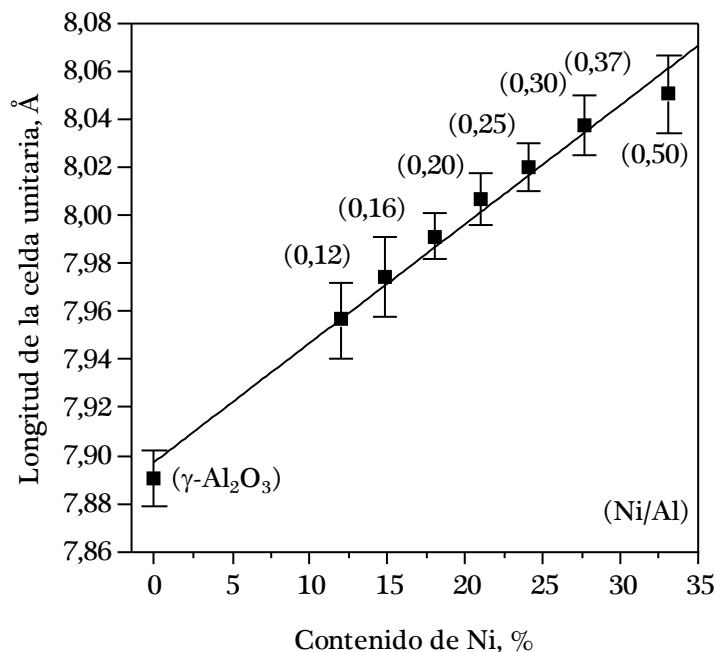


Figura 6.3. Evolución del parámetro de red en función de la composición de los precursores catalíticos NiAl(x).

radio iónico del catión  $\text{Al}^{3+}$  (54 pm) es más pequeño que el del catión  $\text{Ni}^{2+}$  (69 pm). Además, esta reducción en el tamaño de la celda unitaria podría estar promovida por la formación de vacantes de oxígeno inducidas por mecanismos de compensación de cargas [281].

Junto con el desplazamiento en los ángulos de difracción, en las espinelas subestequiométricas se observan también diferencias considerables en la intensidad relativa de los picos con respecto a la relación de intensidades de las señales en la espinela de referencia  $\text{NiAl}(33)$ . Esto sugiere cambios sustanciales en la distribución de cationes en la estructura de la espinela  $\text{NiAl}(x)$  dependiendo de su composición. En este sentido, está ampliamente aceptado que las señales de difracción en  $2\theta=31,5^\circ$  relativas al plano (220) están vinculadas a los cationes coordinados tetraédricamente mientras que las reflexiones correspondientes al plano (311) ( $2\theta=31,1^\circ$ ) son atribuidas a los cationes coordinados en huecos octaédricos [101,282-284]. Por consiguiente, la relación entre la intensidad de estas dos señales ( $I_{311}/I_{220}$ ) puede considerarse como un índice útil para comparar la distribución relativa de los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  en posiciones tetraédricas y octaédricas en función del contenido de níquel. Como referencia para este índice de distribución catiónica se ha tomado el valor de la espinela estequiométrica.

De este modo, en la Figura 6.4 se muestra la evolución de la relación de intensidades  $I_{311}/I_{220}$  normalizada con respecto a la relación de la muestra  $\text{NiAl}(33)$ , en función del contenido de níquel de los precursores  $\text{NiAl}(x)$ . La tendencia representada refleja la ocupación preferencial de sitios octaédricos en las muestras  $\text{NiAl}(18)$ ,  $\text{NiAl}(21)$  y  $\text{NiAl}(24)$ . Para contenidos metálicos inferiores al 18% y superiores al 24%, este balance favorecido hacia una coordinación octaédrica es menos evidente, ya que existe una distribución de cationes más equilibrada entre las dos coordinaciones.

Las características estructurales de las espinelas NiAl(x) han sido analizadas de forma complementaria mediante espectroscopía Raman (Figura 6.5). Sobre la muestra estequiométrica NiAl(33) se detectan varias señales en números de onda de 319, 367, 593, 686 y 766  $\text{cm}^{-1}$ . Así, la banda intensa centrada en 367  $\text{cm}^{-1}$  y el hombro que ésta presenta en 319  $\text{cm}^{-1}$  se asignan al modo  $E_g$  y al modo de baja frecuencia  $T_{2g}$ , respectivamente. Por otro lado, las bandas observadas en la región de frecuencia intermedia/alta están relacionadas con otra contribución del modo  $T_{2g}$  (593  $\text{cm}^{-1}$ ) y con varias componentes propias del modo  $A_{1g}$  (686 y 766  $\text{cm}^{-1}$ ) [285]. Por tanto, la espinela NiAl(33) tiene el espectro de una muestra  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , de naturaleza policristalina, con una distribución de cationes prácticamente inversa, esto es, caracterizada por una ocupación aleatoria de los cationes  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  en huecos octaédricos y una ocupación preferencial de los sitios tetraédricos por átomos  $\text{Al}^{3+}$ .

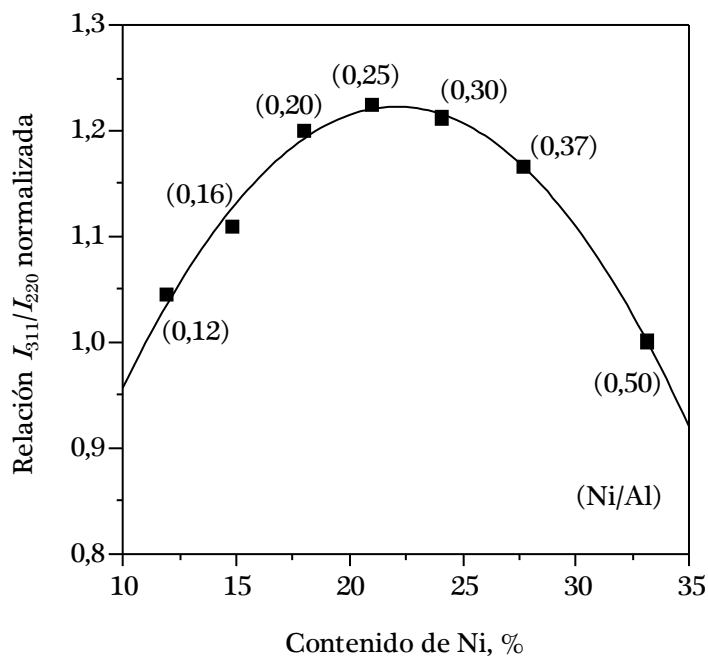


Figura 6.4. Evolución de la relación de intensidades  $I_{311}/I_{220}$  normalizada en función de la composición de los precursores catalíticos NiAl(x).



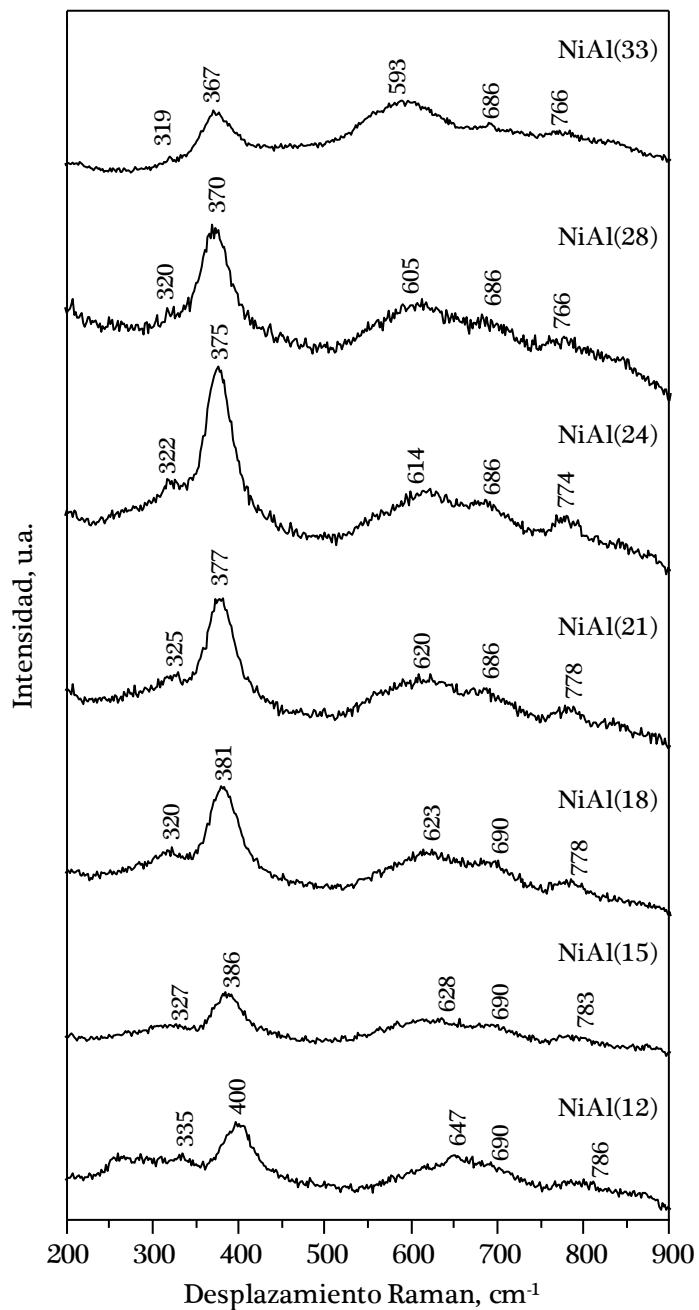


Figura 6.5. Espectros Raman de los precursores catalíticos NiAl(x).

Por su parte, las muestras subestequiométricas presentan espectros Raman muy similares al espectro del precursor NiAl(33). Sin embargo, resulta evidente que a medida que disminuye la carga de níquel, las posiciones de las bandas experimentan un desplazamiento hacia números de onda más elevados. Por ejemplo, la posición de la banda  $E_g$  se desplaza paulatinamente desde  $367\text{ cm}^{-1}$  para la espinela NiAl(33) hasta  $400\text{ cm}^{-1}$  para la muestra con el menor contenido de níquel (NiAl(12)). Como se ha explicado con anterioridad, debido al menor radio iónico del catión  $\text{Al}^{3+}$  comparado con el de  $\text{Ni}^{2+}$ , el déficit de níquel da lugar a un parámetro de red más pequeño en la espinela. Este hecho, junto con la presencia de algunas vacantes de cationes, se traduce en una mayor frecuencia vibracional en los espectros Raman a medida que se reduce la relación molar Ni/Al. Por otro lado, en consonancia con los resultados de difracción de rayos X, el análisis por espectroscopía Raman también corrobora la ausencia de óxido de níquel (NiO) segregado dado que no se detecta la banda característica de dicha fase en  $500\text{ cm}^{-1}$  [286].

Las propiedades texturales de los precursores NiAl(x) se han determinado mediante adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a baja temperatura. Las curvas isotermas se representan en la Figura 6.6. Se comprueba que, independientemente del contenido de níquel, las espinelas subestequiométricas conservan la naturaleza mesoporosa de la espinela estequiométrica, tal y como sugiere la correspondencia de sus isotermas al tipo IV de acuerdo con la clasificación IUPAC. Por otra parte, también se aprecia en todas las muestras un ciclo de histéresis tipo H1, que indica el mantenimiento de una distribución de poros cilíndricos uniformes [111].

El área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ), volumen de poros ( $V_p$ ) y tamaño medio de poro ( $d_p$ ) se incluyen en la Tabla 6.2. Tomando como referencia la espinela NiAl(33), la superficie específica de los precursores subestequiométricos es superior, con

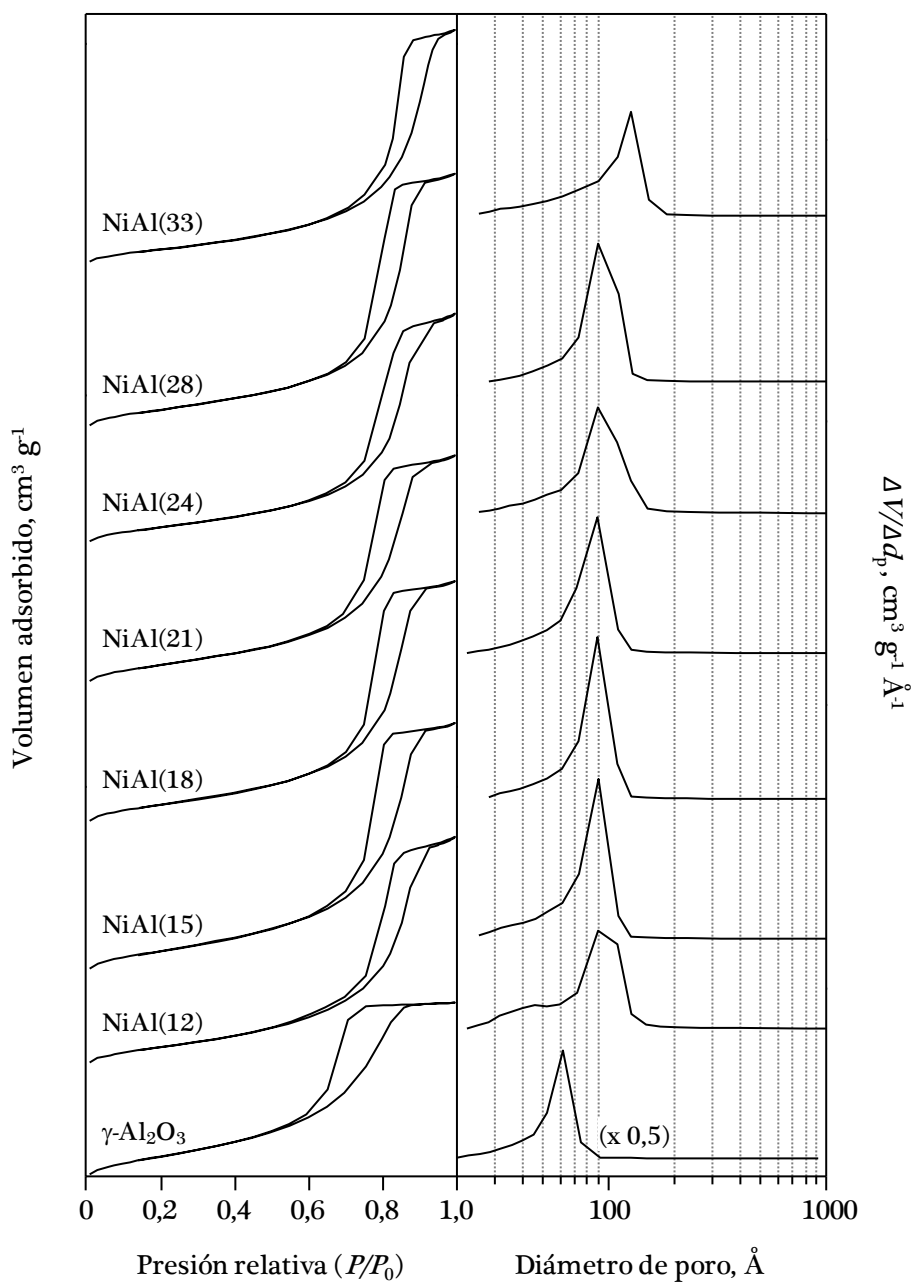


Figura 6.6. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y distribución de tamaño de poro de los precursores catalíticos NiAl(x).

Tabla 6.2. Longitud de la celda unitaria y propiedades texturales de los precursores catalíticos NiAl(x).

Precursor	$a_0$ , Å	$S_{\text{BET}}$ , m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_p$ , cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$d_p$ , Å
NiAl(33)	$8,050 \pm 1,599 \cdot 10^{-2}$	87	0,30	102
NiAl(28)	$8,038 \pm 1,245 \cdot 10^{-2}$	108	0,32	90
NiAl(24)	$8,020 \pm 9,996 \cdot 10^{-3}$	105	0,32	91
NiAl(21)	$8,007 \pm 1,103 \cdot 10^{-2}$	116	0,31	83
NiAl(18)	$7,991 \pm 9,674 \cdot 10^{-3}$	111	0,31	83
NiAl(15)	$7,975 \pm 1,651 \cdot 10^{-2}$	119	0,32	80
NiAl(12)	$7,956 \pm 1,580 \cdot 10^{-2}$	103	0,29	86
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$7,891 \pm 1,161 \cdot 10^{-2}$	122	0,29	56

valores comprendidos entre 103-119 frente a 87 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Conviene destacar que ninguna de las muestras NiAl(x) presenta un área superficial superior a la determinada para la muestra  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (122 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) preparada siguiendo el mismo protocolo de síntesis. Este incremento en la superficie específica viene acompañado por un descenso en el tamaño medio de poro, de 102 Å de la espinela estequiométrica hasta 80-91 Å de las muestras con déficit de níquel.

Con respecto a las distribuciones de tamaño de poro mostradas en la Figura 6.6, su amplitud se estrecha progresivamente al disminuir el contenido de níquel desde 33 hasta 24% (NiAl(33), NiAl(28) y NiAl(24)) mientras que las distribuciones de las muestras NiAl(21), NiAl(18) y NiAl(15) presentan una elevada similitud entre sí. Por otra parte, no se perciben diferencias notables en el volumen de poros, estando comprendido para todas las muestras en un intervalo relativamente estrecho, entre 0,29-0,32 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se ha utilizado para evidenciar posibles cambios en relación con el estado de oxidación y el entorno químico del níquel entre las espinelas subestequiométricas y estequiométrica.

Este estudio se ha llevado a cabo mediante la comparación de los espectros XPS de la región Ni 2p<sub>3/2</sub> (Figura 6.7). Como se ha indicado en el Capítulo 3, el espectro del aluminato de níquel estequiométrico presenta dos contribuciones entre 875-845 eV, asignables a la señal principal de los cationes Ni<sup>2+</sup> (855,4 eV) y su satélite (861,4 eV), respectivamente [164,168]. La elevada simetría de la banda de fotoemisión principal, junto con la comprobación de la distancia característica con respecto a su satélite (5,8-6,2 eV), sugieren la ausencia de especies Ni<sup>2+</sup> distintas a NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [167,168].

En cuanto a las muestras subestequiométricas se refiere, sus espectros XPS también están constituidos por dos bandas de fotoemisión. Se puede apreciar un ligero desplazamiento hacia valores más elevados de la energía de ligadura de la región Ni 2p<sub>3/2</sub> a medida que disminuye el contenido de níquel, desde 855,4 hasta 856,3 eV (Tabla 6.3). Por otra parte, debe indicarse que el pico de fotoemisión principal mantiene una alta simetría en todas las muestras, lo que revela su homogeneidad estructural sin presencia evidente de óxido de níquel segregado.

Además de la naturaleza y el estado de oxidación del níquel, la espectroscopía XPS también ofrece información valiosa acerca de la composición superficial del precursor. En la Tabla 6.3 se recogen las relaciones molares Ni/Al a nivel másico y superficial determinadas mediante WDXRF y XPS, respectivamente. En todas las espinelas la relación molar Ni/Al proporcionada por XPS (analizada hasta una profundidad de 5 nm) es aproximadamente la mitad (0,4-0,6 veces) del valor calculado por WDXRF. Esta notable divergencia apunta a una heterogeneidad a nivel composicional entre la superficie de la partícula y la totalidad de su volumen. De acuerdo con estos resultados existe una acumulación de aluminio en la superficie de las muestras.

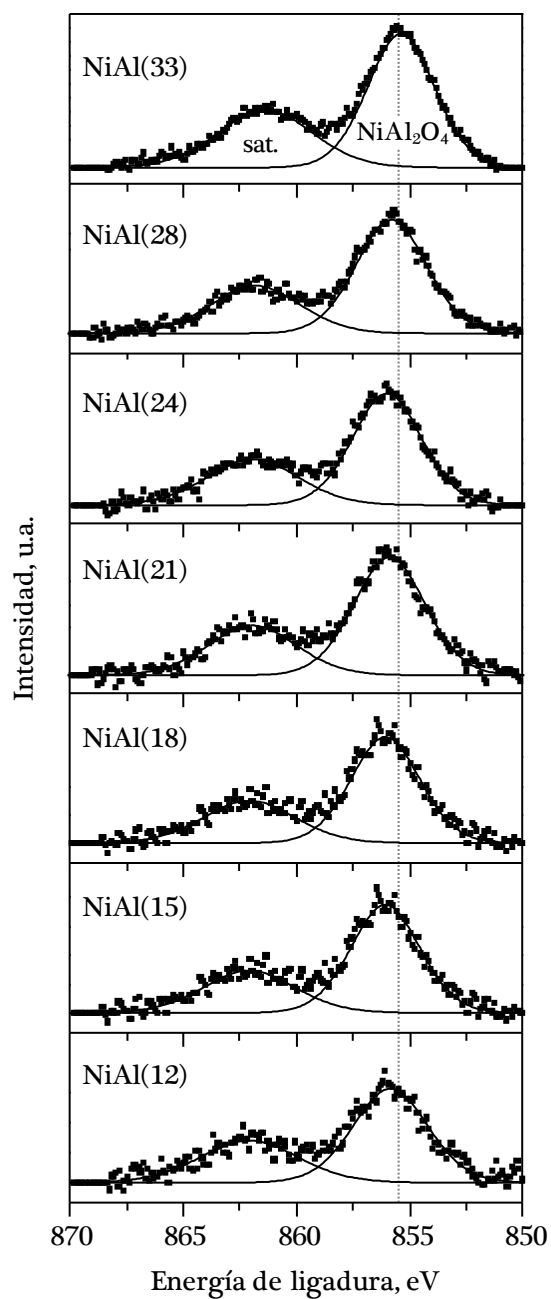


Figura 6.7. Espectros XPS de la región Ni  $2p_{3/2}$  de los precursores catalíticos NiAl(x).

CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES  
DE NÍQUEL DERIVADOS DE ESPINELAS SUBESTEQUIOMÉTRICAS

Tabla 6.3. Resultados del análisis XPS de la región Ni 2p<sub>3/2</sub> de los precursores catalíticos NiAl(x).

Precursor	Ni/Al <sub>WDXRF</sub>	Ni/Al <sub>XPS</sub>	Energía de ligadura, eV	
			Ni 2p <sub>3/2</sub> (Ni <sup>2+</sup> )	Ni 2p <sub>3/2</sub> (sat.)
NiAl(33)	0,50	0,30	855,4	861,4
NiAl(28)	0,37	0,20	856,7	862,7
NiAl(24)	0,30	0,13	856,0	861,9
NiAl(21)	0,25	0,12	855,9	861,9
NiAl(18)	0,20	0,09	856,1	862,1
NiAl(15)	0,16	0,08	855,9	862,1
NiAl(12)	0,12	0,06	856,3	862,4

La espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-vis-NIR DRS) ha permitido obtener evidencias adicionales sobre la coordinación y el estado de oxidación de las especies de níquel presentes en la superficie de las siete espinelas. Los espectros DRS registrados para cada muestra se recogen en la Figura 6.8. Independientemente de la composición, los perfiles obtenidos son casi idénticos.

Las bandas de máxima intensidad situadas en 220-345 nm se atribuyen a la transferencia de cargas del metal al ligando, es decir, O<sup>2-</sup> → Ni<sup>2+</sup> [161]. En el rango visible, las bandas centradas en 380 y 720 nm corresponden a absorciones de ν<sub>3</sub> (<sup>3</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>3</sup>T<sub>1g</sub> (P)) y ν<sub>2</sub> (<sup>3</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>) resultantes de las transiciones d-d de cationes Ni<sup>2+</sup> alojados en sitios octaédricos [287,288]. Además, los espectros se caracterizan por la existencia de una banda intensa adicional en el intervalo 600-645 nm con hombros en 550 y 760 nm, que está relacionada con las transiciones de ligando (<sup>3</sup>T<sub>1</sub> (F) → <sup>3</sup>T<sub>1g</sub> (P)), evidenciando de esta forma la existencia de cationes Ni<sup>2+</sup> coordinados tetraédricamente [288,289].

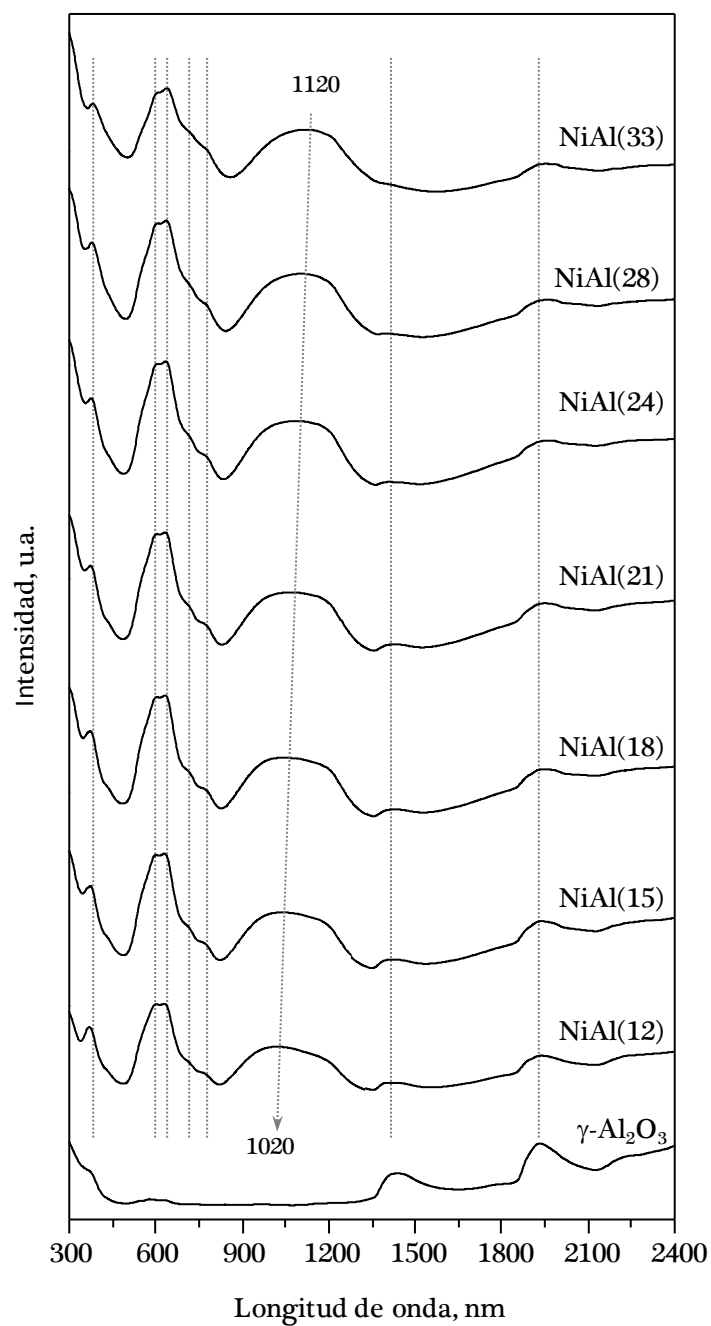


Figura 6.8. Espectros UV-vis-NIR DRS de los precursores catalíticos NiAl(x).



En definitiva, estos perfiles confirman la existencia de cationes de níquel en sitios tetraédricos y octaédricos consistentemente con la formación de una estructura tipo espinela. Por lo tanto, la fase de aluminato de níquel detectada en todas las muestras podría describirse como una espinela parcialmente inversa, puesto que los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  que componen la red ocupan posiciones tanto octaédricas como tetraédricas.

Por otra parte, en el dominio NIR se observa una amplia banda localizada alrededor de 1120 nm que se relaciona con la transición  $\nu_1$  ( ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ ) de los cationes de níquel con simetría octaédrica [290]. Se aprecia que, debido a interacciones electromagnéticas entre estos cationes y la alúmina, la posición de esta banda se desplaza gradualmente hacia longitudes de onda más bajas a medida que disminuye la carga de níquel del precursor (siendo 1020 nm para la muestra NiAl(12)) [291]. El área de esta señal (850-1400 nm) podría proporcionar información de interés sobre la cantidad relativa de cationes  $\text{Ni}^{2+}$  alojados en sitios octaédricos en la red cristalina de las distintas espinelas. De forma que, normalizando el área de esta banda para cada una de las espinelas subestequiométricas con respecto a la muestra NiAl(33), se puede realizar una comparación sobre la población relativa de este tipo de especies con coordinación octaédrica en función del contenido de níquel (Figura 6.9).

Los valores obtenidos indican que la ocupación de los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  en los sitios octaédricos se ve favorecida para muestras con una relación molar Ni/Al intermedia ( $x=0,20-0,37$ ), es decir, para las muestras NiAl(18), NiAl(21), NiAl(24) y NiAl(28). Esta tendencia es a su vez consistente con los resultados derivados de difracción de rayos X, que establecen que estas muestras están caracterizadas por una coordinación preferencial octaédrica. Por lo cual, puede concluirse que los cationes de níquel tienden a migrar de los sitios tetraédricos a los sitios octaédricos cuando el contenido metálico del óxido disminuye de 33

a 18%. De este modo, parece razonable pensar que, debido a la alta energía de estabilización del campo cristalino con simetría octaédrica, los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  sean propensos a preservar dicha coordinación. Análogamente, Rotan y cols. [292] en un estudio sobre muestras de  $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$  con relaciones Ni/Al entre 0,44 y 0,50 también encontraron una coordinación preferencial de  $\text{Ni}^{2+}$  en los sitios octaédricos frente a la coordinación tetraédrica. Sin embargo, tal y como se advierte en la Figura 6.9, para espinelas con mayor déficit de níquel ( $\text{NiAl}(15)$  y  $\text{NiAl}(12)$ ) la migración de los cationes se revierte y se promociona la ocupación tetraédrica.

Los espectros DRS también revelan la presencia de alúmina segregada. En todos los casos se detectan las bandas características de esta fase a elevadas

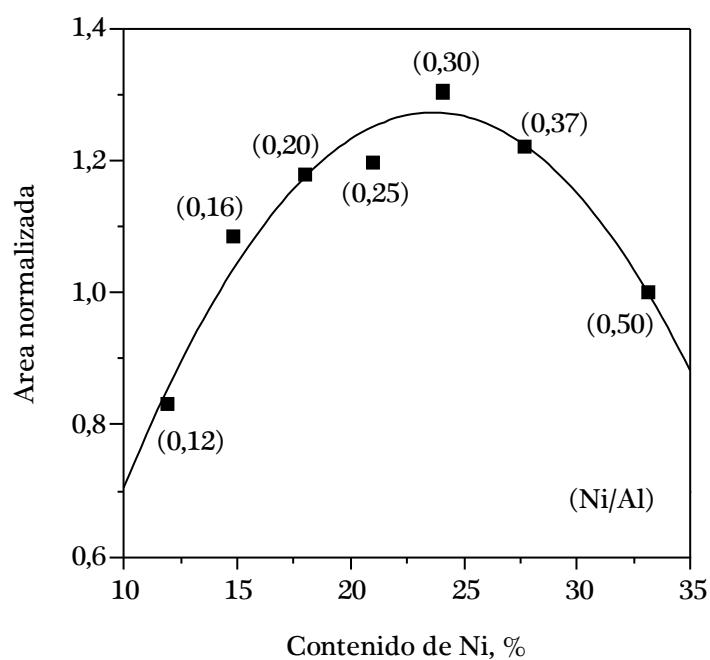


Figura 6.9. Evolución del área de la banda NIR de  $\text{Ni}^{2+}$  octaédrico (850-1400 nm) normalizada en función de la composición de los precursores catalíticos  $\text{NiAl}(x)$ .

longitudes de onda (1430 y 1930 nm). En la Figura 6.8 se incluye, a modo de referencia, el espectro de la muestra de alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) preparada por precipitación. Así, a medida que el contenido de níquel decrece, y consecuentemente el exceso de aluminio en forma de alúmina aumenta, la intensidad de estas señales es más pronunciada. Este resultado constituye un indicio adicional del enriquecimiento en alúmina que tienen las espinelas en su superficie, de acuerdo con los análisis composicionales obtenidos por XPS.

La transformación de las diferentes espinelas a  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  en atmósfera reductora ha sido caracterizada mediante reducción a temperatura programada con hidrógeno ( $\text{H}_2\text{-TPR}$ ) hasta 950 °C seguida por una etapa isoterma de 30 minutos. La Figura 6.10 compara la evolución del consumo de  $\text{H}_2$  con la temperatura para todas las muestras y la Tabla 6.4 recoge los consumos totales experimentales y teóricos. Cabe subrayar que en todos los casos estos dos valores son coincidentes, confirmándose que se produce la reducción completa de los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  en todas las espinelas.

Resumiendo brevemente los resultados descritos en el Capítulo 3, el precursor  $\text{NiAl(33)}$  muestra una curva amplia (350-900 °C) de reducción con un pico principal centrado en 790 °C, que se asigna a la reducción del seno del aluminato de níquel con estructura estable ( $\gamma\text{-NiO}$ ) [182]. El hombro visible en torno a 710 °C está relacionado con la reducción de la superficie de la espinela y/o las especies de níquel que no están completamente incorporadas en la red ( $\beta\text{-NiO}$ ) [181]. Además, también se aprecia una pequeña banda centrada alrededor de 500 °C que está ligada a las especies de óxido de níquel libre ( $\alpha\text{-NiO}$ ) [178]. La contribución de estas especies supone aproximadamente un 11% del consumo total de la muestra  $\text{NiAl(33)}$ .

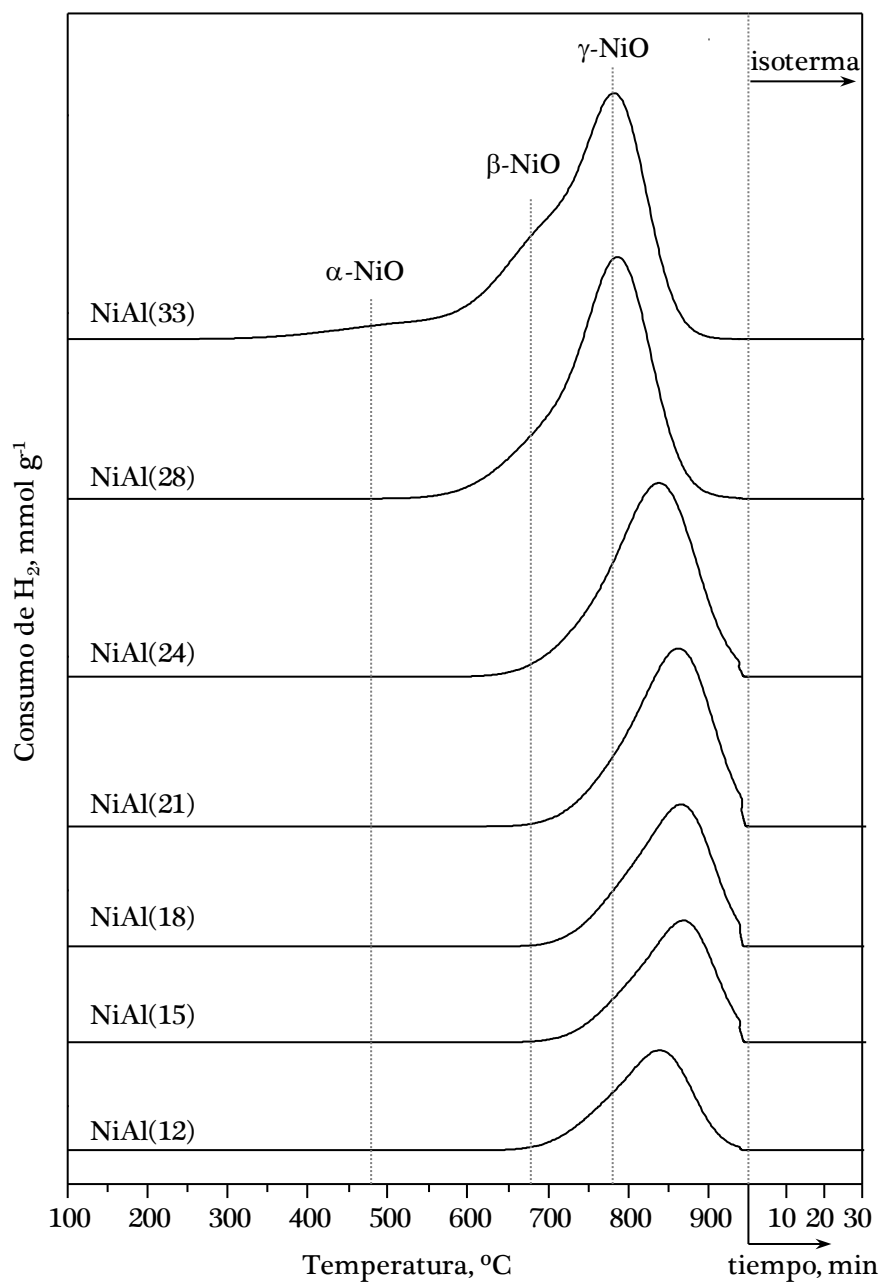


Figura 6.10. Perfiles de reducción a temperatura programada de los precursores catalíticos NiAl(x).

CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES  
DE NÍQUEL DERIVADOS DE ESPINELAS SUBESTEQUIOMÉTRICAS

Tabla 6.4. Propiedades redox de los precursores catalíticos NiAl(x).

Precursor	Consumo de H <sub>2</sub> , mmol g <sup>-1</sup>	Grado de reducción hasta 850 °C, %	Temperatura del máximo del perfil H <sub>2</sub> -TPR, °C
NiAl(33)	5,6	98	785
NiAl(28)	4,7	84	785
NiAl(24)	4,1	66	840
NiAl(21)	3,6	48	860
NiAl(18)	3,1	52	870
NiAl(15)	2,5	47	870
NiAl(12)	2,0	71	840

Las espinelas subestequiométricas presentan perfiles de reducción con una forma prácticamente idéntica al precursor estequiométrico. Sin embargo, en este caso el comienzo de la reducción ocurre a temperaturas significativamente superiores, concretamente en el rango de 500-625 °C, en comparación con 350 °C, nivel térmico para el inicio del proceso de reducción de NiAl(33). Esto sugiere que, en línea con los resultados de caracterización ya descritos, no existe NiO en estas muestras. Por otra parte, a medida que el contenido de níquel disminuye la reducción ocurre en una ventana de temperatura más estrecha. En este sentido, Shang y cols. [293] detectaron igualmente un estrechamiento similar en las temperaturas de reducción en óxidos basados en espinela con relaciones molares Ni/Al comprendidas entre 0,10 y 0,25. Esta observación, junto con la ausencia de hombros apreciables en la banda principal de reducción, pone de manifiesto que en las espinelas con déficit de níquel la reducción tiene lugar prácticamente de manera simultánea a nivel másico y superficial.

Asimismo, se aprecia que el pico de reducción principal se desplaza hacia temperaturas más altas, desde 785 hasta 870 °C, cuando la carga metálica decrece desde 33 hasta 15%. Únicamente para la espinela con el menor

contenido de níquel (NiAl(12)), la banda de reducción se encuentra localizada a una temperatura sensiblemente inferior (840 °C). Esta tendencia general refleja claramente que el exceso de alúmina estabiliza la fase de espinela resultante. Análogamente, Salhi y cols. [160] también comprobaron que la inhibición en la reducción de espinelas de aluminato de níquel es más notoria para relaciones molares Ni/Al bajas.

La relación existente entre la reducibilidad y la composición de la espinela se puede entender más fácilmente si se contrasta el grado de reducción alcanzado a una determinada temperatura, por ejemplo 850 °C. De esta manera, se comprueba que la reducibilidad disminuye gradualmente a medida que decrece la relación molar Ni/Al (Tabla 6.4), siendo los valores más bajos (47-52%) los correspondientes a las muestras NiAl(21), NiAl(18) y NiAl(15). Por tanto, retomando los resultados de XRD y UV-vis-NIR DRS, se concluye que la coordinación octaédrica preferencial de los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  dificulta la reducibilidad del precursor catalítico.

Finalmente, con el propósito de verificar que el protocolo propuesto para la activación de los precursores (etapa de reducción con hidrógeno a 850 °C durante 2 horas) es apropiado para garantizar la completa conversión de las especies  $\text{Ni}^{2+}$ , se ha llevado a cabo un ensayo adicional de  $\text{H}_2$ -TPR empleando estas condiciones. Para dicho experimento se ha utilizado la muestra NiAl(21) como referencia, dado que es la que mayor estabilidad presenta. Efectivamente, los resultados de este ensayo (Figura 6.11) corroboran que, bajo estas condiciones, las especies  $\text{Ni}^{2+}$  del precursor se reducen completamente a níquel metálico ( $\text{Ni}^0$ ).

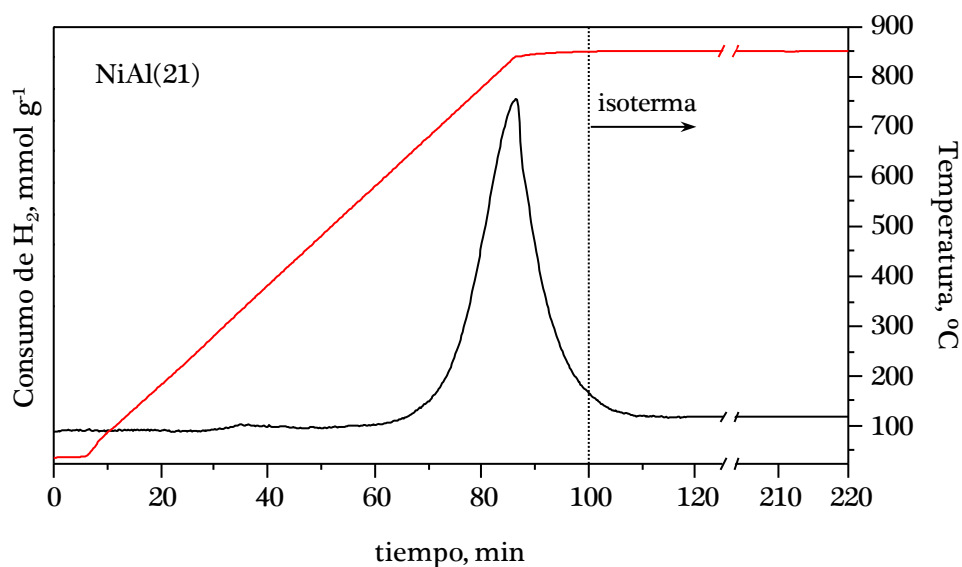


Figura 6.11. Perfil de reducción a temperatura programada del precursor catalítico NiAl(21) (850 °C/2h).

### 6.3. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LAS ESPINELAS SUBESTEQUIOMÉTRICAS REDUCIDAS

En este apartado se describen los resultados de caracterización correspondientes a los catalizadores NiAl(x), es decir, los precursores tipo espinela sometidos a la etapa de activación por reducción a elevada temperatura, que resulta en la formación de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estas muestras se han analizado mediante fisisorción de N<sub>2</sub>, XRD y TEM.

La Figura 6.12 incluye las isotermas de adsorción-desorción y las correspondientes distribuciones de tamaño de poro. Los datos del área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ), volumen de poros ( $V_p$ ) y tamaño de poro ( $d_p$ ) se han recogido en la Tabla 6.5. La superficie específica de las muestras reducidas decrece ligeramente (78-108 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) con respecto a las muestras homólogas calcinadas

(87-119 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Sin embargo, en comparación con la espinela estequiométrica NiAl(33), las muestras con déficit de níquel siguen conservando áreas superiores. Se observa que el tamaño de poro de las muestras reducidas es ligeramente superior (85-101 Å) al de los precursores (80-91 Å). El volumen de poros no se ve afectado por la reducción a alta temperatura, ya que los valores obtenidos tras la activación son muy similares entre sí (0,30-0,32 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) y próximos a los de las espinelas calcinadas.

Los difractogramas de los catalizadores NiAl(x), junto con la muestra calcinada de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se presentan en la Figura 6.13. Estos patrones XRD únicamente revelan las reflexiones características del níquel metálico (JCPDS 89-7128) y la alúmina (JCPDS 79-1558), lo que confirma que la reducción del precursor es completa en todos los casos. El tamaño medio de los cristalitas de níquel se ha determinado a partir del plano (220) con señal en  $2\theta=51,7^\circ$ . Los resultados están incluidos en la Tabla 6.5. El tamaño para las espinelas subestequiométricas es ligeramente superior (11-15 nm) al de la muestra NiAl(33) (9 nm). Merece la pena señalar que la presencia de NiO en la muestra estequiométrica ( $\approx 11\%$ ) no induce la formación de cristalitas de elevado tamaño tras la reducción [58].

Un análisis más detallado de la relación entre esta característica y la composición de la espinela evidencia que el tamaño de cristalito aumenta hasta un valor máximo (15 nm para la muestra NiAl(21)) y después decrece para los catalizadores con menor contenido de níquel. Solamente la muestra NiAl(12) con un tamaño de 15 nm se desvía de esta tendencia general. Como se mostrará a continuación, esta divergencia puede estar relacionada con la presencia de cristalitas con un tamaño muy heterogéneo.



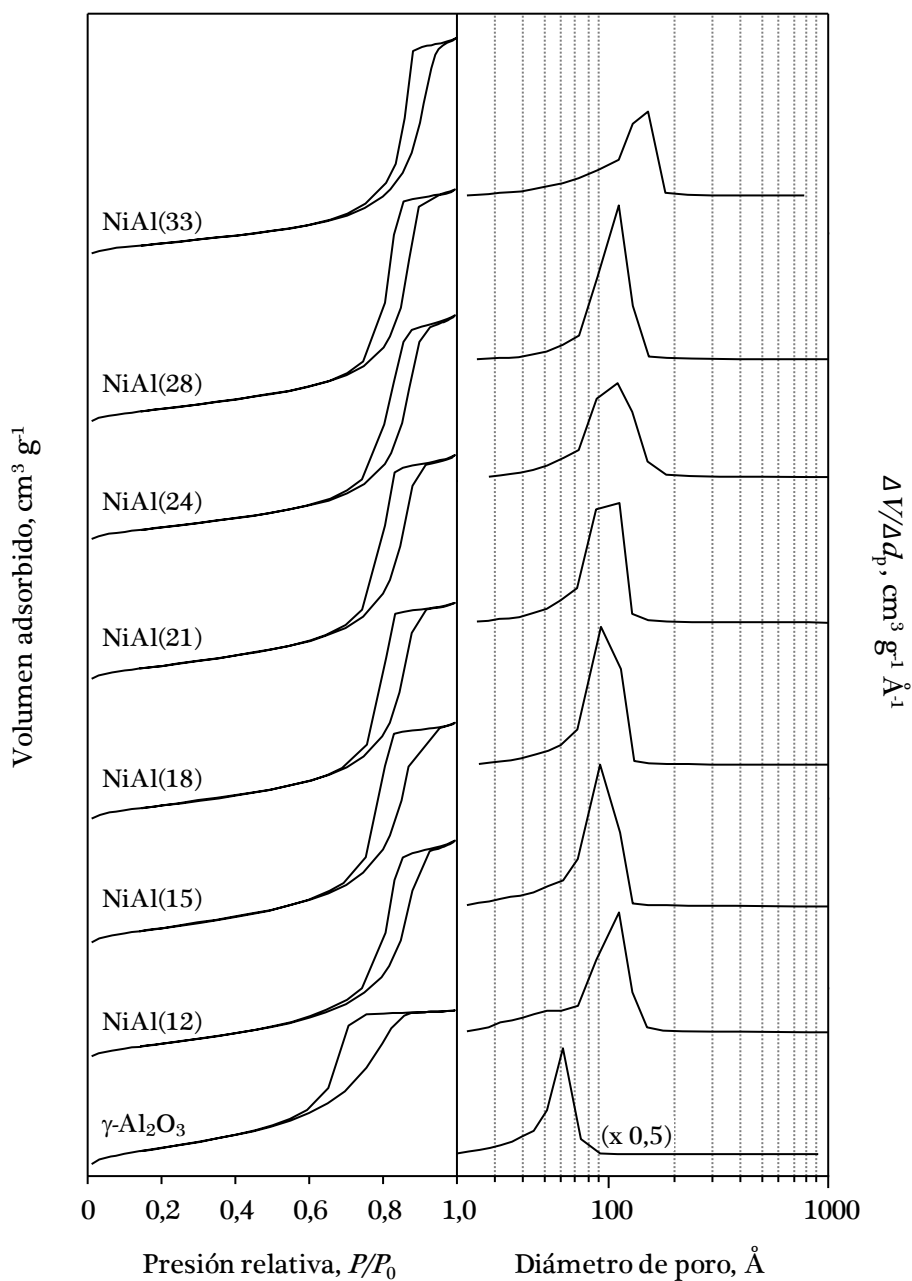


Figura 6.12. Isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  y distribución de tamaño de poro de los catalizadores NiAl(x).

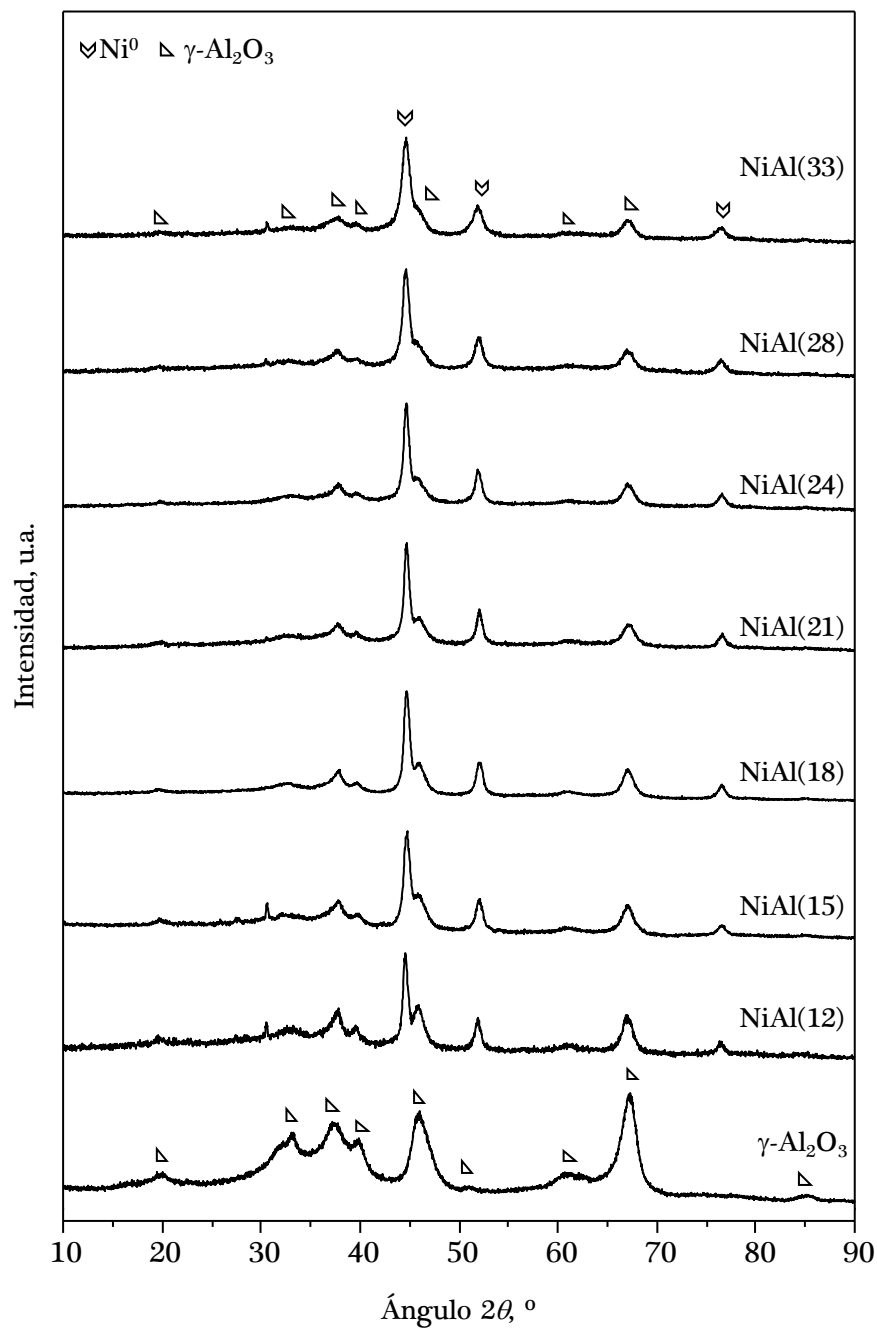


Figura 6.13. Difractogramas de los catalizadores NiAl(x).

CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES  
DE NÍQUEL DERIVADOS DE ESPINELAS SUBESTEQUIOMÉTRICAS

Tabla 6.5. Propiedades texturales y tamaño de cristalito de níquel de los catalizadores NiAl(x).

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_p$ , $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$d_p$ , $\text{Å}$	$N_{\text{XRD}}$ , nm
NiAl(33)	78	0,30	118	9
NiAl(28)	96	0,33	101	11
NiAl(24)	92	0,32	101	14
NiAl(21)	102	0,32	91	15
NiAl(18)	102	0,31	90	13
NiAl(15)	108	0,31	85	13
NiAl(12)	100	0,31	92	15

La información que aporta la técnica XRD sobre el tamaño de cristalito es limitada, dado que proporciona un valor promedio de todos los cristalitos presentes. Por este motivo, las muestras NiAl(x) reducidas se han caracterizado de forma complementaria por microscopía electrónica de transmisión (TEM) a partir de la medida de más de 175 partículas de níquel. Los histogramas y la frecuencia acumulada para cada muestra se representan en la Figura 6.14, mientras que el tamaño medio obtenido se recoge en la Tabla 6.6. El tamaño de las partículas está comprendido en el intervalo 12-21 nm, siendo los valores más grandes los asociados a las muestras NiAl(21) y NiAl(12), en coherencia con los resultados de XRD. Particularmente llamativa es la presencia considerable (35%) de partículas de elevado tamaño (> 20 nm) que contiene este último catalizador, que resulta en un valor medio significativamente más alto en relación al resto de espinelas reducidas. En comparación con las medidas realizadas por XRD (9-15 nm), el tamaño determinado por TEM es ligeramente superior. Por tanto, parece razonable asumir que las partículas activas de níquel son pequeños agregados de cristalitos, lo que evidencia la naturaleza policristalina de las muestras. En otras palabras, la diferencia observada sugiere que, en general, cada partícula está formada por no más de dos cristalitos.

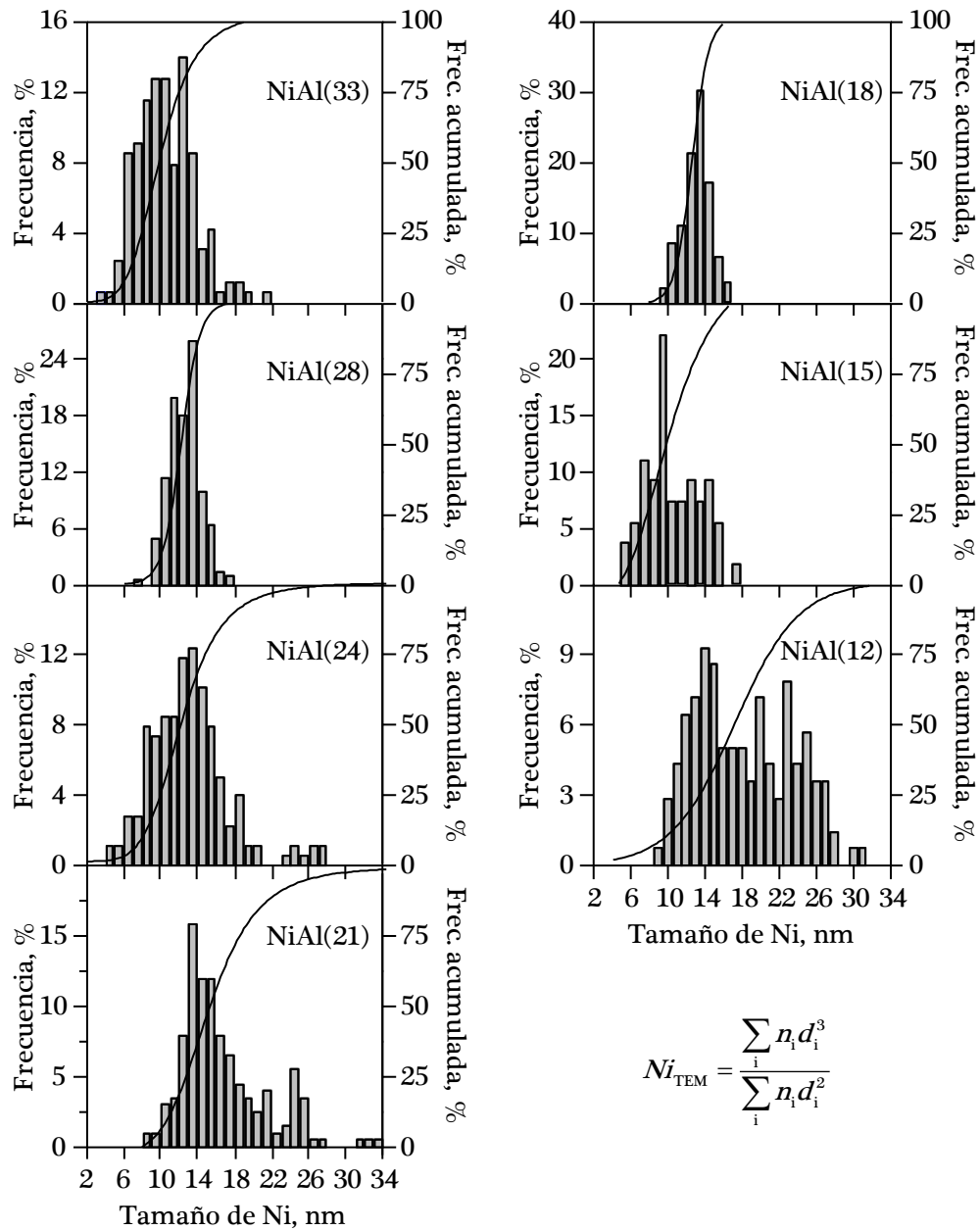


Figura 6.14. Distribución de tamaño de partícula de níquel obtenida por TEM de los catalizadores NiAl(x).

Por otro lado, a partir del tamaño medio de partícula de níquel estimado por TEM se han determinado la dispersión y la superficie metálica accesible para cada catalizador siguiendo la metodología propuesta por Borodzinski y Bonarowska [129]. Estos valores (Tabla 6.6) revelan que la muestra estequiométrica reducida (NiAl(33)) es la que presenta la superficie metálica más elevada ( $18 \text{ m}^2_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}$ ), seguida por la espinela NiAl(28) con  $14 \text{ m}^2_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}$ . Los catalizadores con contenidos metálicos entre 15 y 24% cuentan con superficies metálicas similares ( $7\text{-}10 \text{ m}^2_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}$ ) mientras que para la espinela con mayor déficit de níquel (NiAl(12)) este parámetro es el más bajo ( $4 \text{ m}^2_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}$ ), de forma esperada teniendo en cuenta su mayor tamaño de partícula (21 nm).

En consonancia con los análisis XRD y UV-vis-NIR DRS, queda patente que tanto el tamaño de partícula como la superficie metálica accesible dependen claramente de la ocupación de los cationes de níquel en posiciones octaédricas y tetraédricas en la estructura cristalina, que a su vez es función de la composición de la espinela. Así, una mayor proporción de cationes coordinados octaédricamente da lugar a muestras con partículas metálicas más grandes y áreas metálicas accesibles más bajas.

Tabla 6.6. Tamaño de partícula de níquel, dispersión y superficie metálica de los catalizadores NiAl(x).

Catalizador	$N_{\text{TEM}}$ , nm	$D$ , %	$S_{\text{Ni}}$ , $\text{m}^2_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}$
NiAl(33)	12 (9)	10	18
NiAl(28)	13 (11)	9	14
NiAl(24)	16 (14)	8	10
NiAl(21)	20 (15)	6	7
NiAl(18)	13 (13)	9	9
NiAl(15)	12 (13)	10	8
NiAl(12)	21 (15)	6	4

Los valores entre paréntesis corresponden al tamaño de cristalito metálico estimado mediante XRD ( $N_{\text{XRD}}$ ).

## 6.4. COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN CONDICIONES ESTEQUIOMÉTRICAS DE REACCIÓN

En este apartado se ha evaluado la idoneidad de los catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> procedentes de las espinelas subestequiométricas NiAl(x) en la oxidación parcial de metano. En lo referente a las condiciones térmicas para el estudio, en el Capítulo 4 se ha confirmado que el proceso sobre el catalizador másico NiAl(33) puede ser explicado mediante un mecanismo de reacción indirecto consistente en la combustión completa del metano a bajas temperaturas (< 500 °C) y el posterior reformado con vapor de agua y dióxido de carbono a temperaturas superiores. Por esta razón, en esta ocasión el análisis del rendimiento catalítico también se ha llevado a cabo a 700 °C. Al igual que en la investigación de los catalizadores soportados NiAl(x)-(La)Ce(Zr)O<sub>2</sub> y NiO(x)-Ce(Zr)O<sub>2</sub> mostrados en los Capítulos 4 y 5, los ensayos se han realizado empleando una velocidad espacial de 38400 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> y una relación de reactivos estequiométrica (O/C=1) durante un periodo corto de operación (3 horas). Los datos de actividad se han tomado en intervalos de 20 minutos.

De manera análoga a todos los estudios catalíticos previos, en los experimentos realizados sobre las espinelas subestequiométricas también se ha detectado una excursión térmica en los instantes iniciales tras la alimentación de los reactivos al lecho catalítico. Sin embargo, este incremento no ha superado 25 °C en ningún caso, procediéndose al registro de los datos de actividad cuando la temperatura del lecho ha recuperado el punto de consigna establecido (700 °C). Por otra parte, antes de evaluar el comportamiento catalítico de las espinelas subestequiométricas reducidas, se ha realizado un ensayo previo con la muestra de alúmina sintetizada (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Esta reacción proporciona una conversión de CH<sub>4</sub> nula, lo que indica que, a la temperatura de operación fijada, la contribución de las reacciones no catalíticas es irrelevante [294].

La Figura 6.15 recoge la dependencia de la conversión de  $\text{CH}_4$  (Ecuación 2.12) y el rendimiento a  $\text{H}_2$  (Ecuación 2.13) con el contenido de níquel del catalizador  $\text{NiAl}(x)$ . La actividad ha permanecido estable durante las 3 horas de operación sobre todas las muestras. En consecuencia, los valores representados para cada catalizador en la Figura 6.15 corresponden al valor promedio y pueden considerarse representativos de la totalidad del intervalo de tiempo estudiado.

Los catalizadores con un contenido de níquel superior al 15% en peso exhiben una actividad notable con valores de conversión de  $\text{CH}_4$  entre 76 y 82%, datos muy próximos a los establecidos por el equilibrio termodinámico

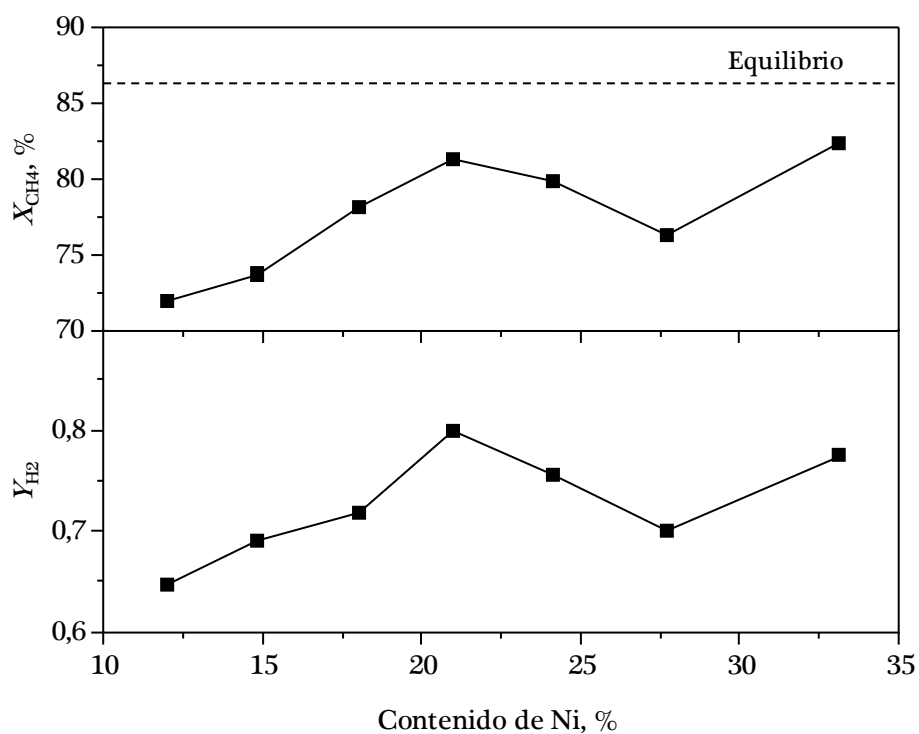


Figura 6.15. Conversión de  $\text{CH}_4$  y rendimiento a  $\text{H}_2$  sobre los catalizadores  $\text{NiAl}(x)$  ( $\text{O/C}=1$ ;  $38400 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ;  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , 3 h).

Tabla 6.7. Conversión de CH<sub>4</sub> y distribución de productos sobre los catalizadores NiAl(x) (O/C=1; 38400 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 700 °C; 3 h).

Catalizador	X <sub>CH<sub>4</sub></sub> , %	Y <sub>H<sub>2</sub></sub>	Y <sub>CO</sub>	Y <sub>CO<sub>2</sub></sub>	H <sub>2</sub> /CO	CO/CO <sub>2</sub>
NiAl(33)	82	0,77	0,69	0,13	2,2	5,3
NiAl(28)	76	0,70	0,64	0,12	2,2	5,3
NiAl(24)	80	0,76	0,69	0,11	2,2	6,5
NiAl(21)	81	0,80	0,68	0,13	2,3	5,1
NiAl(18)	78	0,72	0,67	0,11	2,1	6,0
NiAl(15)	74	0,69	0,55	0,18	2,5	3,0
NiAl(12)	72	0,65	0,59	0,13	2,2	4,7
Equilibrio	86	0,92	0,81	0,06	2,3	14,6

( $X_{CH_4,eq}=86\%$ ). Únicamente las espinelas con la menor carga metálica, es decir, NiAl(12) y NiAl(15), presentan conversiones ligeramente inferiores ( $X_{CH_4}=72$  y  $74\%$ , respectivamente). De acuerdo con estos resultados son claramente reseñables dos aspectos. Primeramente, hasta cuatro muestras subestequiométricas (18-28% de níquel) exhiben una actividad casi tan alta como la registrada sobre la espinela estequiométrica NiAl(33). En segundo lugar, y pese a la amplia variabilidad existente en el contenido metálico de los catalizadores, todos ellos proporcionan una conversión comparable. Análogamente, Enger y cols. [295] tampoco encontraron diferencias sustanciales en la actividad de una serie de catalizadores basados en NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y con cargas metálicas comprendidas entre 14 y 26% en la oxidación parcial de metano a 800 °C.

La Tabla 6.7, junto con los datos de conversión de CH<sub>4</sub>, incluye la distribución de productos (Ecuaciones 2.15 y 2.16) y las relaciones molares H<sub>2</sub>/CO y CO/CO<sub>2</sub> obtenidas con cada catalizador. En lo concerniente al rendimiento a H<sub>2</sub>, aunque ambos catalizadores NiAl(33) y NiAl(21) alcanzan prácticamente la misma conversión de CH<sub>4</sub> ( $X_{CH_4}=82$  y  $81\%$ , respectivamente),



la muestra subestequiométrica da lugar a un rendimiento a H<sub>2</sub> ligeramente superior ( $Y_{H_2}=0,80$ ) que la muestra de referencia ( $Y_{H_2}=0,77$ ). Estos rendimientos son significativamente inferiores al valor máximo alcanzable ( $Y_{H_2,eq}=0,92$ ). Esta diferencia indica que la proximidad de la conversión de CH<sub>4</sub> a la dictada por el equilibrio no se corresponde con el rendimiento máximo a CO ( $Y_{CO,eq}=0,81$  frente a  $Y_{CO}=0,68$ ) y mínimo a CO<sub>2</sub> ( $Y_{CO_2,eq}=0,06$  frente a  $Y_{CO_2}=0,13$ ). Esto es debido a que la conversión de CO a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> se ve favorecida sobre el catalizador NiAl(21), tal y como revelan su mayor relación H<sub>2</sub>/CO (2,3 frente a 2,2 de NiAl(33)) y su menor relación CO/CO<sub>2</sub> (5,1 comparado con 5,3).

En resumen, puede considerarse que el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> óptimo procede de la espinela subestequiométrica con la relación molar Ni/Al=0,25 correspondiente a un contenido metálico del 21%, remarcando que el comportamiento catalítico está controlado por la ocupación preferencial de los cationes Ni<sup>2+</sup> en posiciones octaédricas de la estructura de esta espinela. No obstante, como resultado más valioso resalta que los niveles de conversión de CH<sub>4</sub> y rendimientos a H<sub>2</sub> son muy similares a los mostrados por la espinela estequiométrica reducida, con un contenido metálico (33%) y superficie metálica accesible ( $18 \text{ m}^2_{Ni} \text{ g}^{-1}$ ) significativamente superiores (frente a 21% y  $6 \text{ m}^2_{Ni} \text{ g}^{-1}$ ).

Se ha tratado de comprobar la validez de estas dos conclusiones para niveles térmicos de operación más bajos, en los que esperadamente se favorezca la aparición de divergencias más marcadas en las prestaciones de las espinelas reducidas. De este modo, se ha llevado a cabo un nuevo conjunto de experimentos a 650 °C, manteniendo invariables el resto de parámetros operacionales (velocidad espacial de  $38400 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , alimentación con relación molar O/C=1 y 3 horas de reacción). Los resultados (conversión de CH<sub>4</sub> y rendimiento a H<sub>2</sub>) alcanzados por cada catalizador se incluyen en la

Figura 6.16. De nuevo, los valores representados corresponden al promedio de las medidas realizadas cada 20 minutos, ya que al igual que a 700 °C, las muestras subestequiométricas reducidas también exhiben una elevada estabilidad con el tiempo a esta temperatura inferior.

El orden de actividad de las muestras es: NiAl(33)≈NiAl(21)≈NiAl(24), seguidas por NiAl(18)≈NiAl(28) y finalmente NiAl(15)≈NiAl(12). Los valores de conversión proporcionados por estos tres grupos de catalizadores se encuentran comprendidos entre 70-73%, intervalo próximo a la conversión de equilibrio ( $X_{\text{CH}_4,\text{eq}}=74\%$ ), 65-68% y 60-62%, respectivamente (Tabla 6.8). Aunque estas variaciones en la conversión de  $\text{CH}_4$  son por sí mismas suficientemente

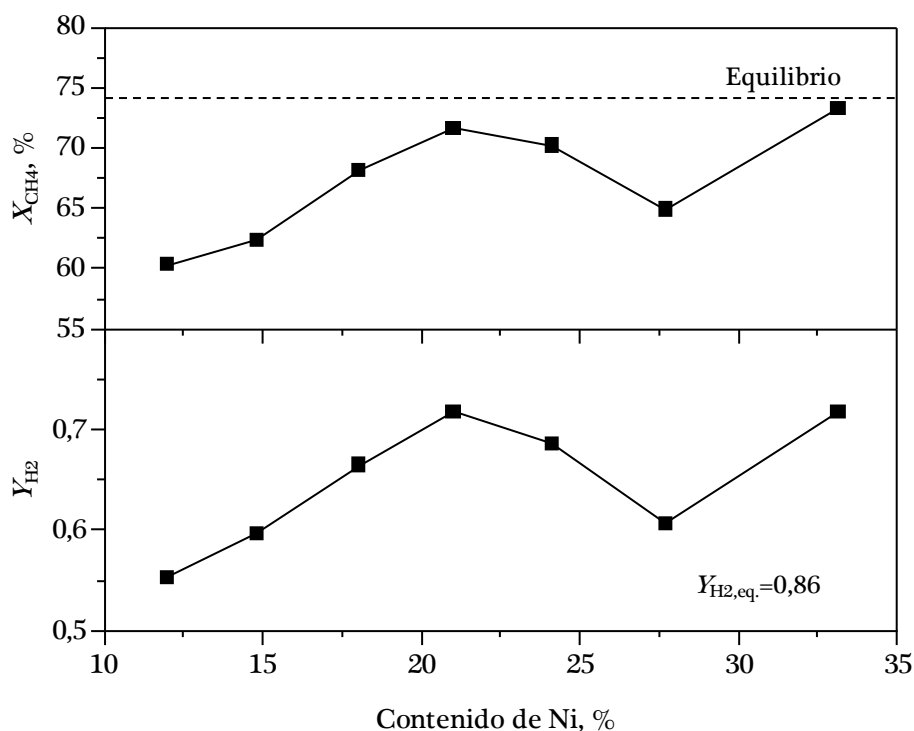


Figura 6.16. Conversión de  $\text{CH}_4$  y rendimiento a  $\text{H}_2$  sobre los catalizadores NiAl(x) (O/C=1;  $38400 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ; 650 °C, 3 h).

CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES  
DE NÍQUEL DERIVADOS DE ESPINELAS SUBESTEQUIOMÉTRICAS

Tabla 6.8. Conversión de CH<sub>4</sub> y distribución de productos sobre los catalizadores NiAl(x) (O/C=1; 38400 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 650 °C; 3 h).

Catalizador	X <sub>CH<sub>4</sub></sub> , %	Y <sub>H<sub>2</sub></sub>	Y <sub>CO</sub>	Y <sub>CO<sub>2</sub></sub>	H <sub>2</sub> /CO	CO/CO <sub>2</sub>
NiAl(33)	73	0,67	0,55	0,18	2,4	3,0
NiAl(28)	65	0,56	0,47	0,18	2,4	2,6
NiAl(24)	70	0,64	0,54	0,16	2,3	3,4
NiAl(21)	72	0,67	0,52	0,19	2,6	2,7
NiAl(18)	68	0,61	0,52	0,16	2,4	3,2
NiAl(15)	62	0,55	0,38	0,25	2,9	1,5
NiAl(12)	60	0,50	0,42	0,18	2,4	2,3
Equilibrio	74	0,86	0,63	0,11	2,7	5,9

apreciables, las diferencias en términos de rendimiento a H<sub>2</sub> son mucho más significativas. Así, los valores obtenidos en este nivel térmico, se sitúan en un intervalo de Y<sub>H<sub>2</sub></sub>=0,50-0,67, siendo el valor de equilibrio de Y<sub>H<sub>2</sub>,eq.</sub>=0,86. Por tanto, coincidiendo con el criterio de conversión de CH<sub>4</sub>, los catalizadores que mayor rendimiento a H<sub>2</sub> alcanzan son NiAl(21) y NiAl(33).

En todos los casos la relación molar H<sub>2</sub>/CO oscila entre 2,3-2,9 (Tabla 6.8), lo que justifica que los precursores NiAl(x) reducidos son significativamente activos en la reacción *water gas shift* inversa. De hecho, la comparación entre los ensayos realizados a 650 y 700 °C establece que un aumento de la temperatura implica la promoción de esta reacción dando lugar a cantidades superiores de CO. De forma que, a 700 °C se obtienen valores de H<sub>2</sub>/CO más bajos (2,1-2,5) que a 650 °C (2,3-2,9) y simultáneamente, la relación molar CO/CO<sub>2</sub> aumenta de 1,5-3,4 a 650 °C hasta 3,0-6,5 a 700 °C.

Sobre la base del comportamiento que las espinelas sintetizadas han mostrado a 650 °C, se concluye que el catalizador óptimo para este proceso, como se podía intuir de los estudios llevados a cabo a mayor temperatura, es

ciertamente el catalizador NiAl(21). Esta determinación es coherente con los datos publicados por Zhang y cols. [277] sobre la optimización de la composición de una serie de catalizadores mesoporosos  $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  empleados en el reformado seco de metano. Así, entre sus resultados más destacables establecieron que los catalizadores con un contenido en torno al 20% maximizan la conversión. De manera similar, Kim y cols. [296] demostraron que catalizadores mesoporosos de alúmina con una carga de 14-20% de níquel son adecuados para la oxidación parcial de metano.

Llegados a este punto, siendo conocidas las propiedades físico-químicas de las muestras NiAl(x) en estado calcinado y reducido y habiendo evaluado su rendimiento en diferentes niveles térmicos, los esfuerzos se han centrado en relacionar ambos aspectos. Como ya se ha mencionado con anterioridad, existe una tendencia tipo volcán entre el rendimiento a  $\text{H}_2$  y la composición de las espinelas subestequiométricas NiAl(x). En este sentido, la muestra con un contenido de níquel del 21% presenta un comportamiento catalítico equiparable al de la muestra estequiométrica con una carga metálica considerablemente superior (33%), lo que desde un punto de vista práctico supone una ventaja interesante para esta espinela subestequiométrica.

Una faceta atractiva de estos dos catalizadores, derivados de espinelas tanto estequiométrica como subestequiométrica, radica en su notable estabilidad, independientemente de la temperatura de operación. Parece lógico asociar este comportamiento a la ausencia de cambios significativos en sus propiedades físico-químicas. Con objeto de validar esta suposición, se ha analizado la posible formación de residuos carbonosos y la estabilidad térmica y química de las partículas de níquel.

Mediante termogravimetría dinámica en atmósfera oxidante se ha descartado la presencia de coque, mientras que el análisis XRD de las muestras no ha evidenciado la formación de NiO ni una alteración reseñable del tamaño de cristalito metálico. En cuanto a la sinterización, es importante subrayar que este fenómeno no ocurre, aunque la temperatura del lecho catalítico aumenta considerablemente tras la incorporación de la alimentación (hasta 725 °C en el peor de los casos). Puede considerarse que el impacto de esta excursión térmica sobre el comportamiento catalítico es mínimo debido a que la propia activación de los precursores requiere temperaturas más elevadas (850 °C), lo que ya ha estabilizado a las partículas de níquel frente a un eventual envejecimiento térmico.

De acuerdo con los datos de caracterización y los resultados de actividad de cada muestra, queda constatado que la capacidad para la oxidación parcial no es linealmente dependiente de la superficie metálica accesible. De hecho, el rendimiento a H<sub>2</sub> es maximizado por los catalizadores NiAl(21) y NiAl(33), los cuales poseen una superficie metálica muy diferente (7 y 18 m<sup>2</sup><sub>Ni</sub> g<sup>-1</sup>, respectivamente). El rendimiento notable del catalizador NiAl(21) con esta baja superficie metálica es si cabe más sorprendente porque, según su contenido metálico y área superficial, esta muestra es la que teóricamente está más cerca de la formación de la monocapa de níquel (34,4 μmol<sub>Ni</sub> m<sup>-2</sup>) y por lo tanto, más próxima a la dispersión óptima del níquel presente. Sin embargo, esta espinela reducida se caracteriza por una superficie metálica considerablemente baja en comparación con la muestra NiAl(33). Este hecho señala que existen otros factores más complejos responsables de la relación encontrada entre las propiedades metálicas y la actividad. Más concretamente, parece razonable pensar que el comportamiento de los catalizadores NiAl(x) reducidos está fuertemente influenciado por los cambios estructurales provocados por el déficit de níquel en la red de la espinela. A juzgar por los datos proporcionados

por XRD y UV-vis-NIR DRS, el exceso de alúmina en las espinelas calcinadas induce una modificación en el entorno de coordinación de los cationes  $\text{Ni}^{2+}$ .

En vista del conjunto de resultados disponible, las buenas prestaciones de la muestra estequiométrica se han atribuido a su elevada superficie metálica, derivada mayoritariamente de los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  situados en posiciones tetraédricas. No obstante, a medida que la relación Ni/Al decrece la población de los cationes de níquel en posición octaédrica aumenta. A pesar de que la reducción de este tipo de cationes requiere altas temperaturas y da lugar a superficies metálicas más bajas, se ha comprobado que el comportamiento catalítico no se ve afectado drásticamente, porque las muestras NiAl(24), NiAl(18), y particularmente NiAl(21), ofrecen niveles de conversión y rendimiento a  $\text{H}_2$  notables con superficies metálicas significativamente inferiores ( $7\text{-}10 \text{ m}^2_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}$ ). Nótese que en estos tres precursores el grado de coordinación octaédrica está adecuadamente equilibrado (Figura 6.9). En otras palabras, pese a que tras la reducción se obtienen catalizadores con menor dispersión (6-8%), se puede concluir que se generan interacciones metal-soporte ( $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ ) de elevada fortaleza, lo que se traduce en una mayor actividad específica de los centros metálicos procedentes de cationes  $\text{Ni}^{2+}$  con una coordinación octaédrica preferencial. Todos estos cambios estructurales son los responsables de que el catalizador NiAl(21) exhiba un rendimiento semejante al de la muestra estequiométrica.

La baja actividad mostrada por el precursor NiAl(28) reducido merece una explicación particular, ya que éste también cuenta con una importante población de cationes mayoritariamente ubicados en huecos octaédricos. Sin embargo, debido a su elevado contenido metálico (28% de níquel), cabe esperar que una gran proporción de átomos de níquel puedan todavía ocupar sitios tetraédricos. Sobre la base de la actividad inferior conferida por los cationes  $\text{Ni}^{2+}$

con coordinación tetraédrica, tanto la conversión de CH<sub>4</sub> como el rendimiento a H<sub>2</sub> de esta muestra son coherentemente más bajos que los alcanzados por los catalizadores NiAl(33) y NiAl(24).

## 6.5 COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN CONDICIONES SUBESTEQUIOMÉTRICAS DE REACCIÓN

Dado que el catalizador NiAl(21), con una carga de níquel notablemente más baja (2,4 veces inferior), proporciona una actividad comparable a la mostrada por la muestra estequiométrica, resulta pertinente establecer si este potencial puede trasladarse también a condiciones de operación más severas. De este modo, y siguiendo el mismo protocolo de experimentación descrito en capítulos anteriores, se han modificado las condiciones de operación en términos de relación molar O/C, velocidad espacial y tiempo de reacción. Es decir, se ha aumentado la velocidad espacial hasta 60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, se ha utilizado una alimentación de oxígeno subestequiométrica (O/C=0,8) y el periodo de análisis se ha extendido hasta 30 horas. La temperatura de reacción se ha fijado en 700 °C.

La Figura 6.17 muestra la evolución de la conversión de CH<sub>4</sub>, el rendimiento a H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub> y las relaciones molares H<sub>2</sub>/CO y CO/CO<sub>2</sub> y la Tabla 6.9 recoge los valores promedio de estos parámetros. Se comprueba que el catalizador NiAl(21) muestra una estabilidad notable durante las 30 horas de operación, no apreciándose variaciones relevantes en ninguno de los índices de reacción. Además de la elevada estabilidad, el catalizador NiAl(21) presenta un comportamiento ciertamente destacado puesto que logra la conversión establecida por el equilibrio termodinámico y ofrece un notable rendimiento a H<sub>2</sub> ( $Y_{H_2}=0,57$ ) bajo condiciones de operación severas. Las relaciones molares

$H_2/CO$  y  $CO/CO_2$  alcanzadas son de 2,1 y 4,7, respectivamente. La sensible diferencia entre los valores experimentales y de equilibrio observados en el rendimiento a  $H_2$  sugieren que parte de la alimentación se convierte a  $CO$  y  $H_2O$  vía oxidación directa (Reacción 4.2) en vez de a  $H_2$  y  $CO$  (Reacción 4.1). Como se ha indicado en el Capítulo 4, la extensión de esta reacción paralela se ve favorecida para relaciones molares O/C inferiores a la estequiométrica.

En concordancia con su remarkable estabilidad, la caracterización de la muestra NiAl(21) usada no revela cambios apreciables en las propiedades físico-químicas con respecto al catalizador fresco. Tras la reacción, la espinela subestequiométrica conserva una elevada superficie específica de  $94 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

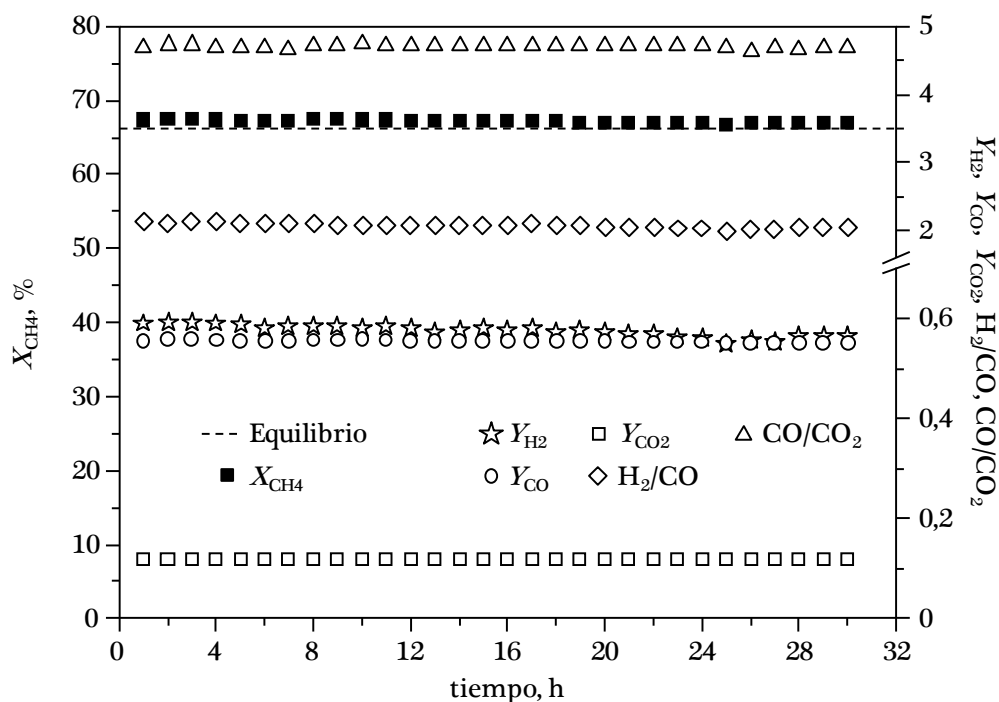


Figura 6.17. Evolución con el tiempo de reacción de la conversión de  $CH_4$  y distribución de productos sobre el catalizador NiAl(21) (O/C=0,8;  $60000 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ;  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 30 h).



CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES  
DE NÍQUEL DERIVADOS DE ESPINELAS SUBESTEQUIOMÉTRICAS

Tabla 6.9. Conversión de CH<sub>4</sub> y distribución de productos sobre los catalizadores NiAl(21) y NiAl(33) (O/C=0,8; 60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 700 °C; 30 h).

Catalizador	X <sub>CH<sub>4</sub></sub> , %	Y <sub>H<sub>2</sub></sub>	Y <sub>CO</sub>	Y <sub>CO<sub>2</sub></sub>	H <sub>2</sub> /CO	CO/CO <sub>2</sub>
NiAl(21)	67	0,57	0,55	0,12	2,1	4,7
NiAl(33)	67	0,59	0,59	0,09	2,0	7,1
Equilibrio	66	0,90	0,61	0,05	2,9	12,9

(frente a 102 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> de la muestra inicial) y los cristalitas metálicos no experimentan sinterización (Tabla 6.10). Por otro lado, el análisis XRD descarta la oxidación de la fase metálica (no se detecta NiO) y la presencia de residuos carbonosos grafiticos, debido a la ausencia de su señal característica en 2θ=26,6° (JCPDS 89-8487) (Figura 6.18). De hecho, la cuantificación de coque mediante termogravimetría dinámica en atmósfera oxidante (TGA-MS) establece que la presencia de depósitos carbonosos después del ensayo catalítico es muy reducida (< 2%) (Figura 6.19). Este termograma está caracterizado por la oxidación de níquel (de Ni<sup>0</sup> a NiO) entre 190-380 °C y la combustión de los residuos carbonosos a temperaturas superiores (400-450 °C).

Considerando el buen comportamiento del catalizador NiAl(21) y los cambios limitados que experimenta tras la reacción, parece conveniente recuperar los resultados proporcionados por la espinela de referencia (NiAl(33))

Tabla 6.10. Propiedades de los catalizadores NiAl(21) y NiAl(33) usados (O/C=0,8; 60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 700 °C; 30 h).

Catalizador	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	N <sub>KRD</sub> , nm	Formación de coque		I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
			M, %	S, μmol C mol CH <sub>4,r</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	
NiAl(21)	94 (102)	12 (15)	2	0,8	n.a.
NiAl(33)	74 (78)	16 (9)	57	71	0,8

Los valores entre paréntesis corresponden a los catalizadores frescos.  
n.a.: no analizado.

bajo estas condiciones de reacción, mostrados previamente en el Capítulo 4. De este modo, en la Tabla 6.9 se han incluido los índices de reacción obtenidos sobre la espinela estequiométrica y en la Tabla 6.10 se han incorporado las propiedades físico-químicas correspondientes al catalizador usado.

Primeramente, destaca que, independientemente del contenido metálico, ambas espinelas exhiben una actividad notable y equivalente ( $X_{\text{CH}_4}=67\%$  e  $Y_{\text{H}_2}=0,57-0,59$ ), alcanzando el nivel de conversión de equilibrio y mostrando una buena estabilidad. Sin embargo, llama la atención que la elevada actividad del catalizador NiAl(33) viene acompañada por una considerable formación de coque (57%), mientras que sobre la espinela

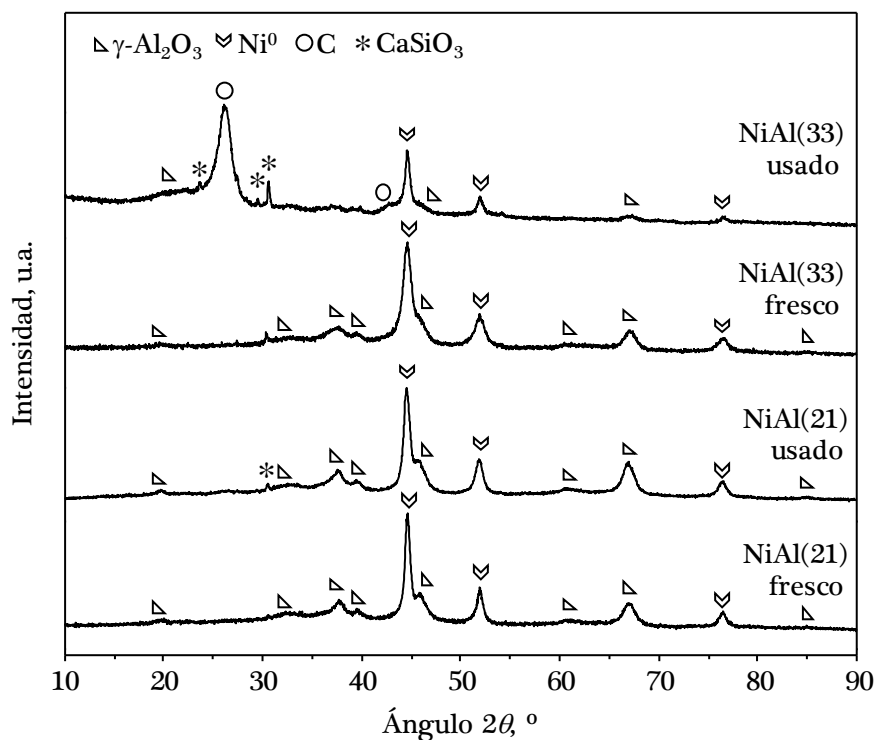


Figura 6.18. Difractogramas de los catalizadores NiAl(21) y NiAl(33) usados (O/C=0,8;  $60000\text{ cm}^3\text{ CH}_4\text{ g}^{-1}\text{ h}^{-1}$ ;  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ; 30 h).

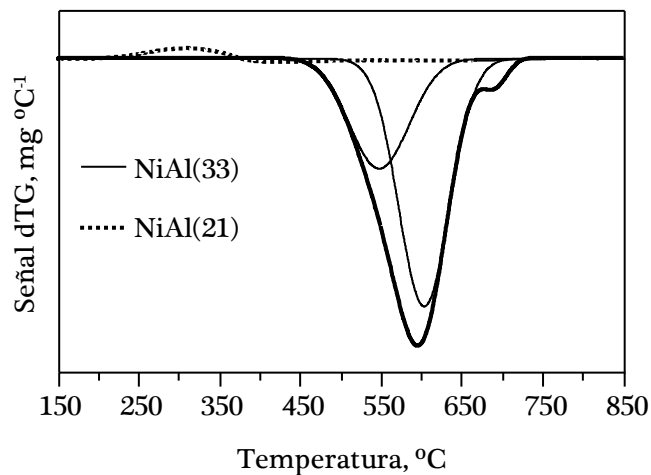


Figura 6.19. Curvas derivadas de la pérdida de masa con la temperatura de los catalizadores NiAl(21) y NiAl(33) usados ( $60000 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ; O/C=0,8; 700 °C; 30 h).

subestequiométrica la deposición es prácticamente despreciable ( $< 2\%$ ) (Figuras 6.18 y 6.19). Esta abultada diferencia refleja que la espinela estequiométrica es considerablemente más selectiva hacia la producción de residuos carbonosos ( $71$  frente a  $0,8 \mu\text{mol C mol CH}_{4,r}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ).

A juzgar por los resultados de caracterización de los catalizadores frescos, esta mayor tendencia a la generación de coque parece sugerir que los cristales de níquel procedentes de cationes  $\text{Ni}^{2+}$  con coordinación tetraédrica son activos en la conversión de la alimentación tanto a gas de síntesis como a residuos carbonosos. Por el contrario, los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  con una coordinación octaédrica preferencial dan lugar a centros metálicos que no promueven la deposición de coque. Asimismo, debe señalarse que el catalizador NiAl(33) presenta la desventaja adicional de que sus partículas metálicas sufren una ligera sinterización (9-16 nm) durante la reacción.

En resumen, el catalizador NiAl(21) reúne las propiedades adecuadas para la oxidación parcial de metano llevada a cabo con una alimentación subestequiométrica durante intervalos de operación prolongados. Exhibe un rendimiento comparable al de la espinela con 33% de níquel y además produce residuos carbonosos en una cantidad muy limitada. Estas evidencias convierten a esta muestra en un sistema catalítico ciertamente atractivo para operar en condiciones exigentes de operación. Con objeto de evaluar la versatilidad de esta espinela subestequiométrica reducida se ha optado por rebajar la temperatura de operación a 650 °C, ya que la formación de residuos carbonosos está favorecida termodinámicamente a bajas temperaturas.

La evolución con el tiempo de reacción de la conversión de CH<sub>4</sub> y el rendimiento a H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub>, así como de las relaciones molares H<sub>2</sub>/CO y CO/CO<sub>2</sub> se representan en la Figura 6.20. Inicialmente el catalizador proporciona la conversión de equilibrio ( $X_{\text{CH}_4}=55\%$ ). No obstante, la actividad cae lentamente con el tiempo hasta una conversión del 53% al final del ensayo. En consonancia, el rendimiento a H<sub>2</sub> decrece progresivamente de 0,49 a 0,45 ( $Y_{\text{H}_2,\text{eq}}=0,83$ ). En vista de estos resultados, el catalizador NiAl(21) podría considerarse relativamente estable, dado que las disminuciones observadas no superan el 5 y 8%, respectivamente. Por otra parte, las relaciones molares H<sub>2</sub>/CO y CO/CO<sub>2</sub> promediadas con respecto al periodo de operación son de 2,3 y 3,1, respectivamente.

Aunque el comportamiento de este catalizador también permanece invariable con el tiempo a 650 °C, es importante establecer la existencia de cambios notorios en sus propiedades físico-químicas que finalmente pudieran tener un efecto negativo sobre el rendimiento durante periodos de operación más prolongados. Debido a la mayor severidad de las condiciones de operación, esta caracterización ha sido más exhaustiva en relación a la muestra utilizada

en el ensayo a 700 °C. Además de analizar el tamaño de cristalito/partícula de níquel, la formación de NiO (XRD y TEM) y las propiedades texturales del catalizador (fisorción de N<sub>2</sub>), se ha hecho énfasis en la presumible formación de residuos carbonosos: evaluación cuantitativa (TGA-MS), morfología (TEM) y grado de cristalinidad (XRD y espectroscopía Raman).

El patrón de difracción (Figura 6.21) evidencia, por una parte, la inexistencia de la fase NiO y, por otra parte, la ausencia de sinterización, permaneciendo el tamaño de los cristalitas invariable (15 nm) después del ensayo. Por otra parte, se confirma la presencia de coque gráfico, debido a que la señal ubicada en  $2\theta=26,6^\circ$  (JCPDS 89-8487) es claramente visible. Debe indicarse que en el difractograma también se observan un conjunto de señales

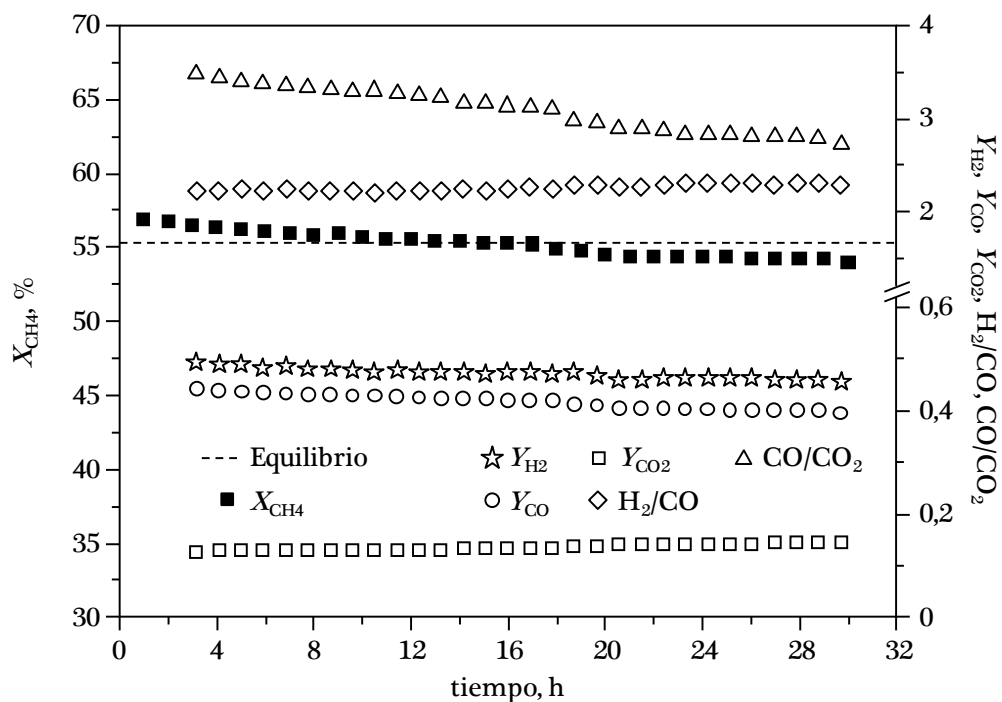


Figura 6.20. Evolución con el tiempo de reacción de la conversión de CH<sub>4</sub> y distribución de productos sobre el catalizador NiAl(21) (O/C=0,8; 60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 650 °C; 30 h).

correspondientes a  $\text{CaSiO}_3$  (JCPDS 80-0655), atribuibles a la lana de cuarzo utilizada en los ensayos catalíticos.

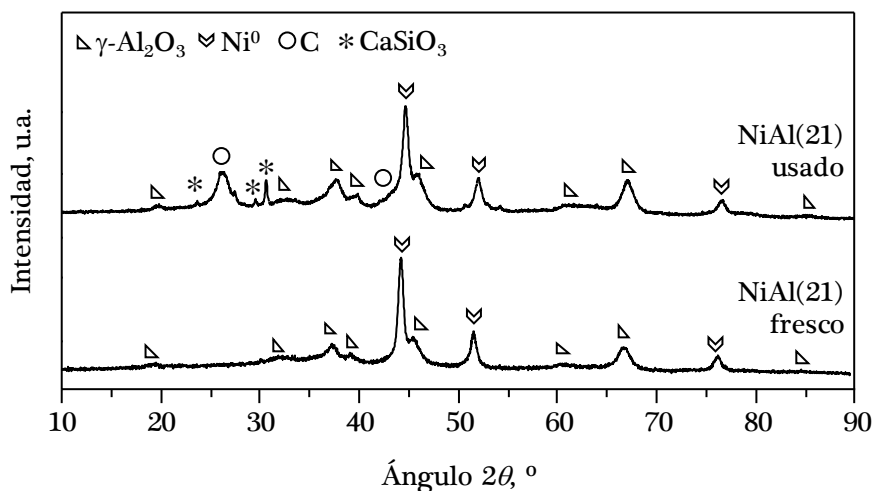


Figura 6.21. Difractograma del catalizador NiAl(21) usado ( $\text{O}/\text{C}=0,8$ ;  $60000 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ;  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 30 h).

Como se ha mencionado repetidamente, la posible formación de coque de naturaleza amorfa no puede ser detectada por XRD. Por este motivo, la muestra usada se ha caracterizado adicionalmente por espectroscopía Raman (Figura 6.22). El ajuste matemático con una función tipo Lorentziana del espectro experimental revela la presencia de dos bandas intensas a  $1360$  y  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , junto con un hombro posicionado en  $1610 \text{ cm}^{-1}$ . Las señales localizadas en  $1360 \text{ cm}^{-1}$  (conocida como banda D) y  $1610 \text{ cm}^{-1}$  (denominada banda D') están asociadas a especies carbonosas con estructuras imperfectas o desordenadas mientras que la banda centrada en  $1580 \text{ cm}^{-1}$  está ligada a la presencia de grafito. A partir de la relación observada entre las áreas de las bandas D y G, resulta evidente que sobre el catalizador se forman estructuras gráficas y amorfas con una distribución similar ( $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}=1,1$ ).

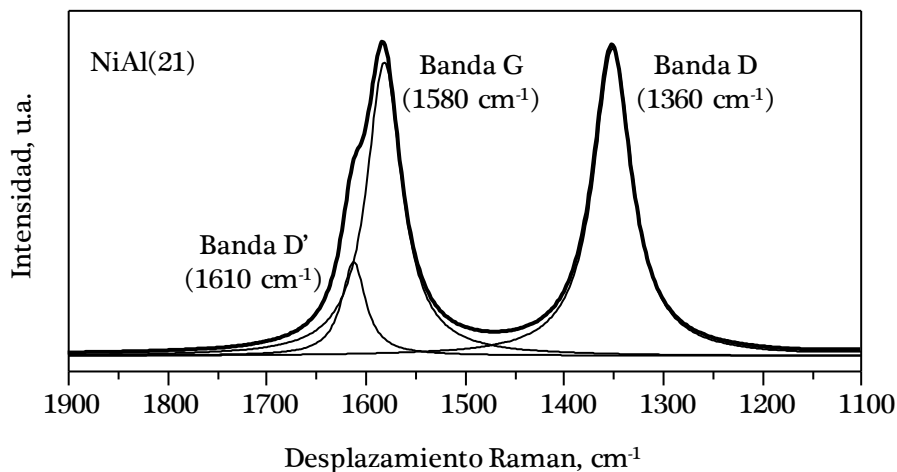


Figura 6.22. Espectro Raman del catalizador NiAl(21) usado (O/C=0,8; 60000 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 650 °C; 30 h).

Por otro lado, en lo relativo a las propiedades texturales, se aprecia que el área superficial disminuye considerablemente, de 102 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para el catalizador fresco hasta 74 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para la muestra usada, debido principalmente al taponamiento de poros por los residuos carbonosos depositados. La cantidad de coque formado, así como la temperatura necesaria para su combustión, se han determinado mediante análisis termogravimétrico en rampa (TGA-MS). En la Figura 6.23 se muestra la curva derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura.

Se aprecian dos contribuciones claras que corresponden, por una parte, a la oxidación del níquel por debajo de 350 °C, y por otra parte, a la combustión del coque depositado que ocurre en el intervalo 400-700 °C. El perfil de este último proceso está caracterizado por una señal prominente a 575 °C que está acompañada por un hombro a temperaturas inferiores (485 °C). De acuerdo con la elevada temperatura requerida para la combustión completa, se puede concluir que el material carbonoso depositado es mayoritariamente de

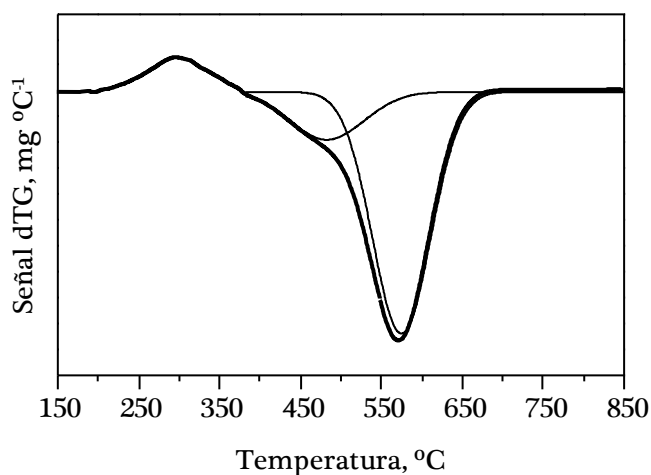


Figura 6.23. Curva derivada de la pérdida de masa con la temperatura del catalizador NiAl(21) usado ( $O/C=0,8$ ;  $60000 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ;  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $30 \text{ h}$ ).

naturaleza filamentosa, con una contribución relativamente baja de residuos de carácter amorfo. La cantidad total de coque es 14%, correspondiente a una selectividad de  $10,5 \mu\text{mol C mol CH}_{4,r}^{-1} \text{ h}^{-1}$ .

Finalmente, el análisis TEM corrobora que, tras la reacción, el catalizador está cubierto fundamentalmente por depósitos con morfología filamentosa (Figura 6.24). Esta formación de coque es coherente con el tamaño de partícula metálica determinado por TEM (20 nm), puesto que es conocido que esta morfología está favorecida a partir de un tamaño de partícula crítico de 5 nm [52,224].

En definitiva, se ha determinado que la deposición de coque aparece como principal responsable de la ligera pérdida de actividad con el tiempo que sufre la muestra NiAl(21) en condiciones severas de operación. Las reducidas caídas en la conversión y el rendimiento a  $\text{H}_2$  sugieren que la accesibilidad a los centros activos no se ve comprometida de forma notable. Mientras que el



impacto del coque es prácticamente imperceptible en la relación molar  $H_2/CO$ , su efecto es más notorio en la relación  $CO/CO_2$  como consecuencia de un mayor rendimiento a  $CO_2$  y una menor producción de  $CO$  (Figura 6.20).

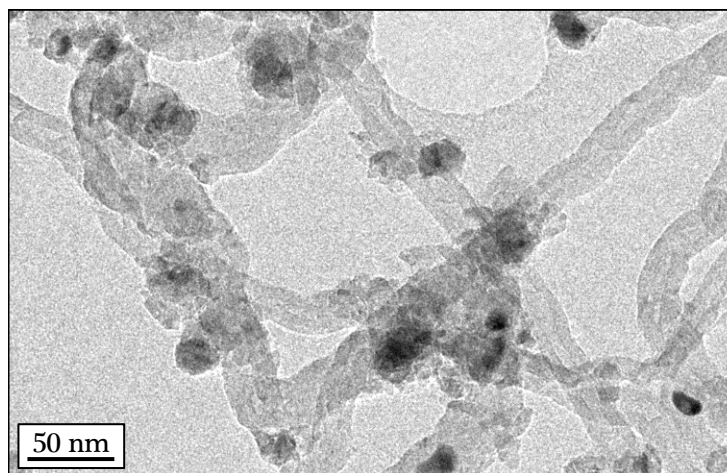


Figura 6.24. Micrografía TEM del catalizador NiAl(21) usado ( $O/C=0,8$ ;  $60000\text{ cm}^3\text{ CH}_4\text{ g}^{-1}\text{ h}^{-1}$ ;  $650\text{ }^\circ\text{C}$ ; 30 h).

## 6.6. VISIÓN GLOBAL Y CONCLUSIONES

Este capítulo ha realizado un análisis exhaustivo sobre la aplicabilidad en la oxidación parcial de metano de catalizadores  $Ni/Al_2O_3$  obtenidos a partir de espinelas de aluminato de níquel con relación molar  $Ni/Al$  inferior a la proporción estequiométrica ( $Ni/Al=0,50$ , equivalente a un contenido de níquel de 33% en peso). En particular, este estudio ha abordado la preparación y caracterización de estos precursores catalíticos sintetizados mediante precipitación con una carga metálica comprendida entre 12 y 33% en peso (que corresponde a un intervalo de relación molar  $Ni/Al$  de 0,12-0,37), la caracterización de los catalizadores activados por reducción a elevada temperatura y la evaluación de su comportamiento en el proceso bajo

diferentes condiciones de reacción. El planteamiento de esta novedosa investigación ha surgido a partir de los buenos resultados mostrados por la espinela estequiométrica y pretende constituir una alternativa a los catalizadores soportados sobre óxidos reducibles descritos en los capítulos anteriores.

Independientemente de la composición de los precursores, los cationes de níquel se encuentran siempre presentes dentro de una red cristalina tipo espinela, no detectándose la presencia de NiO segregado. No obstante, las espinelas subestequiométricas muestran una cierta distorsión de la celda unitaria, que es más evidente para relaciones molares bajas. Esta modificación de la longitud característica de la celda cúbica viene acompañada por un aumento significativo de la proporción relativa de cationes  $\text{Ni}^{2+}$  con coordinación octaédrica. La tendencia de los cationes para adoptar esta coordinación está favorecida para contenidos de níquel comprendidos entre 18 y 28%. Por otra parte, todos los precursores conservan una textura mesoporosa, con superficies específicas ( $103\text{-}119\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) considerablemente superiores a la mostrada por la espinela estequiométrica ( $87\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ).

Estas modificaciones estructurales tienen un impacto notorio sobre la reducibilidad de las muestras. Como tendencia general, se observa que a medida que disminuye el contenido de níquel la temperatura necesaria para la transformación de la espinela es más elevada, poniendo de manifiesto la mayor resistencia a la reducción de los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  con una coordinación octaédrica preferencial. En cualquier caso, la reducción completa de todas las muestras se logra con un tratamiento reductor a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Debe indicarse que el efecto de esta etapa de activación no induce cambios sustanciales en las propiedades texturales de los catalizadores resultantes ( $96\text{-}108\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ). Por otra parte, las partículas presentan un máximo en su tamaño (20 nm) para una carga

metálica del 21% frente a 12 nm para NiAl(33) y 13 nm para NiAl(18) y NiAl(15). La superficie metálica,  $18 \text{ m}^2_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}$  para NiAl(33), decrece progresivamente con el contenido de níquel. Sin embargo, para contenidos inferiores al 21%, no se aprecian cambios significativos,  $7.9 \text{ m}^2_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}$  para NiAl(21), NiAl(18) y NiAl(15).

Bajo condiciones de reacción que no inducen la formación de residuos carbonosos, definidas por una velocidad espacial de  $38400 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  y una alimentación con relación molar O/C=1, se puede constatar que el comportamiento de cualquiera de los catalizadores sintetizados es destacable, excepto el mostrado por el catalizador con la carga metálica más baja (NiAl(12)). Sin embargo, el alto rendimiento a  $\text{H}_2$  proporcionado por el catalizador NiAl(33) ( $Y_{\text{H}_2}=0,77$  a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $Y_{\text{H}_2}=0,67$  a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ) únicamente puede ser igualado por la muestra NiAl(21) ( $Y_{\text{H}_2}=0,80$  a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $Y_{\text{H}_2}=0,67$  a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ), siendo ligeramente inferior sobre las muestras NiAl(18) y NiAl(24). Estos resultados evidencian que el funcionamiento de los catalizadores no depende de la superficie metálica disponible, a tenor de las claras diferencias existentes entre las muestras. El comportamiento observado, no obstante, es coherente con una mayor actividad específica de las partículas de níquel procedentes de la reducción de cationes  $\text{Ni}^{2+}$  con coordinación octaédrica en la red de la espinela. Queda, por tanto, demostrada la importancia del control del entorno de coordinación, que puede ser optimizado en función de la relación molar Ni/Al del precursor catalítico.

El estudio discriminatorio de los catalizadores NiAl(21) y NiAl(33) operando bajo condiciones de operación más exigentes ha permitido identificar el catalizador más idóneo para el proceso POM. Aunque ambas muestras presentan un comportamiento estable en términos de conversión de  $\text{CH}_4$  y rendimiento a  $\text{H}_2$  ( $X_{\text{CH}_4}=67\%$  e  $Y_{\text{H}_2}=0,60$ ) durante 30 horas con una velocidad

espacial más alta ( $60000 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) y déficit de oxígeno en la alimentación ( $O/C=0,8$ ), se aprecian diferencias considerables en la selectividad hacia la formación de residuos carbonosos. De hecho, el catalizador subestequiométrico exhibe una tendencia muy reducida a la deposición de coque ( $0,8 \mu\text{mol C mol CH}_{4,r}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ), incluso operando a bajas temperaturas ( $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ), en comparación con la muestra NiAl(33) ( $71 \mu\text{mol C mol CH}_{4,r}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ).

Se concluye que los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  con una coordinación octaédrica preferencial dan lugar a centros metálicos que no solo son altamente activos en la conversión de la alimentación a gas de síntesis, sino que además desfavorecen la descomposición de metano de forma apreciable. Estas características, sumadas a su menor concentración de níquel (21%), confieren al catalizador NiAl(21) cualidades excepcionales (bajo coste incluido) para llevar a cabo la oxidación parcial de metano bajo distintas condiciones de reacción durante periodos de operación de larga duración.

A modo de valoración global del comportamiento en la oxidación parcial de los catalizadores de níquel investigados, a continuación se ofrece una visión comparativa que permite definir el catalizador óptimo en función de las condiciones de operación del proceso POM. La Figura 6.25 incluye los resultados en términos de rendimiento a  $\text{H}_2$  alcanzados bajo condiciones de operación moderadas ( $O/C=1$ ,  $38400 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , 3 horas) a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Dejando aparte el ya demostrado beneficio que supone la utilización de aluminato de níquel estequiométrico sobre óxido de níquel como fase precursora, se puede comprobar que sobre los catalizadores con un contenido de níquel entre 13-18% en peso (NiAl(15)- $\text{CeO}_2$ , NiAl(15)-CZ, NiAl(15) y NiAl(18)), el rendimiento a  $\text{H}_2$  es similar. Aunque existen diferencias entre la proporción relativa entre níquel y aluminio de estas muestras, la actividad está

CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES DE NÍQUEL DERIVADOS DE ESPINELAS SUBESTEQUIOMÉTRICAS

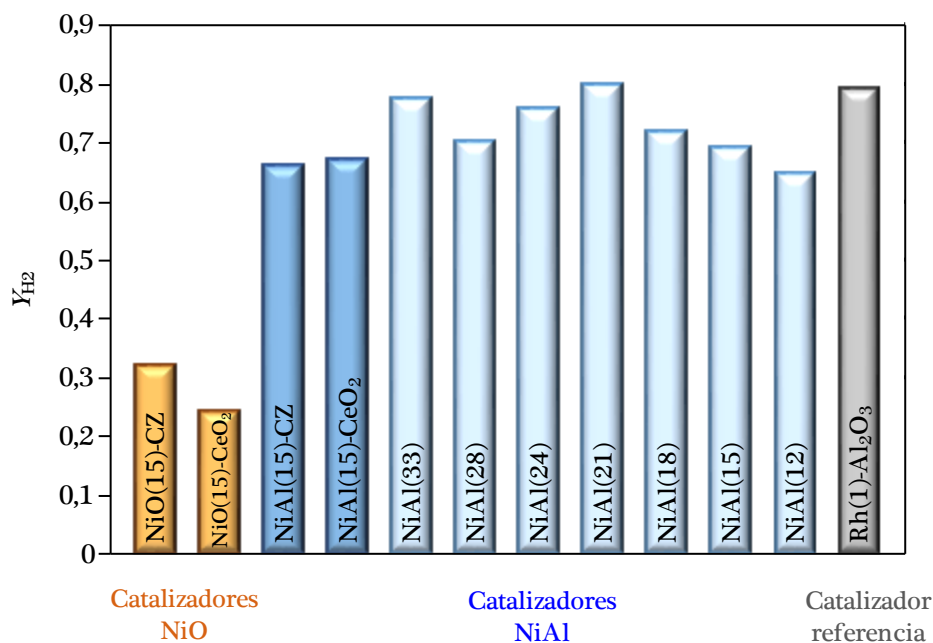


Figura 6.25. Rendimiento a H<sub>2</sub> sobre varios catalizadores bajo condiciones de operación estequiométricas (O/C=1; 38400 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 700 °C, 3 h).

condicionada por la semejanza de la superficie de níquel (7-11 m<sup>2</sup><sub>Ni</sub> g<sup>-1</sup>). Por tanto, el empleo de óxidos reducibles como soporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce(Zr)O<sub>2</sub>) no aporta una ventaja reseñable frente a la alúmina generada en la reducción de las espinelas subestequiométricas. Sobre catalizadores con un contenido de níquel ligeramente superior, 21-24% en peso (NiAl(21) y NiAl(24)), se obtienen resultados catalíticos equiparables a los mostrados por la espinela estequiométrica (NiAl(33)) y el catalizador comercial de rodio (Rh(1)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

En resumen, en virtud de su contenido de níquel moderado y máximo rendimiento a H<sub>2</sub>, el catalizador NiAl(21) constituye la mejor formulación para el proceso POM llevado a cabo bajo condiciones no proclives a la formación de residuos carbonosos.

Para un escenario de operación más severo caracterizado por una alimentación de oxígeno subestequiométrica ( $O/C=0,8$ ), una velocidad espacial más elevada ( $60000 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) y un periodo de reacción más extenso (30 horas), la selección del catalizador de níquel más adecuado ha tenido en cuenta, junto al rendimiento a  $\text{H}_2$ , la selectividad hacia la formación de coque. Por regla general, la casi siempre inevitable deposición de residuos carbonosos no ha inducido cambios notorios en la estabilidad catalítica, pero resulta evidente que es un proceso indeseable ya que a largo plazo puede ocasionar problemas serios en la unidad de reacción.

La Figura 6.26 compara el rendimiento a  $\text{H}_2$  y la selectividad hacia la formación de coque para cada catalizador estudiado. En este caso, la utilización de óxidos reducibles (especialmente  $\text{CeO}_2$ ) modificados con  $\text{La}_2\text{O}_3$  conduce a

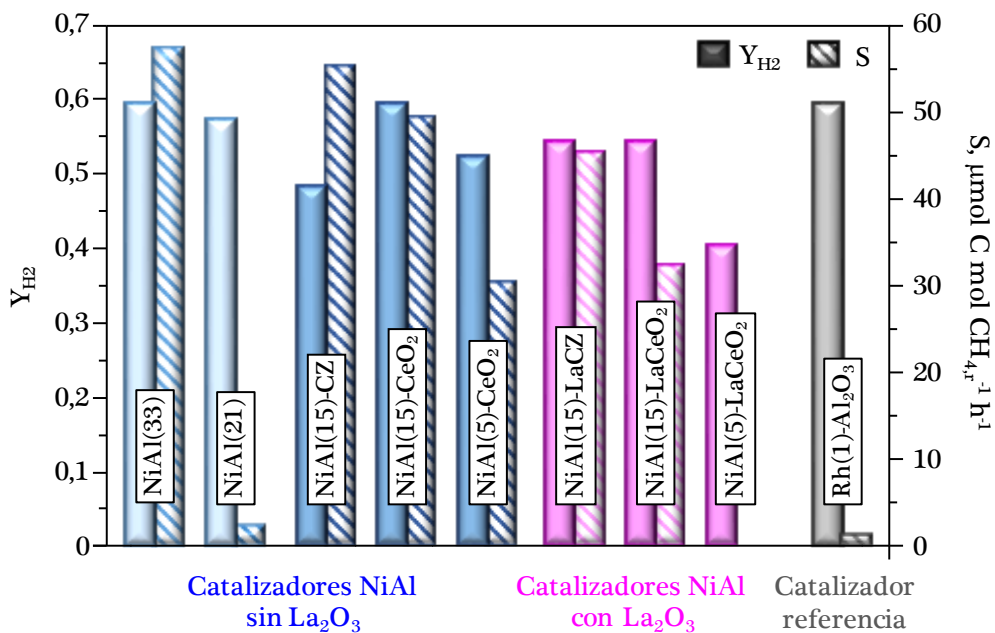


Figura 6.26. Rendimiento a  $\text{H}_2$  y formación de coque sobre varios catalizadores bajo condiciones de operación subestequiométricas ( $O/C=0,8$ ;  $60000 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ;  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , 30 h).

catalizadores interesantes, resaltando el catalizador del 5% de níquel en peso soportado sobre  $\text{LaCeO}_2$ , que proporciona un buen compromiso entre un rendimiento a  $\text{H}_2$  aceptable y una nula formación de coque. No obstante, nuevamente el catalizador NiAl(21) se sitúa como el sistema con mejores prestaciones dado que, junto a un nivel de actividad comparable al del catalizador Rh(1)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , no fomenta la generación de depósitos carbonosos.





## Capítulo 7

### COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN EL REFORMADO CON VAPOR DE AGUA DE METANO

---



## 7. COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN EL REFORMADO CON VAPOR DE AGUA DE METANO

Los resultados mostrados hasta el momento han estado dirigidos al estudio del funcionamiento de los catalizadores de níquel sintetizados en la oxidación parcial de metano, llevada a cabo bajo condiciones de reacción variables. Dadas las buenas prestaciones alcanzadas, se ha considerado oportuno evaluar la versatilidad de algunas de las muestras en la principal estrategia de reformado alternativa al proceso POM, constituida por el reformado con vapor de agua de metano (SRM, *Steam Reforming of Methane*) (Reacción 1.1). Esta tecnología tiene como ventaja sobre la oxidación parcial el valor superior de la relación molar H<sub>2</sub>/CO que se puede alcanzar (3 frente a 2). Aunque se trata de un proceso endotérmico y requiere una entrada de energía extra para vaporizar el agua, la reacción SRM es el proceso de reformado más empleado a escala industrial. De hecho, esta tecnología satisface el 95% de la demanda de hidrógeno en Estados Unidos y el 50% de la demanda a nivel mundial [297,298].



En la práctica, el reformado con vapor de agua de metano se lleva a cabo a elevadas temperaturas, entre 700 y 900 °C. Sin embargo, resulta evidente que el descenso significativo de estos niveles térmicos constituye un desafío de alto interés debido al considerable ahorro económico asociado. Entre otras ventajas, esta reducción de la temperatura de operación implicaría un menor aporte calorífico y un abaratamiento de los materiales de construcción de los elementos del proceso [299]. Asimismo, una menor temperatura de reacción permitiría disminuir el contenido de CO de la corriente de salida del reactor

debido a que en estas condiciones la reacción *water gas shift* está favorecida (Reacción 1.2). Esto, a su vez, se puede traducir en una menor complejidad de las etapas posteriores para el acondicionamiento de esta corriente como alimentación de ciertas pilas de combustible (p.ej. PEMFC) [300,301].

Numerosos estudios bibliográficos sobre el efecto de la relación molar  $H_2O/C$  de la alimentación ponen de manifiesto la necesidad de utilizar un exceso de agua a fin de obtener un elevado rendimiento a  $H_2$  y evitar una posible desactivación por deposición de residuos carbonosos [302-305]. Por estos motivos, a nivel industrial es muy común el empleo de relaciones molares comprendidas entre 2,5 y 4,5 [299,302,306,307].

Considerando el comportamiento superior en la oxidación parcial de los catalizadores derivados de aluminato de níquel frente a los sintetizados a partir de NiO, el conjunto de catalizadores seleccionados para el estudio de su viabilidad en el reformado con vapor de agua incluye exclusivamente muestras tipo NiAl. La atención se ha focalizado en los catalizadores soportados NiAl(15)- $CeO_2$  y NiAl(15)-CZ y el catalizador sintetizado a partir de la espinela subestequiométrica NiAl(21). Como sistemas de referencia se han analizado también el catalizador másico NiAl(33) y el catalizador comercial de rodio (Rh(1)- $Al_2O_3$ ). La exclusión de los catalizadores con  $La_2O_3$  como promotor, que han mostrado prestaciones notables bajo condiciones de operación proclives a la formación de residuos carbonosos, está justificada porque el estudio discriminatorio se llevará a cabo inicialmente con una relación molar  $H_2O/C$  elevada ( $H_2O/C=3$ ). No obstante, en fases posteriores del estudio se examinarán la influencia de la composición de la alimentación con relaciones molares  $H_2O/C$  comprendidas entre 0,6 y 4, así como la estabilidad durante periodos de operación prolongados (30 horas).

## 7.1. EVALUACIÓN DEL MODO DE OPERACIÓN Y ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES

Para comenzar, el interés se ha centrado en confirmar el potencial de los catalizadores basados en  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  en el reformado con vapor agua de metano. Como catalizador modelo se ha optado por la muestra másica  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  derivada de la espinela estequiométrica  $\text{NiAl}(\text{33})$ . De este modo, con una relación molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=3$  y una velocidad espacial de  $38400 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  se ha examinado su comportamiento con la temperatura. El ensayo se ha realizado con una alimentación de composición  $10\%\text{CH}_4/30\%\text{H}_2\text{O}/60\%\text{N}_2$  y un caudal total de  $800 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

El catalizador (0,125 g) ha sido activado siguiendo el mismo procedimiento empleado para la oxidación parcial, es decir, mediante una etapa de reducción con hidrógeno diluido ( $5\%\text{H}_2/\text{N}_2$ ) a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas. El enfriamiento del lecho catalítico hasta  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  se ha realizado en una atmósfera inerte. Alcanzada esta temperatura, se ha introducido la alimentación gaseosa y se ha comenzado con el calentamiento progresivo del reactor, con un registro de datos cromatográficos en intervalos de  $25\text{-}50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Las condiciones de reacción están recogidas con mayor detalle en el Apartado 2.3.3. La conversión de metano ( $X_{\text{CH}_4}$ ) se ha determinado de acuerdo a la Ecuación 2.12.

Los resultados de evolución de la actividad con la temperatura en sentido ascendente ( $200\text{-}850 \text{ }^\circ\text{C}$ ) se representan en la Figura 7.1. Se aprecia una actividad catalítica nula hasta  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura a partir de la cual ésta aumenta súbitamente con conversiones de 47 y 85% a  $725$  y  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. A partir de este nivel térmico el incremento es más gradual ( $X_{\text{CH}_4}=97\%$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ), y tendente hacia los valores establecidos por el equilibrio termodinámico. Este peculiar comportamiento ciertamente guarda un

paralelismo con el funcionamiento del catalizador en la oxidación parcial, donde tras una actividad despreciable a bajas temperaturas, se observa un ascenso repentino de la conversión (Figura 4.1).

Bajo la hipótesis de que la fase metálica se oxida a NiO con relativa facilidad en una atmósfera rica en vapor de agua, se ha analizado el estado del catalizador a una temperatura intermedia de 500 °C mediante difracción de rayos X (Figura 7.2). Así, se distinguen claramente las señales características de la fase NiO ( $2\theta=37,5^\circ, 43,6^\circ, 63,2^\circ, 75,7^\circ$  y  $79,5^\circ$ ) y se detecta simultáneamente la desaparición total de las reflexiones atribuibles al níquel metálico ( $2\theta=44,7^\circ, 51,9^\circ$  y  $76,5^\circ$ ). Parece, por tanto, obvio que en presencia de vapor de agua ocurre la oxidación completa de la fase metálica y que ésta se produce a bajas temperaturas. El óxido de níquel es virtualmente inactivo hasta 700 °C, temperatura suficientemente alta para que se produzca la cantidad necesaria de

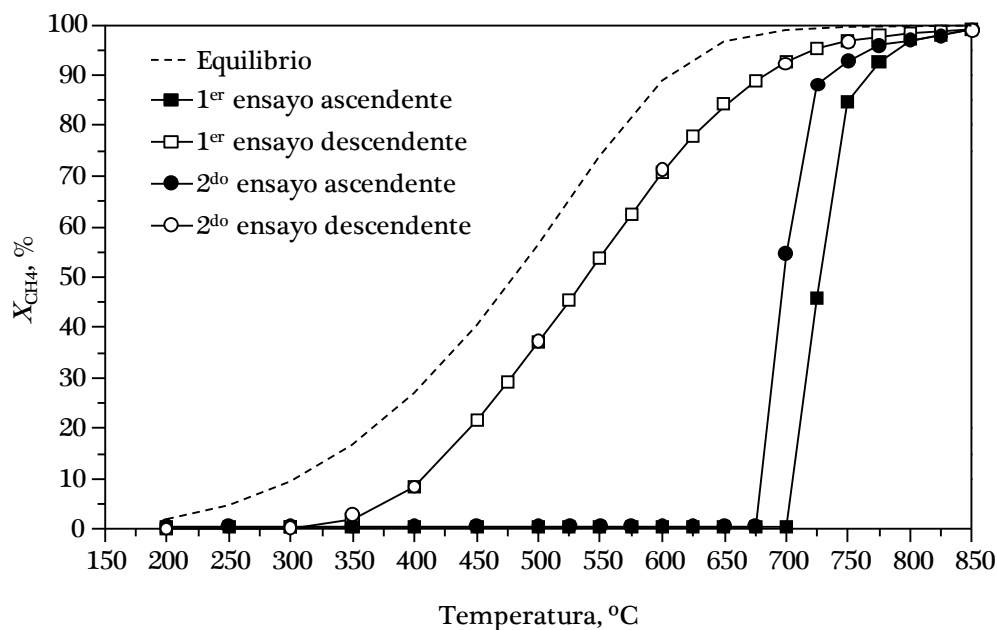


Figura 7.1. Conversión de  $\text{CH}_4$  sobre el catalizador NiAl(33) en función de la temperatura ( $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=3$ ;  $38400 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ).

productos ( $H_2$  y  $CO$ ) que permita nuevamente la reducción a níquel metálico, con el consecuente aumento súbito de la conversión con la temperatura.

En un segundo ensayo consecutivo se ha examinado la respuesta del catalizador variando la temperatura en sentido descendente, esto es, de 850 a 200 °C. Se ha mantenido la misma secuencia de intervalos de temperatura y toma de análisis cromatográficos. Los resultados alcanzados se han incluido en la Figura 7.1 y revelan un perfil de conversión sin cambios abruptos de pendiente. En el intervalo 750-850 °C los valores son idénticos en ambos ensayos. Sin embargo, a medida que la temperatura de reacción disminuye el nivel de conversión desciende progresivamente.

Estas evidencias sugieren que la evaluación del comportamiento catalítico operando con rampa de temperatura descendente permite conservar la fase activa reducida y, por eso, es un procedimiento adecuado para determinar su verdadero potencial en el reformado con vapor de agua. De

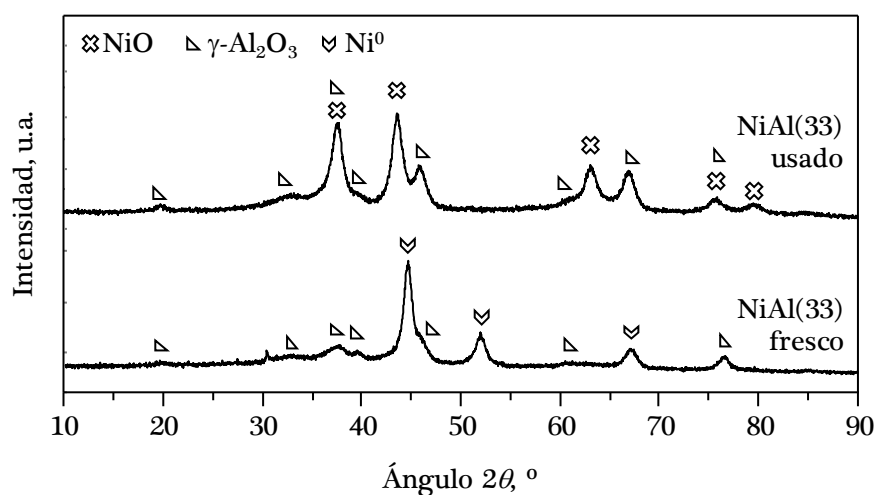


Figura 7.2. Difractograma del catalizador NiAl(33) usado (extraído a 500 °C en el ensayo con rampa de temperatura ascendente 200-850 °C;  $H_2O/C=3$ ;  $38400\text{ cm}^3\text{ CH}_4\text{ g}^{-1}\text{ h}^{-1}$ ).

hecho, si se analiza mediante XRD la muestra al final de este experimento, es decir, tras el último nivel térmico de 200 °C, se comprueba que únicamente son visibles las señales de difracción del níquel metálico ( $2\theta=44,7^\circ$ ,  $51,9^\circ$  y  $76,5^\circ$ ), descartándose la presencia de NiO (Figura 7.3).

Con objeto de comprobar si este comportamiento altamente dependiente del modo de análisis térmico es repetitivo, se ha realizado el mismo ensayo por segunda vez. Los resultados mostrados en la Figura 7.1 confirman que el lazo de histéresis en el perfil de conversión se mantiene en un segundo ciclo de operación con ascenso y descenso de la temperatura. Debe destacarse que los niveles de conversión son coincidentes en las dos ocasiones que se procede al enfriamiento progresivo, si bien el salto repentino de la conversión con rampa ascendente no se produce exactamente en el mismo nivel térmico (700 y 675 °C, en el primer y segundo ciclo, respectivamente). A partir de estas evidencias se puede deducir que a 200 °C el catalizador se encuentra reducido pero no es activo en la reacción de reformado y que la oxidación a NiO en

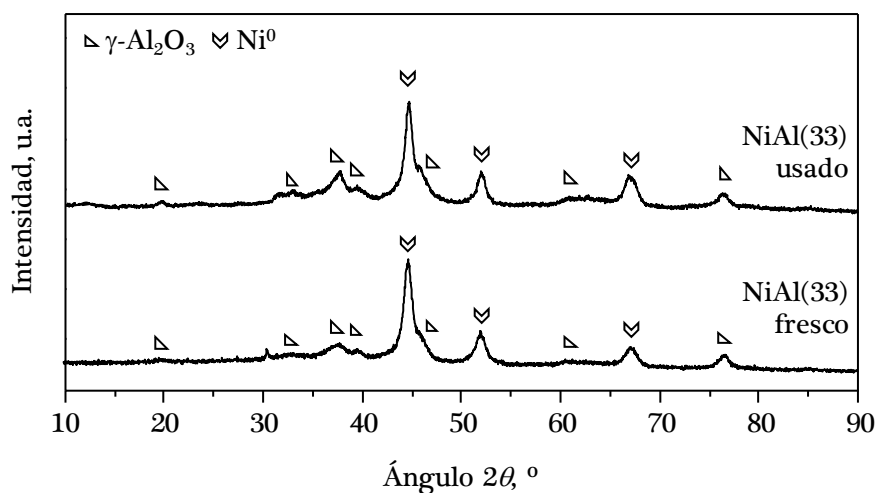


Figura 7.3. Difractograma del catalizador NiAl(33) usado (extraído a 200 °C en el ensayo con rampa de temperatura descendente 850-200 °C;  $H_2O/C=3$ ;  $38400\text{ cm}^3\text{ CH}_4\text{ g}^{-1}\text{ h}^{-1}$ ).



presencia de agua se produce cuando se eleva la temperatura por encima de 300 °C.

En lo concerniente a los productos, su distribución se incluye en la Figura 7.4 en términos de composición en base seca en función de la temperatura, tanto en sentido ascendente como descendente. Debe indicarse que las dos distribuciones son muy semejantes para ambos ciclos y por consiguiente, se ha optado por mostrar únicamente los resultados correspondientes al primer ciclo. A fin de evaluar el comportamiento realmente representativo del proceso SRM, se comenzará con la discusión de la distribución observada cuando la temperatura desciende progresivamente.

El metano comienza a reaccionar a partir de 350 °C dando lugar a la formación de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, junto con pequeñas cantidades de CO. Esta distribución de productos claramente indica que a temperaturas bajas la reacción de *water gas shift* (Reacción 1.2) está favorecida en el proceso. A medida que aumenta la temperatura, la producción de H<sub>2</sub> se incrementa paulatinamente para permanecer prácticamente constante a partir de 725 °C. En cuanto al CO y CO<sub>2</sub> se refiere, a partir de 600 °C la concentración de CO aumenta progresivamente mientras que en el perfil de CO<sub>2</sub> se advierte un ligero descenso. Esta observación sugiere que a elevadas temperaturas la reacción *water gas shift* inversa tiene una importancia considerable. Debe señalarse que la distribución de productos obtenida en el intervalo 750-850 °C es virtualmente idéntica independientemente del modo de operación, ascendente o descendente, siendo una evidencia adicional de que el catalizador se encuentra completamente reducido reformando la alimentación.

A modo de conclusión parcial de este análisis, se ha decidido que todos los ensayos catalíticos posteriores correspondientes al proceso SRM serán

llevados a cabo siguiendo un modo de operación con rampa de temperatura descendente. Bajo esta consideración, se ha procedido a evaluar el potencial de varios catalizadores sintetizados en esta estrategia de reformado empleando las condiciones de reacción anteriormente establecidas ( $38400 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=3$ ,  $850\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Junto con el catalizador NiAl(33), se han seleccionado los sistemas catalíticos NiAl(15)-CeO<sub>2</sub>, NiAl(15)-CZ, NiAl(21) y el catalizador comercial Rh(1)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que han sido activados por reducción a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $700 \text{ }^\circ\text{C}$  para el catalizador de rodio). El análisis comparativo se ha realizado con los mismos índices de reacción utilizados en el proceso POM: conversión de CH<sub>4</sub> (Ecuación 2.12), rendimientos a H<sub>2</sub> (Ecuación 2.13), CO (Ecuación 2.14) y CO<sub>2</sub> (Ecuación 2.15) y relaciones molares H<sub>2</sub>/CO y CO/CO<sub>2</sub>. La evolución de la conversión de CH<sub>4</sub> en función de la temperatura se ilustra en la Figura 7.5,

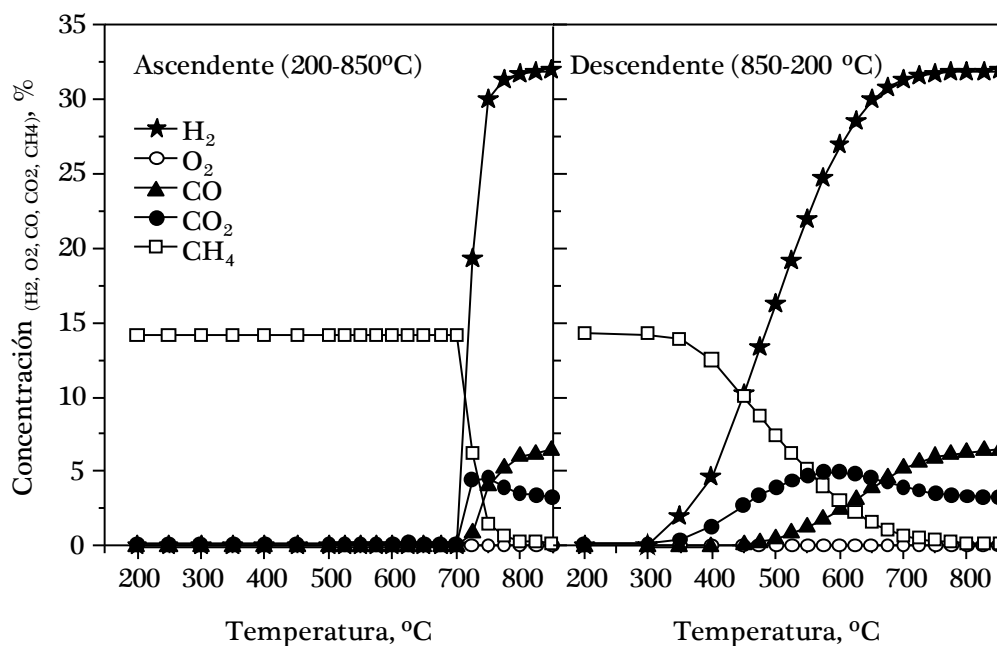


Figura 7.4. Distribución de productos sobre el catalizador NiAl(33) en función de la temperatura en sentido ascendente y descendente ( $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=3$ ;  $38400 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ).

junto con la correspondiente curva de equilibrio. Los rendimientos y las relaciones molares características se incluyen en la Tabla 7.1 para los niveles térmicos de 550, 650, 700, 750 y 850 °C.

Las dos espinelas másicas y el catalizador NiAl(15)-CZ, con una conversión entre 87-93% a 700 °C, presentan un comportamiento comparable al exhibido por el catalizador comercial de rodio ( $X_{\text{CH}_4}=90\%$  a 700 °C). Nótese que, pese a las marcadas diferencias existentes en el contenido metálico (21 y 33% en peso de níquel para NiAl(21) y NiAl(33)) y en la superficie metálica accesible ( $7$  y  $18 \text{ m}^2_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}$ , respectivamente), las dos espinelas reducidas alcanzan un nivel de conversión semejante. Se deduce, por tanto, que también en el reformado con vapor de agua de metano la actividad específica de los centros metálicos procedentes de cationes  $\text{Ni}^{2+}$  con coordinación octaédrica preferencial

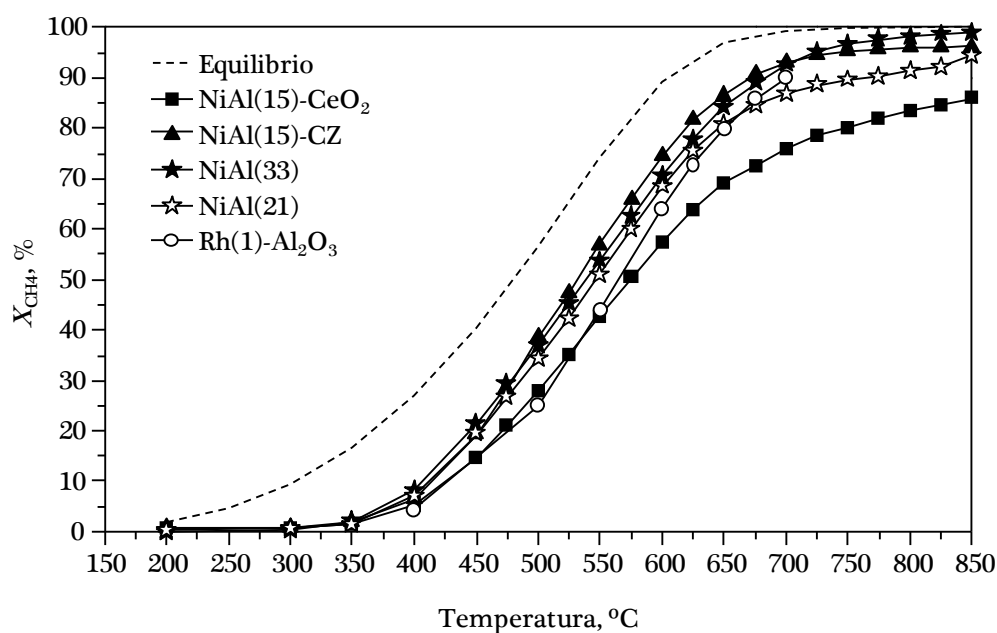


Figura 7.5. Conversión de  $\text{CH}_4$  sobre varios catalizadores en función de la temperatura ( $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=3$ ;  $38400 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ; 850-200 °C).

Tabla 7.1. Conversión de CH<sub>4</sub> y distribución de productos sobre varios catalizadores (H<sub>2</sub>O/C=3; 38400 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>).

Catalizador	T, °C	X <sub>CH<sub>4</sub></sub> , %	Y <sub>H<sub>2</sub></sub>	Y <sub>CO</sub>	Y <sub>CO<sub>2</sub></sub>	H <sub>2</sub> /CO	CO/CO <sub>2</sub>
NiAl(33)	550	54	0,92	0,10	0,39	18,0	0,3
	650	84	1,38	0,34	0,43	8,0	0,8
	700	93	1,49	0,52	0,37	6,7	1,1
	750	97	1,53	0,45	0,40	5,9	1,4
	850	99	1,53	0,61	0,30	5,0	2,0
NiAl(21)	550	51	0,91	0,10	0,41	17,3	0,3
	650	81	1,38	0,35	0,39	7,8	0,9
	700	87	1,46	0,46	0,34	6,4	1,3
	750	90	1,50	0,50	0,32	6,0	1,6
	850	95	1,54	0,59	0,28	5,2	2,1
NiAl(15)-CeO <sub>2</sub>	550	43	0,81	0,08	0,34	19,5	0,2
	650	69	1,25	0,29	0,40	8,5	0,7
	700	76	1,36	0,38	0,38	7,2	1,0
	750	80	1,41	0,45	0,35	6,3	1,3
	850	86	1,48	0,54	0,32	5,5	1,7
NiAl(15)-CZ	550	57	1,04	0,13	0,44	16,1	0,3
	650	87	1,52	0,43	0,44	7,1	1,0
	700	93	1,60	0,52	0,41	6,1	1,3
	750	95	1,61	0,58	0,37	5,5	1,6
	850	96	1,59	0,65	0,32	4,9	2,1
Rh(1)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	44	0,81	0,15	0,29	10,7	0,5
	650	80	1,44	0,39	0,41	7,3	1,0
	700	90	1,59	0,49	0,41	6,4	1,2
Equilibrio	550	74	1,37	0,23	0,51	11,9	0,4
	650	97	1,68	0,51	0,46	6,7	1,1
	700	99	1,70	0,58	0,42	5,9	1,4
	750	100	1,68	0,62	0,38	5,4	1,7
	850	100	1,65	0,69	0,31	4,8	2,2

es considerable. Asimismo, es notoria la disparidad en la actividad mostrada por los dos catalizadores NiAl soportados, a pesar de que poseen superficies metálicas similares ( $7\text{-}11\text{ m}^2_{\text{Ni}}\text{ g}^{-1}$ ). Por ejemplo, a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  la conversión proporcionada por la muestra NiAl(15)-CZ es 93%, que contrasta con 76% alcanzada por el catalizador NiAl(15)-CeO<sub>2</sub>.

Considerando el rendimiento a H<sub>2</sub>, esta tendencia en el comportamiento es igualmente aplicable, siendo los catalizadores NiAl(33) y NiAl(21) altamente selectivos hacia H<sub>2</sub> con valores de rendimiento semejantes ( $Y_{\text{H}_2}=1,46\text{-}1,49$  a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ), aunque por detrás de los catalizadores NiAl(15)-CZ y Rh(1)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $Y_{\text{H}_2}=1,59\text{-}1,60$  a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ). Por su parte, la muestra NiAl(15)-CeO<sub>2</sub> es la que menos cantidad de H<sub>2</sub> produce ( $Y_{\text{H}_2}=1,36$  a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ). Como aspecto general, sobre todos los catalizadores examinados se comprueba que a bajas temperaturas la formación de CO<sub>2</sub> está promovida para paulatinamente decrecer en favor de la aparición de CO. Como ejemplo, para el catalizador NiAl(33) la relación molar CO/CO<sub>2</sub> aumenta desde 0,3 a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  hasta 2,0 a  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . De modo consistente, la relación molar H<sub>2</sub>/CO disminuye desde 18,0 a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  hasta 5,0 a  $850\text{ }^\circ\text{C}$ .

La Tabla 7.2 incluye las propiedades texturales de los catalizadores de níquel usados. La posible modificación de estas características con respecto a las muestras frescas se ha utilizado para una evaluación preliminar de su estabilidad. En este sentido, debe indicarse que en ningún caso se ha detectado la formación de depósitos carbonosos mediante TGA-MS. En el caso de los catalizadores máscicos (NiAl(33) y NiAl(21)) y el catalizador soportado sobre CZ (NiAl(15)-CZ), la superficie específica permanece prácticamente invariable. Sin embargo, el catalizador soportado sobre ceria, con una superficie inicial de  $48\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , experimenta un descenso significativo hasta  $33\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Esta caída de área apunta a que es responsable de su actividad moderada en comparación con su homólogo NiAl(15)-CZ. Más concretamente, este impacto notable sobre las

Tabla 7.2. Propiedades estructurales de los catalizadores usados ( $H_2O/C=3$ ;  $38400 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ).

Catalizador	$S_{\text{BET}}, \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$V_p, \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$d_p, \text{ \AA}$
NiAl(15)-CeO <sub>2</sub>	33 (48)	0,15 (0,18)	192 (163)
NiAl(15)-CZ	43 (48)	0,19 (0,17)	168 (115)
NiAl(33)	72 (78)	0,30 (0,32)	140 (118)
NiAl(21)	94 (102)	0,29 (0,32)	122 (91)

Los valores entre paréntesis corresponden a los catalizadores frescos.

propiedades texturales puede estar ligado a la baja resistencia hidrotérmica de la ceria [308,309].

Para verificar esta hipótesis ambos soportes (CeO<sub>2</sub> y CZ) han sido sometidos a un tratamiento térmico a 850 °C durante 2 horas en presencia de vapor de agua (30% H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>). Estas muestras han sido caracterizadas texturalmente, evidenciándose una pérdida de área elevada sobre la ceria (de 30 a 4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) pero un efecto despreciable sobre el óxido mixto CZ (de 24 a 22 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) (Tabla 7.3). El análisis de la movilidad de las especies de oxígeno mediante H<sub>2</sub>-TPR (Figura 7.6) también refleja divergencias entre ambos soportes. En el caso de CeO<sub>2</sub> se constata una influencia apreciable tras el envejecimiento hidrotérmico. Además del descenso de la reducibilidad, de 1,63 a 1,10 mmol H<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>, la posición del máximo del perfil se desplaza a valores más elevados, de 730 a 840 °C (Figura 7.6). Por el contrario, el óxido mixto CZ

Tabla 7.3. Propiedades físico-químicas de los soportes CeO<sub>2</sub> y CZ frescos y sometidos a envejecimiento hidrotérmico (30% H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>; 850 °C; 2 h).

Soporte	$S_{\text{BET}}, \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$U_{\text{Ce}}, \text{ mmol H}_2 \text{ g}^{-1}$	Temperatura del máximo del perfil H <sub>2</sub> -TPR, °C
CeO <sub>2</sub>	4 (30)	1,10 (1,63)	840 (730)
CZ	22 (24)	0,49 (0,49)	600 (625)

Los valores entre paréntesis corresponden a los soportes frescos.

presenta una mayor resistencia hidrotérmica en vista de que sus propiedades redox (movilidad de especies de oxígeno y temperatura del máximo del perfil) apenas se ven afectadas con respecto al soporte fresco (Figura 7.6 y Tabla 7.3).

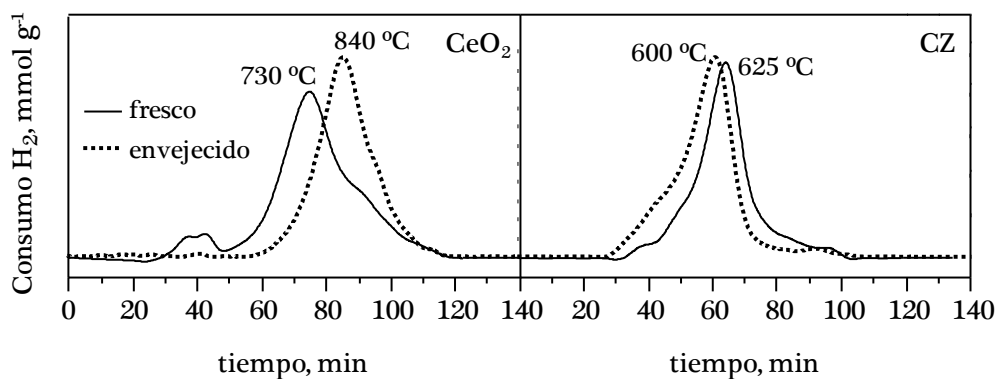


Figura 7.6. Perfiles de reducción a temperatura programada de los soportes CeO<sub>2</sub> y CZ frescos y sometidos a envejecimiento hidrotérmico (30% H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>; 850 °C; 2 h).

## 7.2. INFLUENCIA DE LA RELACIÓN MOLAR H<sub>2</sub>O/C Y ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA

Tras contrastar el potencial de varios catalizadores en el reformado con vapor de agua, este estudio se ha complementado con el análisis de la influencia de la cantidad de agua alimentada. De hecho, teniendo en cuenta la endotermicidad de la estrategia SRM y el aporte de energía adicional que implica el uso de vapor de agua, desde el punto de vista operacional y económico la optimización de la relación molar H<sub>2</sub>O/C empleada supone un aspecto de gran interés.

Por este motivo, se ha llevado a cabo un conjunto de experimentos en los que se ha variado la relación molar H<sub>2</sub>O/C entre 0,6 y 4. En concreto, las

relaciones estudiadas han sido 0,6, 1, 2, 3 y 4. Para estos ensayos se ha fijado una concentración de 10%CH<sub>4</sub> y un caudal total de 800 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Operando con una velocidad espacial de 38400 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, el efecto de la composición de la alimentación se ha evaluado con una rampa de temperatura en sentido descendente (850-200 °C). Estos aspectos experimentales se recogen de manera más detallada en el Apartado 2.3.3. Como catalizador, se ha seleccionado la muestra NiAl(15)-CZ (0,125 g), ya que entre las formulaciones investigadas ha demostrado ser la más eficaz para el proceso SRM. El estudio se ha realizado a través de la evolución con la temperatura de la conversión de CH<sub>4</sub>, los rendimientos a H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub> y las relaciones molares H<sub>2</sub>/CO y CO/CO<sub>2</sub> (Figura 7.7).

A primera vista, se encuentra que la conversión de CH<sub>4</sub> proporcionada por el catalizador NiAl(15)-CZ se incrementa considerablemente cuando la relación molar H<sub>2</sub>O/C aumenta desde 0,6 hasta 2 ( $X_{CH_4}$ =52, 72 y 90% a 700 °C para relaciones molares H<sub>2</sub>O/C de 0,6, 1 y 2, respectivamente). Sin embargo, a partir de este valor crítico la mejora en la actividad no es significativa ( $X_{CH_4}$ =93 y 91% a 700 °C para relaciones H<sub>2</sub>O/C de 3 y 4, respectivamente).

De manera análoga, en términos de rendimiento a H<sub>2</sub>, se aprecia una tendencia similar, es decir, la producción de H<sub>2</sub> es superior a medida que aumenta la cantidad de agua alimentada ( $Y_{H_2}$ =0,80-1,50 a 700 °C para relaciones H<sub>2</sub>O/C de 0,6-3, respectivamente), pero por encima de una concentración de 30%H<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>O/C=3), no se aprecian incrementos sustanciales en el rendimiento ( $Y_{H_2}$ =1,60-1,65 para relaciones H<sub>2</sub>O/C de 3 y 4, respectivamente). Estos resultados son consistentes con la mayor extensión de la reacción *water gas shift* para contenidos H<sub>2</sub>O/C=4, que conducen a una formación preferencial de CO<sub>2</sub> en vez de CO. Así, a 700 °C se obtienen rendimientos a CO<sub>2</sub> de 0,41 para H<sub>2</sub>O/C=3 y de 0,48 para H<sub>2</sub>O/C=4 y rendimientos a CO de 0,52 para H<sub>2</sub>O/C=3 y



COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN EL  
REFORMADO CON VAPOR DE AGUA DE METANO

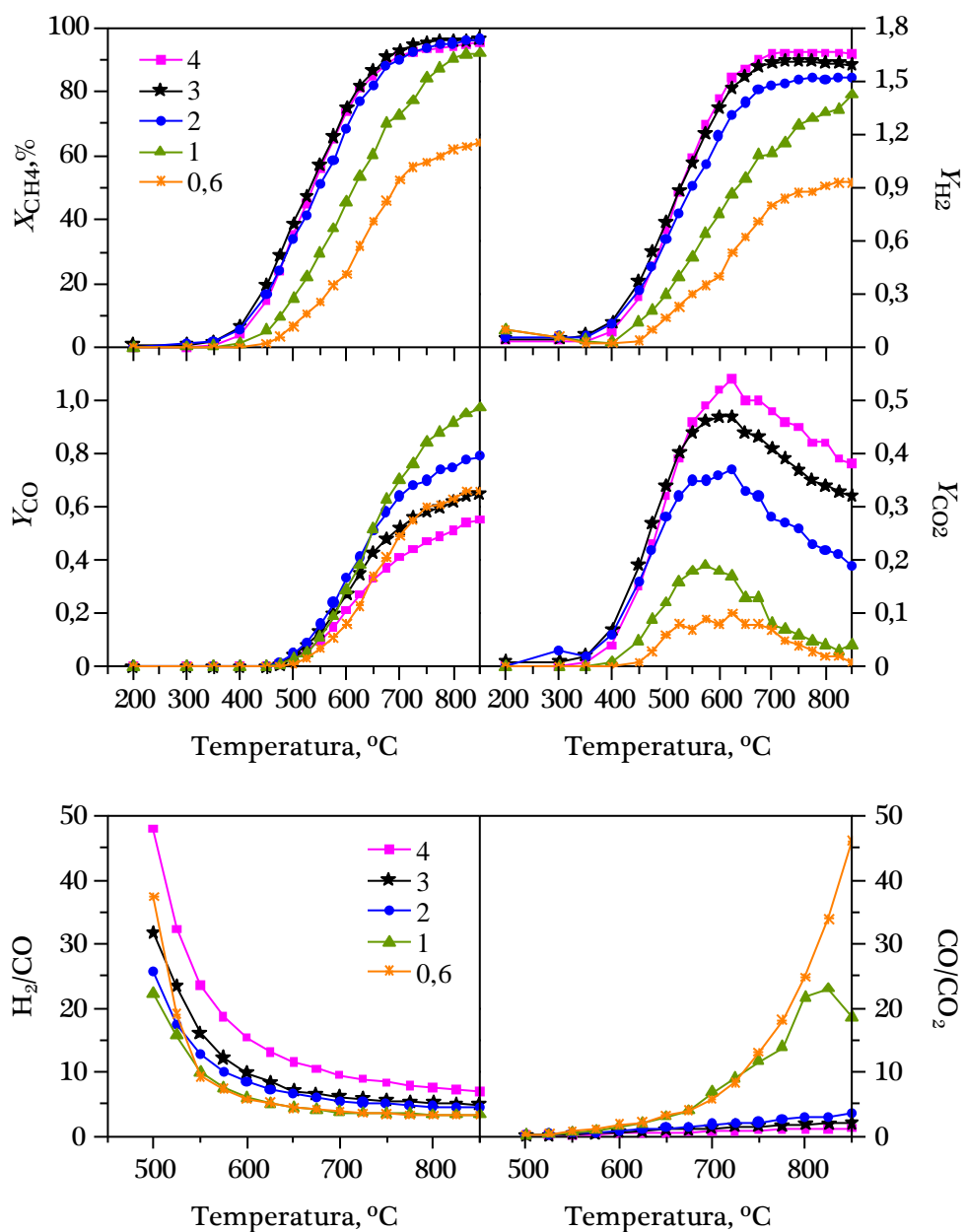


Figura 7.7. Conversión de CH<sub>4</sub> y distribución de productos sobre el catalizador NiAl(15)-CZ en función de la relación molar H<sub>2</sub>O/C (H<sub>2</sub>O/C=0,6-4; 38400 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; 850-200 °C).

de 0,41 para  $H_2O/C=4$ . Para relaciones molares  $H_2O/C$  entre 0,6 y 2, se alcanza  $Y_{CO_2}=0,07-0,28$  e  $Y_{CO}=0,49-0,70$ .

En definitiva, estos resultados evidencian que la cantidad de agua alimentada tiene un impacto relevante sobre el comportamiento del catalizador NiAl(15)-CZ. Dentro del intervalo investigado, la relación molar  $H_2O/C=3$  constituye la composición más adecuada, puesto que proporciona un rendimiento a  $H_2$  elevado sin formación evidente de residuos carbonosos.

La bondad de este catalizador para el proceso SRM ha sido finalmente examinada en un ensayo isoterma de larga duración (30 horas). La Figura 7.8

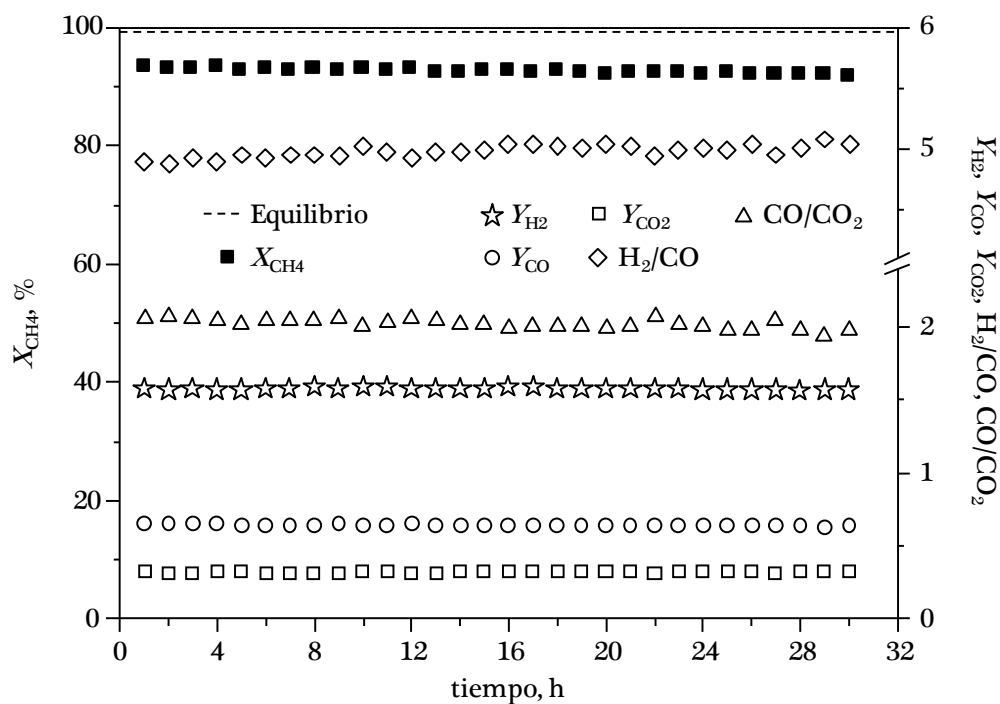


Figura 7.8. Evolución con el tiempo de reacción de la conversión de  $CH_4$  y distribución de productos sobre el catalizador NiAl(15)-CZ ( $H_2O/C=3$ ;  $38400 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ;  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 30 h).

recoge la evolución de la conversión de  $\text{CH}_4$  y la distribución de productos a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  operando con una relación molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=3$  y una velocidad espacial de  $38400\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}\text{ h}^{-1}$ . La muestra exhibe una estabilidad notable con una conversión del 93%, que apenas varía un 1,5% al final del experimento. Este comportamiento estable con el tiempo es extrapolable a los rendimientos a  $\text{H}_2$  ( $Y_{\text{H}_2}=1,59$ ),  $\text{CO}$  ( $Y_{\text{CO}}=0,64$ ) y  $\text{CO}_2$  ( $Y_{\text{CO}_2}=0,32$ ). Las correspondientes relaciones molares  $\text{H}_2/\text{CO}$  y  $\text{CO}/\text{CO}_2$  son 5,0 y 2,0, respectivamente.

La caracterización de la muestra usada revela que la reacción transcurre sin formación de residuos carbonosos (determinado por TGA-MS), que el catalizador conserva sus propiedades texturales ( $43\text{-}48\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) y que la fase activa no se oxida (evidenciado por XRD). Se confirma, por consiguiente, que el catalizador NiAl(15)-CZ es un sistema eficaz y atractivo para el reformado con vapor de agua de metano.

### 7.3. VISIÓN GLOBAL Y CONCLUSIONES

Este último capítulo se ha centrado en el análisis de la viabilidad de los catalizadores de níquel diseñados en el reformado de metano con vapor de agua, proceso de obtención de gas de síntesis más frecuentemente utilizado a escala industrial. Para la realización de este estudio exploratorio se ha seleccionado una relación molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  elevada ( $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=3$ ) que evite la formación de coque y, por tanto, se han escogido los catalizadores de mayor atractivo bajo estas condiciones de operación. De este modo, se han examinado el catalizador NiAl(21), como catalizador óptimo de la familia de catalizadores derivados de espinelas subestequiométricas, y los catalizadores NiAl(15)- $\text{CeO}_2$  y NiAl(15)-CZ, como muestras representativas de la familia de catalizadores soportados sobre óxidos reducibles. Los catalizadores NiAl(33) y Rh(1)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  se han utilizado como sistemas de referencia.

Al igual que en el caso del proceso POM, el modo de análisis experimental del comportamiento catalítico es de suma importancia para establecer las capacidades reales de una determinada muestra. Se ha comprobado que, en presencia de vapor de agua, la oxidación del níquel reducido ocurre con relativa facilidad a temperaturas moderadas, compitiendo con la reacción de reformado. Esto ha exigido que la dependencia del comportamiento con la temperatura deba ser estudiada en condiciones de reacción en las que el níquel permanezca reducido en la mayor extensión posible, es decir, empleando una secuencia de operación con la temperatura en sentido descendente.

El catalizador NiAl(15)-CZ exhibe los mejores resultados de rendimiento a  $H_2$ , siendo incluso comparables a los proporcionados por el catalizador comercial de rodio. Este hallazgo contrasta con su pobre funcionamiento en la oxidación parcial, particularmente bajo condiciones de reacción subestequiométricas. Su superioridad con respecto al catalizador NiAl(15)- $CeO_2$ , que presenta una superficie metálica semejante, está asociada a su considerable resistencia hidrotérmica. Además, esta muestra presenta una buena estabilidad durante períodos de operación prolongados (30 horas). Debe destacarse que el catalizador NiAl(21) con un contenido superior de níquel (21% en peso) también exhibe un comportamiento adecuado en el proceso SRM. Esto demuestra que los centros metálicos procedentes de cationes con una coordinación octaédrica preferencial son altamente eficaces para ambas tecnologías POM y SRM.

# Capítulo 8

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

---



## 8. RESUMEN Y CONCLUSIONES

### 8.1. RESUMEN

El procesado de hidrocarburos para la producción primaria de corrientes ricas en hidrógeno juega un papel clave en la implantación de las pilas de combustible. Estos dispositivos representan un sistema complementario de producción de energía sostenible y distribuida, junto con la energía solar, eólica, nuclear e hidroeléctrica y el uso de la biomasa. Aunque el empleo preferente de fuentes de origen renovable es deseable para controlar las emisiones de dióxido de carbono, no es menos cierto que el gas natural (compuesto mayoritariamente por metano) sigue constituyendo una materia prima de notable interés a corto-medio plazo por su elevada disponibilidad y amplia infraestructura de distribución. Además, este hidrocarburo es particularmente atractivo para pilas de combustible instaladas en aplicaciones móviles (transporte) y sistemas compactos de aplicaciones estacionarias como plantas combinadas de calefacción-electricidad.

La obtención de hidrógeno mediante la oxidación parcial de metano (POM) es un proceso ventajoso desde el punto de vista operacional frente al tradicional reformado con vapor de agua. Su consolidación como estrategia alternativa requiere el diseño de catalizadores de níquel eficaces, en términos de rendimiento, estabilidad y coste, que desplacen la utilización de costosos sistemas basados en metales nobles. En esta Tesis Doctoral se ha llevado a cabo el estudio pormenorizado de un conjunto de novedosos catalizadores de níquel, en cuyo diseño se ha empleado aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) como fase precursora, para la tecnología POM bajo distintos escenarios de operación. En particular, se ha analizado el uso de soportes reducibles de ceria, pura o

modificada con circonio y/o lantano, para depositar la espinela de níquel (catalizadores  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3\text{-(La)Ce(Zr)O}_2$ ) o, como alternativa, la utilización de espinelas subestequiométricas (catalizadores  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  con relación molar  $\text{Ni/Al} < 0,50$ ). Igualmente, se ha prestado atención al estudio del efecto del contenido metálico del catalizador, que ha comprendido el intervalo 5-33% en peso. Los resultados catalíticos, obtenidos empleando diferentes condiciones de alimentación, velocidad espacial, temperatura y tiempo de operación, se han contrastado con los proporcionados por un catalizador comercial de rodio y varios catalizadores de níquel convencionales preparados a partir de  $\text{NiO}$ .

Tanto los precursores calcinados como los catalizadores, resultantes de la reducción a alta temperatura de la espinela, han sido caracterizados exhaustivamente por medio de numerosas técnicas analíticas (ICP-AES, WDXRF, adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , XRD, UV-vis-NIR DRS, XPS,  $\text{H}_2$ -TPR, quimisorción de  $\text{CO}_2$  y TEM). Los resultados alcanzados han permitido definir la influencia de la ruta de síntesis sobre las propiedades catalíticas más relevantes en el proceso POM (superficie específica, homogeneidad estructural y coordinación preferencial de los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  en la red de la espinela, movilidad de especies de oxígeno asociadas al soporte, tamaño de partícula metálica, dispersión y superficie metálica accesible y basicidad).

Asimismo, se ha establecido la importancia de las condiciones de reacción empleadas para la elección del catalizador óptimo, distinguiéndose entre escenarios de operación que favorecen ( $60000 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , relación molar  $\text{O/C}=0,8$ ) o desfavorecen ( $38400 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , relación molar  $\text{O/C}=1$ ) la generación de coque. Junto a la conversión de  $\text{CH}_4$ , los rendimientos a  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  y las relaciones molares  $\text{H}_2/\text{CO}$  y  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , la transformación de la alimentación a residuos carbonosos supone un criterio de suma importancia ya que condiciona la viabilidad del proceso durante largos periodos de operación.



En este sentido, se ha dedicado un esfuerzo considerable a la caracterización de la cantidad, morfología y estructura del coque formado mediante XRD, TGA-MS, TEM y espectroscopía Raman. En definitiva, la correlación de los resultados de caracterización de los catalizadores frescos y usados con los diversos índices de reacción ha proporcionado una mayor comprensión del funcionamiento de las muestras y del impacto de los principales fenómenos de desactivación que pueden influir en la estabilidad catalítica.

En la parte final de la Tesis Doctoral se ha incluido un estudio exploratorio sobre la aplicabilidad de algunas de las formulaciones catalíticas diseñadas en el reformado de metano con vapor de agua (proceso SRM), a diferentes temperaturas (200-850 °C) y relaciones molares H<sub>2</sub>O/C (0,6-4) en la alimentación. Los resultados alcanzados, en conjunción con los observados en la oxidación parcial, han servido para determinar la versatilidad de los sistemas catalíticos propuestos para la conversión de metano a hidrógeno por estas dos estrategias y definir la formulación óptima para cada caso.

## 8.2. CONCLUSIONES

El análisis de los resultados mostrados en esta Tesis Doctoral y su relación con las referencias bibliográficas analizadas han permitido establecer diversas conclusiones que se han recopilado paulatinamente al final de cada uno de los capítulos de la presente memoria. No obstante, a modo de resumen, a continuación se recogen aquellas de mayor relevancia.

Los catalizadores de níquel preparados a partir de la deposición de la espinela de aluminato de níquel estequiométrica sobre óxidos reducibles de cerio (NiAl<sub>(x)</sub>-Ce(Zr)O<sub>2</sub>) son sistemas atractivos para el proceso de oxidación parcial de metano. Estas muestras exhiben un comportamiento notablemente superior al de sus homólogas sintetizadas a partir de NiO y además, comparable

al del catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> procedente de la espinela másica y al de un catalizador comercial de rodio con una carga metálica del 1% en peso. Las interesantes prestaciones de estos novedosos catalizadores residen esencialmente en su pequeño tamaño de partícula (próximo a 10 nm), generado tras la reducción del precursor NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a elevadas temperaturas (850 °C). Bajo condiciones de operación moderadas, el rendimiento catalítico depende de la superficie metálica accesible, no observándose una influencia apreciable de la composición del soporte reducible empleado (CeO<sub>2</sub> o Ce<sub>0,13</sub>Zr<sub>0,87</sub>O<sub>2</sub>). No obstante, cuando el proceso se lleva a cabo en condiciones más severas, la mayor movilidad de especies de oxígeno de la ceria pura con respecto al óxido mixto juega un papel importante para minimizar la transformación de la alimentación a depósitos carbonosos, lo que posibilita una ampliación del periodo de operación.

La optimización de la formulación NiAl(x)-CeO<sub>2</sub>, mediante la variación de la carga de níquel entre 5 y 20% en peso y la adición de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5% en peso) como promotor al soporte, conduce a sistemas catalíticos que permiten reducir y, en algunos casos, incluso inhibir completamente la formación de coque. Especialmente interesantes son los resultados proporcionados por los catalizadores NiAl(15)-LaCeO<sub>2</sub> y NiAl(5)-LaCeO<sub>2</sub>. En el primer caso, este contenido de níquel (15% en peso) proporciona una actividad considerable, que no es mejorada por contenidos metálicos superiores, con una selectividad hacia la formación de coque sustancialmente inferior a la de su homólogo sin La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En el segundo caso, con una carga metálica inferior (5% en peso) se logra inhibir totalmente la deposición de residuos carbonosos, manteniéndose un rendimiento a H<sub>2</sub> aceptable. Esta formulación optimizada asegura una buena estabilidad durante largos periodos de operación y pone de manifiesto el papel catalítico de los centros básicos de óxido de lantano para activar la gasificación de los depósitos de coque.

El desarrollo de catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> basados en precursores másicos de tipo espinela con una relación molar Ni/Al inferior a la estequiométrica (Ni/Al < 0,50) constituye una ruta de síntesis alternativa a los sistemas Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportados sobre óxidos reducibles. El interés fundamental de esta clase de catalizadores radica en la posibilidad de controlar el entorno de coordinación de los cationes de níquel en la red en función de la composición de la espinela subestequiométrica. Dentro del intervalo estudiado (Ni/Al=0,12-0,50), los precursores con contenidos de níquel entre 18 y 28% se caracterizan por una coordinación octaédrica preferencial de los cationes de níquel. La transformación a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> requiere temperaturas de reducción más elevadas y conduce a superficies metálicas inferiores en relación con el precursor estequiométrico. Sin embargo, estas muestras, y particularmente el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 21% de níquel, exhiben un comportamiento excelente tanto en condiciones de operación moderadas como severas. De hecho, sus centros activos derivados de cationes con una coordinación mayoritariamente octaédrica muestran no solo un rendimiento a H<sub>2</sub> superior, sino que también una débil propensión hacia la generación de residuos carbonosos. En definitiva, estas evidencias revelan que este catalizador, entre todas las muestras soportadas y másicas investigadas, ofrece las mejores cualidades para el proceso de oxidación parcial de metano en un amplio espectro de condiciones de operación.

Este sistema catalítico innovador (NiAl(21)) también presenta un potencial atractivo para el reformado con vapor de agua de metano, lo que confirma la versatilidad de sus centros activos para este proceso. No obstante, entre los catalizadores sintetizados en este trabajo las mejores prestaciones en el proceso SRM son proporcionadas por el catalizador NiAl(15)-CZ que combina, junto con un contenido de níquel moderado, una superficie metálica

adecuada y una estabilidad hidrotérmica superior con respecto a la muestra análoga NiAl(15)-CeO<sub>2</sub>.

### 8.3. TRABAJOS FUTUROS

Este trabajo ha confirmado la aplicabilidad de los catalizadores de níquel obtenidos a partir de la espinela de aluminato de níquel, bien en su forma estequiométrica soportada sobre óxidos reducibles o bien en forma de espinelas subestequiométricas máxicas, para la oxidación parcial de metano llevada a cabo bajo condiciones variadas de reacción. Asimismo, ha quedado demostrada su idoneidad para el reformado con vapor de agua. No obstante, el análisis conjunto de los resultados alcanzados plantea la existencia de diferentes aspectos, aún sin resolver, que pueden contribuir al avance del estudio expuesto en esta memoria. De este modo, a continuación se proponen varias sugerencias adicionales que podrían desarrollarse en un futuro próximo.

En primer lugar, en relación al diseño de la formulación catalítica, sería conveniente examinar el efecto de la adición de óxido de lantano sobre los catalizadores sintetizados a partir de espinelas subestequiométricas. La posible influencia beneficiosa se podría plasmar en la reducción de la formación de residuos carbonosos a temperaturas bajas de operación (< 700 °C) y/o con relaciones molares O/C inferiores a 0,8. Del mismo modo, la incorporación de este aditivo podría resultar en la promoción del comportamiento de los catalizadores con un contenido metálico inferior al 21% en peso, lo que posibilitaría una disminución del coste del proceso.

En segundo lugar, resultaría interesante evaluar el rendimiento catalítico de estos novedosos sistemas en otras reacciones de conversión a gas de síntesis como el reformado seco de metano. Aunque proporciona menores rendimientos a hidrógeno, esta tecnología emplea como reactivo dióxido de

carbono, lo que desde el punto de vista de la sostenibilidad le confiere una ventaja sustancial. A priori, este reformado alternativo requerirá temperaturas de operación más elevadas que la oxidación parcial debido a la menor reactividad intrínseca del  $\text{CO}_2$ , y además, tenderá a generar cantidades notables de residuos carbonosos debido a la contribución de ambos reactivos carbonados a este fenómeno. Bajo estas consideraciones preliminares, los catalizadores diseñados se postulan como una opción prometedora por la buena estabilidad térmica de la fase metálica y la capacidad para atenuar la formación de coque, mediante la adición de  $\text{La}_2\text{O}_3$  o el control de la coordinación de los cationes de níquel en la red de la espinela.

Finalmente, otra tarea futura sería el estudio de la versatilidad de los catalizadores propuestos en el reformado de hidrocarburos oxigenados de origen renovable como alternativa al metano. Entre las posibilidades existentes, el glicerol constituiría una alimentación de elevado interés dados los importantes excedentes disponibles procedentes de la producción de biodiésel.



# Capítulo 9

## NOMENCLATURA

---





## 9. NOMENCLATURA

### Abreviaturas y acrónimos

AFC	<i>Alkaline Fuel Cell</i> (Pila de combustible alcalina)
BET	Brunauer, Emmett y Teller
BJH	Barrer, Joyner y Halenda
BF	<i>Bright Field</i> (Campo claro)
dTG	<i>Derivative Thermogravimetric Analysis</i> (Derivada del análisis termogravimétrico)
DEFC	<i>Direct Ethanol Fuel Cell</i> (Pila de etanol directo)
DMFC	<i>Direct Methanol Fuel Cell</i> (Pila de metanol directo)
DRM	<i>Dry Reforming of Methane</i> (Reformado seco de metano)
DRS	<i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i> (Espectroscopía de reflectancia difusa)
FC	<i>Fuel Cell</i> (Pila o celda de combustible)
FCC	<i>Face-Centered Cubic</i> (Cúbica centrada en las caras)
FIC	<i>Flow Indicator Controller</i> (Controlador de flujo)
FIR	<i>Far InfraRed</i> (Infrarrojo lejano)
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> (Anchura de pico a media altura)
GC	<i>Gas Chromatography</i> (Cromatografía de gases)

HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> (Cromatografía líquida de alto rendimiento)
ICP-AES	<i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy</i> (Espectroscopía de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada)
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> (Comité mixto de estándares de difracción en polvo)
LIC	<i>Level Indicator Controller</i> (Controlador de nivel)
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i> (Pila de combustible de carbonato fundido)
MIR	<i>Mid InfraRed</i> (Infrarrojo medio)
MS	<i>Mass Spectrometry</i> (Espectrometría de masas)
NIR	<i>Near InfraRed</i> (Infrarrojo cercano)
OSRM	<i>Oxidative Steam Reforming of Methane</i> (Reformado oxidativo con vapor de agua de metano)
PAFC	<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i> (Pila de combustible de ácido fosfórico)
PDF	<i>Powder Diffraction File</i> (Ficha de difracción en polvo)
PEM	<i>Polymer Electrolyte Fuel Cell</i> (Pila de combustible de membrana polimérica)

---

PEMFC	<i>Proton-Exchange Membrane Fuel Cell</i> (Pila de combustible de membrana de intercambio protónico)
PID	<i>Proportional Integral Derivative Controller</i> (Controlador proporcional, integral y derivado)
POM	<i>Partial Oxidation of Methane</i> (Oxidación parcial de metano)
SGIker	Servicios Generales de Investigación de la Universidad del País Vasco UPV/EHU
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i> (Pila de combustible de óxido sólido)
SRM	<i>Steam Reforming of Methane</i> (Reformado con vapor de agua de metano)
TCD	<i>Thermal Conductivity Detector</i> (Detector de conductividad térmica)
TEM	<i>Transmission Electronic Microscopy</i> (Microscopía electrónica de transmisión)
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análisis termogravimétrico)
TIC	<i>Temperature Indicator Controller</i> (Controlador de temperatura)
TPO	<i>Temperature Programmed Oxidation</i> (Oxidación a temperatura programada)
TPR	<i>Temperature Programmed Reduction</i> (Reducción a temperatura programada)
u.a.	Unidades arbitrarias
UPV/EHU	Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

---

UV-vis	<i>Ultraviolet-visible</i> (Ultravioleta-visible)
WDXRF	<i>Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence</i> (Espectrometría de fluorescencia de rayos x por dispersión de longitud de onda)
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> (Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X)
XRD	<i>X-ray Diffraction</i> (Difracción de rayos X)

**Variables y constantes físicas**

$a_0$	Longitud de la celda unitaria o parámetro de red
$A_{\text{at}}$	Área atómica de níquel
$A_{\text{m}}$	Área de la sección transversal del adsorbato
$b$	Factor de corrección en los análisis difractométricos
$B$	Anchura experimental del pico a media de altura
$c$	Velocidad de la luz
$C$	Parámetro de la ecuación BET
$C_{\text{Ni}}$	Contenido metálico de níquel
$CeAlO_3$	Grado de transformación de especies $Ce^{4+}$ a $CeAlO_3$
$Ce^{3+}/Ce^{4+}$	Relación molar $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ en la superficie del catalizador
$d$	Espaciado
$d_{\text{at}}$	Diámetro atómico de níquel

---

$d_i, d_j, d_k$	Diámetro de la partícula de níquel
$d_p$	Diámetro medio de poro
$D$	Dispersión metálica
$E$	Energía
$E_c$	Energía cinética
$E_L$	Energía de ligadura
$F_{CH_4,ent.}$	Caudal molar de metano a la entrada del reactor
$F_{CO,sal.}$	Caudal molar de monóxido de carbono a la salida del reactor
$F_{CO_2,sal.}$	Caudal molar de dióxido de carbono a la salida del reactor
$F_{H_2,sal.}$	Caudal molar de hidrógeno a la salida del reactor
$h$	Constante de Planck
$\Delta H_{25^\circ C}^0$	Entalpía de reacción estándar a 25 °C
$I_{220}$	Intensidad del plano de difracción 220 de la espinela
$I_{311}$	Intensidad del plano de difracción 311 de la espinela
$I_C$	Intensidad de la señal de difracción principal del carbono
$I_{Ce}$	Intensidad de la señal de difracción principal de la ceria
$I_D$	Área de la banda D en el espectro Raman
$I_G$	Área de la banda G en el espectro Raman
$K$	Factor de forma

---

## CAPÍTULO 9

---

$m$	Masa
$M$	Cociente entre la masa de coque y la masa total de la muestra
$n_i, n_j, n_k$	Número de partículas de níquel
$N_A$	Número de Avogadro
$N_{TEM}$	Tamaño de partícula de níquel
$N_{XRD}$	Tamaño de cristalito de níquel
$P$	Presión
$P_0$	Presión de saturación del adsorbato
$PM_C$	Masa atómica del carbono
$PM_{Ni}$	Masa atómica del níquel
$r_p$	Radio de poro
$R$	Constante universal de los gases ideales
$S$	Cantidad de coque depositado por cantidad de metano convertido y unidad de tiempo
$S_{BET}$	Superficie específica
$S_{Ni}$	Superficie metálica
$t$	Espesor de la capa de adsorción
$t$	Tiempo
$T$	Temperatura
$U_{Ce}$	Consumo de hidrógeno del soporte

$U_{\text{Ce,t}}$	Consumo teórico de hidrógeno del soporte
$U_{\text{Ni}}$	Consumo de hidrógeno del níquel
$U_{\text{TPR}}$	Consumo total de hidrógeno
$V_{\text{ads}}$	Volumen del gas adsorbido
$V_{\text{m}}$	Volumen del gas adsorbido en la monocapa
$V_{\text{mol}}$	Volumen molar del gas adsorbato
$V_{\text{p}}$	Volumen de poros
$W$	Masa de catalizador
$x$	Grado de inversión de la espinela
$X_{\text{CH}_4}$	Conversión de metano
$Y_{\text{CO}}$	Rendimiento a monóxido de carbono
$Y_{\text{CO}_2}$	Rendimiento a dióxido de carbono
$Y_{\text{H}_2}$	Rendimiento a hidrógeno
$z$	Carga iónica

**Símbolos griegos**

$\beta$	Anchura del pico a media altura
$\theta$	Ángulo de difracción
$\lambda$	Longitud de onda
$\sigma$	Tensión superficial del adsorbato

$\nu$	Ángulo de contacto
$\nu$	Frecuencia
$\nu_R$	Frecuencia Raman
$\nu_0$	Frecuencia del haz incidente
$\tilde{\nu}$	Número de onda
$\phi$	Función de trabajo del espectrómetro fotoelectrónico



# Capítulo 10

## BIBLIOGRAFÍA

---



## 10. BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Acar, I. Dincer, “1.13: Hydrogen energy”, *Comprehensive Energy Systems* 1 (2018) 568-605.
- [2] U.S. Energy Information Administration (EIA), “International energy outlook 2017”, U.S. Energy Information Administration, Washington (2017).
- [3] International Energy Agency (IEA), “Key world energy statistics”, International Energy Agency, París (2017).
- [4] BP Statistical Review of World Energy, “Statistical review of world energy 2018: CO<sub>2</sub> emissions”, Pureprint, Londres (2018).
- [5] S.Z. Baykara, “Hydrogen: a brief overview on its sources, production and environmental impact”, *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (2018) 10605-10614.
- [6] S. Singh, S. Jain, V. PS, A.K. Tiwari, M.R. Nouni, J.K. Pandey, S. Goel, “Hydrogen: a sustainable fuel for future of the transport sector”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51 (2015) 623-633.
- [7] A.M. Abdalla, S. Hossain, O.B. Nisfindy, A.T. Azad, M. Dawood, A.K. Azad, “Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: a review”, *Energy Conversion and Management* 165 (2018) 602-627.
- [8] World Energy Council, “World energy resources 2016”, World Energy Council, United Kingdom (2016).
- [9] S.S. Penner, “Steps toward the hydrogen economy”, *Energy* 31 (2006) 33-43.
- [10] I. Dincer, C. Acar, “Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability”, *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 11094-11111.

- [11] U.S. Department of Energy: Fuel Cell Technologies Office, “Hydrogen and fuel cells overview”, U.S. Department of Energy, Washington (2017).
- [12] F. Mueller-Langer, E. Tzimas, M. Kaltschmitt, S. Peteves, “Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term”, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3797-3810.
- [13] W. Lattin, V. Utgikar, “Transition to hydrogen economy in the United States: a 2006 status report”, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3230-3237.
- [14] M. Richards, A. Shenoy, “H<sub>2</sub>-MHR pre-conceptual design summary for hydrogen production”, *Nuclear Engineering and Technology* 39 (2007) 1-8.
- [15] I. Jain, “Hydrogen the fuel for 21st century”, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 7368-7378.
- [16] S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka, K. Eguchi, “Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts”, *Applied Catalysis A: General* 241 (2003) 261-269.
- [17] R. Trane-Restrup, S. Dahl, A.D. Jensen, “Steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts: effect of feed composition on catalyst stability”, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 7735-7746.
- [18] X. Xu, P. Li, Y. Shen, “Small-scale reforming of diesel and jet fuels to make hydrogen and syngas for fuel cells: a review”, *Applied Energy* 108 (2013) 202-217.
- [19] J. Lin, T.A. Trabold, M.R. Walluk, D.F. Smith, “Bio-fuel reforming for solid oxide fuel cell applications. Part 2: biodiesel”, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 183-195.
- [20] T.S. Veras, T.S. Mozer, D.C.R.M. dos Santos, A.S. César, “Hydrogen: trends, production and characterization of the main process worldwide”, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 2018-2033.

- 
- [21] P. Nikolaidis, A. Poullikkas, “A comparative overview of hydrogen production processes”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 67 (2017) 597-611.
- [22] H. Balat, E. Kirtay, “Hydrogen from biomass: present scenario and future prospects”, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 7416-7426.
- [23] D. Das, N. Khanna, T.N. Veziroglu, “Recent developments in biological hydrogen production processes”, *Chemical Industry & Chemical Engineering* 14 (2008) 57-67.
- [24] C.M. Kalamaras, A.M. Efstathiou, “Hydrogen production technologies: current state and future developments”, *Conference Papers in Energy 2013* (2013) 1-9.
- [25] T. Abbasi, S.A. Abbasi, “Renewable hydrogen: prospects and challenges”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 3034-3040.
- [26] I. Dincer, C. Acar, “Innovation in hydrogen production”, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 14843-14864.
- [27] S.E. Hosseini, M.A. Wahid, “Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: promising green energy carrier for clean development”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 57 (2016) 850-866.
- [28] D. Shekhawat, D.A. Berry, T.H. Gardner, J.J. Spivey, “Catalytic reforming of liquid hydrocarbon fuels for fuel cells applications”, *Catalysis* 19 (2006) 184-254.
- [29] A. Iulianelli, S. Liguori, J. Wilcox, A. Basile, “Advances on methane steam reforming to produce hydrogen through membrane reactors technology: a review”, *Catalysis Reviews* 58 (2016) 1-35.
- [30] S.D. Angeli, G. Monteleone, A. Giaconia, A.A. Lemonidou, “State-of-the-art catalysts for CH<sub>4</sub> steam reforming at low temperature”, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 1979-1997.

- [31] J.R. Rostrup-Nielsen, J.B. Hansen, "Steam reforming for fuel cells", en: D. Shekhawat, J.J. Spivey, D.A. Berry (eds.), *Fuel cells: technologies for fuel processing*; Elsevier, Amsterdam (2011) 50-59.
- [32] N.A.K. Aramouni, J.G. Touma, B.A. Tarboush, J. Zeaiter, M.N. Ahmad, "Catalyst design for dry reforming of methane: analysis review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82 (2018) 2570-2585.
- [33] J.R.H. Ross, "Natural gas reforming and CO<sub>2</sub> mitigation", *Catalysis Today* 100 (2005) 151-158.
- [34] T. Wurzel, S. Malcus, L. Mleczko, "Reaction engineering investigations of CO<sub>2</sub> reforming in a fluidized-bed reactor", *Chemical Engineering Science* 55 (2000) 3955-3966.
- [35] W.L. Luyben, "Design and control of the dry methane reforming process", *Industrial Engineering & Chemistry Research* 53 (2014) 14423-14439.
- [36] B. Abdullah, N.A.A. Ghani, D.V.N. Vo, "Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts", *Journal of Cleaner Production* 162 (2017) 170-185.
- [37] R.M. Navarro, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, "Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass", *Chemical Reviews* 107 (2007) 3952-3991.
- [38] B.C. Enger, R. Lodeng, A. Holmen, "A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts", *Applied Catalysis A: General* 346 (2008) 1-27.
- [39] H. Liu, D. He, "Recent progress on Ni-based catalysts in partial oxidation of methane to syngas", *Catalysis Surveys from Asia* 16 (2012) 53-61.
- [40] R. Lanza, P. Canu, S.G. Järas, "Methane partial oxidation over Pt-Ru catalyst: an investigation on the mechanism", *Applied Catalysis A: General* 375 (2010) 92-100.
- [41] C. Mateos-Pedrero, S. Duquesne, S.R.G. Carrazán, M.A. Soria, P. Ruíz, "Influence of the products of the partial oxidation of methane (POM) on

- the catalytic performances of Rh/Ti-modified support catalysts”, *Applied Catalysis A: General* 394 (2011) 245-256.
- [42] J.A. Velasco, C. Fernández, L. López, S. Cabrera, M. Boutonnet, S. Järas, “Catalytic partial oxidation of methane over nickel and ruthenium based catalysts under low O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ratios and with addition of steam”, *Fuel* 153 (2015) 192-201.
- [43] F. Basile, G. Fornasari, M. Gazzano, A. Kiennemann, A. Vaccaria, “Preparation and characterisation of a stable Rh catalyst for the partial oxidation of methane”, *Journal of Catalysis* 217 (2003) 245-252.
- [44] S. Cimino, L. Lisi, “Impact of sulfur poisoning on the catalytic partial oxidation of methane on rhodium based catalysts”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 7459-7466.
- [45] J.B. Branco, A.C. Ferreira, T.A. Gasche, G. Pimenta, J.P. Leal, “Low temperature partial oxidation of methane over bimetallic nickel-f block element oxide nanocatalysts”, *Advanced Synthesis and Catalysis* 356 (2014) 3048-3058.
- [46] B.C. Enger, R. Lodeng, A. Holmen, “Modified cobalt catalysts in the partial oxidation of methane at moderate temperatures”, *Journal of Catalysis* 262 (2009) 188-198.
- [47] K. Tao, L. Shi, Q. Ma, D. Wang, C. Zeng, C. Kong, M. Wu, L. Chen, S. Zhou, Y. Hu, N. Tsubaki, “Methane reforming with carbon dioxide over mesoporous nickel-alumina composite catalyst”, *Chemical Engineering Journal* 221 (2013) 25-31.
- [48] Y.H. Hu, E. Ruckenstein, “Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO<sub>2</sub> reforming”, *Advances in Catalysis* 48 (2004) 297-345.
- [49] Q. Zhu, X. Zhao, Y. Deng, “Advances in the partial oxidation of methane to synthesis gas”, *Journal of Natural Gas Chemistry* 13 (2004) 191-203.

- [50] L. Pelletier, D.D.S. Liu, "Stable nickel catalysts with alumina-aluminum phosphate supports for partial oxidation and carbon dioxide reforming of methane", *Applied Catalysis A: General* 317 (2007) 293-298.
- [51] H.W. Kim, K.M. Kang, H-Y. Kwak, "Preparation of supported Ni catalysts with a core/shell structure and their catalytic tests of partial oxidation of methane", *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 3351-3359.
- [52] H. Ozdemir, M.A.F. Oksuzomer, M.A. Gurkaynak, "Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: effect of support basicity on H<sub>2</sub>/CO ratio and carbon deposition", *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 12147-12160.
- [53] S. Tang, J. Lin, K.L. Tan, "Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO, Ni/CaO and Ni/CeO<sub>2</sub>", *Catalysis Letters* 51 (1998) 169-175.
- [54] V.R. Choudhary, A.M. Rajput, B. Prabhakar, A.S. Mamman, "Partial oxidation of methane to CO and H<sub>2</sub> over nickel and/or cobalt containing ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> catalysts", *Fuel* 77 (1998) 1803-1807.
- [55] J. Requies, M.A. Cabrero, V.L. Barrio, M.B. Güemez, J.F. Cambra, P.L. Arias, F.J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, "Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO and Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *Applied Catalysis A: General* 289 (2005) 214-223.
- [56] A.F. Lucrédio, G. Jerkiewickz, E.M. Assaf, "Nickel catalysts promoted with cerium and lanthanum to reduce carbon formation in partial oxidation of methane reactions", *Applied Catalysis A: General* 333 (2007) 90-95.
- [57] W. Wang, R. Ran, Z. Shao, "Lithium and lanthanum promoted Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as an active and highly coking resistant catalyst layer for solid-oxide fuel cells operating on methane", *Journal of Power Sources* 196 (2011) 90-97.
- [58] Z. Boukha, C. Jiménez-González, M. Gil-Calvo, B. de Rivas, J.R. González-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, "MgO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a new formulation of reforming catalysts: tuning the surface properties for the



- 
- enhanced partial oxidation of methane”, *Applied Catalysis B: Environmental* 199 (2016) 372-383.
- [59] J. Requies, V.L Barrio, J.F. Cambra, M.B. Güemez, P.L. Arias, V. La Parola, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, “Effect of redox additives over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on syngas production via methane catalytic partial oxidation”, *Fuel* 87 (2008) 3223-3231.
- [60] D.C.R.M. dos Santos, L. Madeira, F.B. Passos, “The effect of the addition of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on the autothermal reforming of methane”, *Catalysis Today* 149 (2010) 401-406.
- [61] A. Vita, C. Italiano, C. Fabiano, M. Laganà, L. Pino, “Influence of Ce-precursor and fuel on structure and catalytic activity of combustion synthesized Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts for biogas oxidative steam reforming”, *Materials Chemistry and Physics* 163 (2015) 337-347.
- [62] T. Takeguchi, S.N. Furukawa, M. Inoue, “Hydrogen spillover from NiO to the large surface area CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions and activity of the NiO/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for partial oxidation of methane”, *Journal of Catalysis* 202 (2001) 14-24.
- [63] S. Xu, X. Wang, “Highly active and coking resistant Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst for partial oxidation of methane”, *Fuel* 84 (2005) 563-567.
- [64] D. Devaiah, L.H. Reddy, S-E. Park, B.M. Reddy, “Ceria-zirconia mixed oxides: synthetic methods and applications”, *Catalysis Reviews* 60 (2018) 177-277.
- [65] S-S. Lee, J-H. Hong, H-J. Ha, B-K. Kim, J-D. Han, “Partial oxidation of methane for hydrogen production over Co and Ni catalysts”, *Korean Chemical Engineering Research* 48 (2010) 776-783.
- [66] L. de Rogatis, T. Montini, A. Cognigni, L. Olivi, P. Fornasiero, “Methane partial oxidation on NiCu-based catalysts”, *Catalysis Today* 145 (2009) 176-185.
- [67] L. Makarshin, V.A. Sadykov, D.V. Andreev, A.G. Gribovskii, V.V. Privezentsev, V.N. Parmon, “Syngas production by partial oxidation of
-

- methane in a microchannel reactor over a Ni-Pt/La<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.4</sub>O<sub>x</sub> catalyst”, *Fuel Processing Technology* 131 (2015) 21-28.
- [68] S.C. Dantas, J.C. Escritori, R.R. Soares, C.E. Hori, “Effect of different promoters on Ni/CeZrO<sub>2</sub> catalyst for autothermal reforming and partial oxidation of methane”, *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 380-387.
- [69] P. Benito, V. dal Santo, V. de Grandi, M. Marelli, G. Fornasari, R. Psaro, A. Vaccari, “Coprecipitation versus chemical vapour deposition to prepare Rh/Ni bimetallic catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental* 179 (2015) 150-159.
- [70] T.P. Maniecki, K. Bawolak, D. Gebauer, P. Mierczynski, W.K. Jozwiak, “Catalytic activity and physicochemical properties of Ni-Au/Al<sub>3</sub>CrO<sub>6</sub> system for partial oxidation of methane to synthesis gas”, *Kinetics and Catalysis* 50 (2009) 138-144.
- [71] J. Zhu, H. Li, L. Zhong, P. Xiao, X. Xu, X. Yang, Z. Zhao, J. Li, “Perovskite oxides: preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis”, *ACS Catalysis* 4 (2014) 2917-2940.
- [72] T.H. Nguyen, A. Lamacz, P. Beaunier, S. Czajkowska, M. Domanski, A. Krzton, T.V. Le, G. Djéga-Mariadassou, “Partial oxidation of methane over bifunctional catalyst. I. In situ formation of Ni<sup>0</sup>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during temperature programmed POM reaction over LaNiO<sub>3</sub> perovskite”, *Applied Catalysis B: Environmental* 152-153 (2014) 360-369.
- [73] Q. Duan, J. Wang, C. Ding, H. Ding, S. Guo, Y. Jia, P. Liu, K. Zhang, “Partial oxidation of methane over Ni based catalyst derived from order mesoporous LaNiO<sub>3</sub> perovskite prepared by modified nanocasting method”, *Fuel* 193 (2017) 112-118.
- [74] U. Sikander, S. Sufian, M.A. Salam, “A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems”, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 19851-19868.

- 
- [75] J. Zhang, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, "Partial oxidation of methane over Ni/Mg/Al/La mixed oxides prepared from layered double hydroxalicates", *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 11776-11786.
- [76] K.E. Sickafus, J.M. Wills, "Structure of spinel", *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999) 3279-3292.
- [77] J.D.S. Walker, J.R. Hayes, A.P. Grosvenor, "Examination of the site preference of metals in  $\text{NiAl}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  spinel-type oxides by X-ray absorption near-edge spectroscopy", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 195 (2014) 139-144.
- [78] R.J. Hill, J.R. Craig, G.V. Gibbs, "Systematics of the spinel structure type", *Physics and Chemistry of Minerals* 4 (1979) 317-339.
- [79] G.D. Price, S.L. Price, J.K. Burdett, "The factors influencing cation site-preferences in spinels: a new mendelyevian approach", *Physics and Chemistry of Minerals* 8 (1982) 69-76.
- [80] Y.H. Hou, Y.J. Zhao, Z.W. Liu, H.Y. Yu, X.C. Zhong, W.Q. Qiu, D.C. Zeng, L.S. Wen, "Structural, electronic and magnetic properties of partially inverse spinel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ : a first-principles study", *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 (2010) 445003-445009.
- [81] W. Wang, Z. Ding, X. Zhao, S. Wu, F. Li, M. Yue, J.P. Liu, "Microstructure and magnetic properties of  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M=Co, Ni, and Mn) ferrite nanocrystals prepared using colloid mill and hydrothermal method", *Journal of Applied Physics* 117 (2015) 17A328-17A332.
- [82] V. Sepelak, I. Bergmann, S. Indris, A. Feldhoff, H. Hahn, K.D. Becker, C.P. Grey, P. Heitjans, "High-resolution  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectroscopic studies of the response of spinel aluminates to mechanical action", *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 8332-8337.
- [83] J.N. Roelofsen, R.C. Peterson, M. Raudsepp, "Structural variation in nickel aluminate spinel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ )", *American Mineralogist* 77 (1992) 522-528.

- [84] Y.S. Han, J.B. Li, X.S. Ning, B. Chi, "Temperature dependence of the cation distribution in nickel aluminate spinel from thermodynamics and X-rays", *Journal of the American Ceramic Society* 88 (2005) 3455-3457.
- [85] K.I. Lilova, K. Shih, C-W. Pao, J-F. Lee, A. Navrotsky, "Thermodynamics of  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ - $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  spinel solid solutions", *Journal of the American Ceramic Society* 95 (2012) 423-430.
- [86] N.W. Grimes, "The spinels: versatile materials", *Physics in Technology* 6 (1975) 22-27.
- [87] M.E. Gouda, W.A.A. Bayoumy, "Structural, optical and magnetic properties of Ni-aluminates with Co substitution", *International Journal of Scientific & Engineering Research* 6 (2015) 328-333.
- [88] I.S. Ahmed, H.A. Dessouki, A.A. Ali, "Synthesis and characterization of  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  nano ceramic pigments via a combustion route", *Polyhedron* 30 (2011) 584-591.
- [89] M. Gaudon, L.C. Robertson, E. Lataste, M. Duttine, M. Ménétrier, A. Demourgues, "Cobalt and nickel aluminate spinels: blue and cyan pigments", *Ceramics International* 40 (2014) 5201-5207.
- [90] J.J. Vijaya, L.J. Kennedy, G. Sekaran, B. Jeyaraj, K.S. Nagaraja, "Utilization of strontium added  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  composites for the detection of methanol vapors", *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 767-774.
- [91] L. Kou, J.R. Selman, "Electrical conductivity and chemical diffusivity of  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  spinel under internal reforming fuel cell conditions", *Journal of Applied Electrochemistry* 30 (2000) 1433-1437.
- [92] J.C. Rodríguez, A.J. Marchi, A. Borgna, A. Monzón, "Effect of Zn content on catalytic activity and physicochemical properties of Ni-based catalysts for selective hydrogenation of acetylene", *Journal of Catalysis* 171 (1997) 268-278.
- [93] O. Thoda, G. Xanthopoulou, G. Vekinis, A. Chronos, "Parametric optimisation of solution combustion synthesis catalysts and their

- application for the aqueous hydrogenation of maleic acid”, *Catalysis Letters* 148 (2018) 764-778.
- [94] M.D. Farahani, V.D.B.C. Dasireddy, H.B. Friedrich, “Oxidative dehydrogenation of n-octane over niobium-doped NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: an example of beneficial coking in catalysis over spinel”, *ChemCatChem* 10 (2018) 1-12.
- [95] M.E. Rivas, J.L.G. Fierro, R. Guil-López, M.A. Pena, V. La Parola, M.R. Goldwasser, “Preparation and characterization of nickel-based mixed-oxides and their performance for catalytic methane decomposition”, *Catalysis Today* 133-135 (2008) 367-373.
- [96] R.A. Raj, M.S. AlSalhi, S. Devanesan, “Microwave-assisted synthesis of nickel oxide nanoparticles using coriandrum sativum leaf extract and their structural-magnetic catalytic properties”, *Materials* 10 (2017) 460-471.
- [97] D. Visinescu, F. Papa, A.C. Ianculescu, I. Balint, O. Carp, “Nickel-doped zinc aluminate oxides: starch-assisted synthesis, structural, optical properties, and their catalytic activity in oxidative coupling of methane”, *Journal of Nanoparticle Research* 15 (2013) 1456-1470.
- [98] S.K. Warkhade, V. Chaurasiya, M. Rawat, G.S. Gaikwad, S.P. Zodape, U.R. Pratap, A.V. Wankhade, “Nano-nickel aluminates: a sustainable nanocatalyst for solvent-free acetylation of alcohols phenols and amines”, *ChemistrySelect* 3 (2018) 2515-2522.
- [99] Z. Xu, Y. Li, J. Zhang, L. Chang, R. Zhou, Z. Duan, “Bound-state Ni species: a superior form in Ni-based catalyst for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming”, *Applied Catalysis A: General* 210 (2001) 45-53.
- [100] F. Pompeo, D. Gazzoli, N.N. Nichio, “Stability improvements of Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts to obtain hydrogen from methane reforming”, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 2260-2268.
- [101] N.F.P. Ribeiro, R.C. Neto, S.F. Moya, M.V.M. Souza, M. Schmal, “Synthesis of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with high surface area as precursor of Ni particles for

- hydrogen production”, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 11725-11732.
- [102] S. Michelt, “Atomic absorption spectrometry”, en: J. Lynch (ed.), *Physico-chemical analysis of industrial catalysts. A practical guide to characterisation*, Technip, París (2003) 29-63.
- [103] M. Faraldos, “Análisis químico: espectroscopía de absorción y emisión atómica. Preparación de muestras. Análisis elemental”, en: M. Faraldos, C. Goberna (eds.), *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid (2003) 329-394.
- [104] J.A. Helsen, A. Kuczumow, “Wavelength-dispersive X-ray fluorescence”, en: R.E. Van Grieken, A.A. Markowicz (eds.), *Handbook of X-Ray spectrometry*, CRC Press, Nueva York (2002) 95-198.
- [105] B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff, “Handbook of practical X-ray fluorescence analysis”, Springer, Berlín (2006).
- [106] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, “Surface area and pore texture of catalysts”, *Catalysis Today* 41 (1998) 207-219.
- [107] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, “On a theory of the van der Waals adsorption of gases”, *Journal of the American Chemical Society* 62 (1940) 1723-1732.
- [108] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, “Adsorption of gases in multimolecular layers”, *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.
- [109] K.S.W. Sing, “Empirical method for analysis of adsorption isotherms”, *Chemistry & Industry* 44 (1968) 1520-1521.
- [110] K. Kaneko, “Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts”, *Journal of Membrane Science* 96 (1994) 59-89.
- [111] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, “Physisorption of gases, with special

- 
- reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)", *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 1051-1069.
- [112] P. Schneider, "Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited", *Applied Catalysis A: General* 129 (1995) 157-165.
- [113] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms", *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951) 373-380.
- [114] H.P. Klug, L.E. Alexander, "X-Ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials", Wiley, Nueva York (1974).
- [115] S. Murcia, "Difracción de rayos X", en: M.S. Faraldos, C. Goberna (eds.), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid (2003) 395-454.
- [116] A. López, M. Mar, "Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS) de líquidos y sólidos", en: M.S. Faraldos, C. Goberna (eds.), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid (2003) 53-122.
- [117] J.M. Campos, "Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS)", en: M.S. Faraldos, C. Goberna (eds.), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid (2003) 491-529.
- [118] D.A. Shirley, "High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold", *Physical Review B: condensed matter and materials physics* 5 (1972) 4709-4714.
- [119] N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, B.D. McNicol, "Temperature programmed reduction", *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 24 (1982) 233-309.
- [120] S. Bhatia, J. Beltramini, D.D. Do, "Temperature programmed analysis and its applications in catalytic systems", *Catalysis Today* 7 (1990) 309-438.
-

- [121] Y. Yoshimura, H. Yokokawa, T. Sato, H. Shimada, N. Matsubayashi, A. Nishijima, "Temperature-programmed oxidation of sulfided nickel molybdate/alumina catalysts. Change of composition and structure of active metals", *Applied Catalysis* 73 (1991) 39-53.
- [122] B. Sánchez, M.S. Gross, B.D. Costa, C.A. Querini, "Coke analysis by temperature-programmed oxidation: morphology characterization", *Applied Catalysis A: General* 364 (2009) 35-41.
- [123] J.M. Coronado, "Mass spectrometry", en: J. Lynch (ed.), *Phycochemical analysis of industrial catalysts. A practical guide to characterisation*, Technip, París (2003) 293-328.
- [124] A. Mekki-Berrada, A. Auroux, "Thermal methods", en: M. Che, J.C. Védrine (eds.), *Characterization of solid materials and heterogeneous catalysts: from structure to surface reactivity*, Volumen 2, Wiley-VCH, Weinheim (2012) 747-852.
- [125] H. Hattori, "Heterogeneous basic catalysis", *Chemical Reviews* 95 (1995) 537-558.
- [126] A. Gervasini, A. Auroux, "Thermodynamics of adsorbed molecules for a new acid-base topochemistry of alumina", *Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 2628-2639.
- [127] M. Weyland, "Electron tomography of catalysts", *Topics in Catalysis* 21 (2002) 175-183.
- [128] S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, J.M. Gatica, C.L. Cartes, J.A.P. Omil, J.M. Pintado, "Some contributions of electron microscopy to the characterisation of the strong metal-support interaction effect", *Catalysis Today* 77 (2003) 385-406.
- [129] A. Borodzinski, M. Bonarowska, "Relation between crystallite size and dispersion on supported metal catalysts", *Langmuir* 13 (1997) 5613-5620.
- [130] N.H.H.A. Bakar, M.M. Bettahar, M.A. Bakar, S. Monteverdi, J. Ismail, M. Alnot, "Silica supported Pt/Ni alloys prepared via co-precipitation method", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 308 (2009) 87-95.



- 
- [131] D. Baudouin, K.C. Szeto, P. Laurent, A. de Mallmann, B. Fenet, L. Veyre, U. Rodemerck, C. Copéret, C. Thieuleux, "Nickel-silicide colloid prepared under mild conditions as a versatile Ni precursor for more efficient CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> catalysts", *Journal of American Chemical Society* 134 (2012) 20624-20627.
- [132] Y. Yang, C. Ochoa-Hernández, P. Pizarro, V.A. de la Peña O'Shea, J.M. Coronado, D.P. Serrano, "Ce-promoted Ni/SBA-15 catalysts for anisole hydrotreating under mild conditions", *Applied Catalysis B: Environmental* 197 (2016) 206-213.
- [133] P.M. Mortensen, J-D. Grunwaldt, P.A. Jensen, A.D. Jensen, "Influence on nickel particle size on the hydrodeoxygenation of phenol over Ni/SiO<sub>2</sub>", *Catalysis Today* 259 (2016) 277-284.
- [134] G. Slowik, M. Greluk, M. Rotko, A. Machocki, "Evolution of the structure of unpromoted and potassium-promoted ceria-supported nickel catalysts in the steam reforming of ethanol", *Applied Catalysis B: Environmental* 221 (2018) 490-509.
- [135] B. Lin, Y. Guo, R. Liu, X. Wang, J. Ni, J. Lin, L. Jiang, "Preparation of a highly efficient carbon-supported ruthenium catalyst by carbon monoxide treatment", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57 (2018) 2819-2828.
- [136] B. Lin, Y. Guo, C. Cao, J. Ni, J. Lin, L. Jiang, "Carbon support surface effects in the catalytic performance of Ba-promoted Ru catalyst for ammonia synthesis", *Catalysis Today* (<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.01.008>).
- [137] S. Hoang, X. Lu, W. Tang, S. Wang, S. Du, C-Y. Nam, Y. Ding, R.D. Vinluan III, J. Zheng, P-X. Gao, "High performance diesel oxidation catalysts using ultra-low Pt loading on titania nanowire array integrated cordierite honeycombs", *Catalysis Today* (<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.11.019>).
- [138] J. Nilsson, P-A. Carlsson, N.M. Martin, E.C. Adams, G. Agostini, H. Grönbeck, M. Skoglundh, "Methane oxidation over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under rich/lean cycling followed by operando XAFS and modulation excitation spectroscopy", *Journal of Catalysis* 356 (2017) 237-245.
-

- [139] Y. Cao, Z. Sui, Y. Zhu, X. Zhou, D. Chen, "Selective hydrogenation of acetylene over Pd-In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: promotional effect of indium and composition-dependent performance", *ACS Catalysis* 7 (2017) 7835-7846.
- [140] E. Vourros, I. Garagounis, V. Kyriakou, S.A.C. Carabineiro, F.J. Maldonado-Hódar, G.E. Marnellos, M. Konsolakis, "Carbon dioxide hydrogenation over supported Au nanoparticles: effect of the support", *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 19 (2017) 247-256.
- [141] W. Chen, R. Pestman, B. Zijlstra, I.A.W. Filot, E.J.M. Hensen, "Mechanism of cobalt-catalyzed CO hydrogenation: 1. Methanation", *ACS Catalysis* 7 (2017) 8050-8060.
- [142] J. Díez-Ramírez, P. Sánchez, V. Kyriakou, S. Zafeiratos, G.E. Marnellos, M. Konsolakis, F. Dorado, "Effect of support nature on the cobalt-catalyzed CO<sub>2</sub> hydrogenation", *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 21 (2017) 562-571.
- [143] F. Wachs, "In situ Raman spectroscopy studies of catalysts", *Topics in Catalysis* 8 (1999) 57-63.
- [144] M.A. Bañares, R. Ximena, "Espectroscopía Raman", en: M.S. Faraldos Izquierdo, C. Goberna (eds.), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid (2003) 173-220.
- [145] W. Jennings, "Analytical gas chromatography", Academic Press, San Diego (1987).
- [146] M.V. Dabrio, F. Farré, J.A. García, M. Gassiot, R. Martínez, "Cromatografía de gases: I", Alhambra, Madrid (1971).
- [147] G. Roine, T. Kotiranta, H. Eerola, P. Lamberg, "HSC Chemistry 7.1", Pori (2011).
- [148] G. Wu, C. Zhang, S. Li, Z. Han, T. Wang, X. Ma, J. Gong, "Hydrogen production via glycerol steam reforming over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: influence of nickel precursors", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 1 (2013) 1052-1062.

- 
- [149] R.K. Singha, A. Shukla, A. Yadav, L.N.S. Konathala, R. Bal, "Effect of metal-support interaction on activity and stability of Ni-CeO<sub>2</sub> catalyst for partial oxidation of methane", *Applied Catalysis B: Environmental* 202 (2017) 473-488.
- [150] G. Pantaleo, V. La Parola, F. Deganello, R.K. Singha, R. Bal, A.M. Venezia, "Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts for methane partial oxidation: synthesis driven structural and catalytic effects", *Applied Catalysis B: Environmental* 189 (2016) 233-241.
- [151] K.W. Siew, H.C. Lee, J. Gim bun, C.K. Cheng, "Production of CO-rich hydrogen gas from glycerol dry reforming over La-promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 6927-6936.
- [152] R. Benrabaa, A. Barama, H. Boukhlof, J. Guerrero-Caballero, A. Rubbens, E. Bordes-Richard, A. Löfberg, R.N. Vannier, "Physico-chemical properties and syngas production via dry reforming of methane over NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 12989-12996.
- [153] Z. Boukha, C. Jiménez-González, B. de Rivas, J.R. González-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, "Synthesis, characterisation and performance evaluation of spinel-derived Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for various methane reforming reactions", *Applied Catalysis B: Environmental* 158-159 (2014) 190-201.
- [154] K. Hashimoto, N. Toukai, R. Hamada, S. Imamura, "Reduction of Rh/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> with hydrogen", *Catalysis Letters* 50 (1998) 193-198.
- [155] S. Pengpanich, V. Meeyoo, T. Rirksomboon, K. Bunyakiat, "Catalytic oxidation of methane over CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxide solid solution catalysts prepared via urea hydrolysis", *Applied Catalysis A: General* 234 (2002) 221-233.
- [156] G. Vlaic, R. di Monte, P. Fornasiero, E. Fonda, J. Kaspar, M. Graziani, "The CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> system: redox properties and structural relationships", en: N. Kruse, A. Frennet, J.M. Bastin (eds.), *Catalysis and Automotive Pollution Control IV*, Elsevier, Amsterdam (1998) 185-195.
-

- [157] A.I. Kozlov, D.H. Kim, A. Yezerets, P. Andersen, H.H. Kung, M.C. Kung, "Effect of preparation method and redox treatment on the reducibility and structure of supported ceria-zirconia mixed oxide", *Journal of Catalysis* 209 (2002) 417-426.
- [158] J.C. Escritori, S.C. Dantas, R.R. Soares, C.E. Hori, "Methane autothermal reforming on nickel-ceria-zirconia based catalysts", *Catalysis Communications* 10 (2009) 1090-1094.
- [159] Q. Bkour, K. Zhao, L. Scudiero, D.J. Han, C.W. Yoon, O.G. Marin-Flores, M.G. Norton, S. Ha, "Synthesis and performance of ceria-zirconia supported Ni-Mo nanoparticles for partial oxidation of isooctane", *Applied Catalysis B: Environmental* 212 (2017) 97-105.
- [160] N. Sahli, C. Petit, A.C. Roger, A. Kiennemann, S. Libs, M.M. Bettahar, "Ni catalysts from NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel for CO<sub>2</sub> reforming of methane", *Catalysis Today* 113 (2006) 187-193.
- [161] C. Jiménez-González, Z. Boukha, B. de Rivas, J.J. Delgado, M.A. Cauqui, J.R. González-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, "Structural characterisation of Ni/alumina reforming catalysts activated at high temperatures", *Applied Catalysis A: General* 466 (2013) 9-20.
- [162] G. Li, L. Hu, J.M. Hill, "Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation", *Applied Catalysis A: General* 301 (2006) 16-24.
- [163] N. Salhi, A. Boulahouache, C. Petit, A. Kiennemann, C. Rabia, "Steam reforming of methane to syngas over NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 11433-11439.
- [164] L. Zhang, X. Wang, B. Tan, U.S. Ozkan, "Effect of preparation method on structural characteristics and propane steam reforming performance of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 297 (2009) 26-34.
- [165] J.P.P. Bortolozzi, R. Portela, P. Ávila, V. Milt, E. Miró, "Novel Ni-Ce-Zr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cellular structure for the oxidative dehydrogenation of ethane", *Catalysts* 7 (2017) 331-345.

- 
- [166] L.G. Pinaeva, I.P. Prosvirin, L.S. Dovlitova, I.G. Danilova, E.M. Sadovskaya, L.A. Isupova, "MeO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MeO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> (Me=Fe,Co,Ni) catalysts for high temperature N<sub>2</sub>O decomposition and NH<sub>3</sub> oxidation", *Catalysis Science & Technology* 6 (2016) 2150-2161.
- [167] W. Fang, S. Paul, M. Capron, F. Dumeignil, L. Jalowiecki-Duhamel, "Hydrogen production from bioethanol catalyzed by Ni<sub>x</sub>Mg<sub>2</sub>AlO<sub>y</sub> ex-hydrotalcite catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* 152-153 (2014) 370-382.
- [168] J.L. Rogers, M.C. Mangarella, A.D. D'Amico, J.R. Gallagher, M.R. Dutzer, E. Stavitski, J.T. Miller, C. Sievers, "Differences in the nature of active sites for methane dry reforming over nickel aluminate catalysts", *ACS Catalysis* 6 (2016) 5873-5886.
- [169] E. Heracleous, A.F. Lee, K. Wilson, A.A. Lemonidou, "Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies", *Journal of Catalysis* 231 (2005) 159-171.
- [170] Y. Huang, X. Chen, Y. Deng, D. Zhou, L. Wang, "A novel nickel catalyst derived from layered double hydroxides (LDHs) supported on fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) for rosin hydrogenation", *Chemical Engineering Journal* 269 (2015) 434-443.
- [171] C. García-Sancho, R. Guil-López, L. Pascual, P. Maireles-Torres, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, "Optimization of nickel loading of mixed oxide catalyst ex-hydrotalcite for H<sub>2</sub> production by methane decomposition", *Applied Catalysis A: General* 548 (2017) 71-82.
- [172] T. Mondal, K.K. Pant, A.K. Dalai, "Catalytic oxidative steam reforming of bio-ethanol for hydrogen production over Rh promoted Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 2529-2544.
- [173] B. de Rivas, C. Sampedro, R. López-Fonseca, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.I. Gutiérrez-Ortiz, "Low-temperature combustion of chlorinated hydrocarbons over CeO<sub>2</sub>/H-ZSM5 catalysts", *Applied Catalysis A: General* 417-418 (2012) 93-101.
-

- [174] B. de Rivas, R. López-Fonseca, C. Sampedro, J.I. Gutiérrez-Ortiz, "Catalytic behaviour of thermally aged Ce/Zr mixed oxides for the purification of chlorinated VOC-containing gas streams", *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 545-555.
- [175] S. Gopalakrishnan, M.G. Faga, I. Mileto, S. Coluccia, G. Caputo, S. Sau, A. Giaconia, G. Berlier, "Unravelling the structure and reactivity of supported Ni particles in Ni-CeZrO<sub>2</sub> catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* 138-139 (2013) 353-361.
- [176] F.B. Passos, E.R. de Oliveira, L.V. Mattos, F.B. Noronha, "Partial oxidation of methane to synthesis gas on Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts: the effect of the support reducibility and of the metal dispersion on the stability of the catalysts", *Catalysis Today* 101 (2005) 23-30.
- [177] A. Bonk, A.C. Maier, M.V.F. Schlupp, D. Burnat, A. Remhof, R. Delmelle, A. Steinfeld, U.F. Vogt, "The effect of dopants on the redox performance, microstructure and phase formation of ceria", *Journal of Power Sources* 300 (2015) 261-271.
- [178] F.G.E. Nogueira, P.G.M. Assaf, H.W.P. Carvalho, E.M. Assaf, "Catalytic steam reforming of acetic acid as a model compound of bio-oil", *Applied Catalysis B: Environmental* 160-161 (2014) 188-199.
- [179] W. Chen, G. Zhao, Q. Xue, L. Chen, Y. Lu, "High carbon-resistance Ni/CeAlO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming", *Applied Catalysis B: Environmental* 136-137 (2013) 260-268.
- [180] K.N. Papageridis, G. Siakavelas, N.D. Charisiou, D.G. Avraam, L. Tzounis, K. Kousi, M.A. Goula, "Comparative study of Ni, Co, Cu supported on  $\gamma$ -alumina catalysts for hydrogen production via the glycerol steam reforming reaction", *Fuel Processing Technology* 152 (2016) 156-175.
- [181] Y.F. Adans, A.D. Ballarini, A.R. Martins, R.E. Coelho, L.S. Carvalho, "Performance of nickel supported on  $\gamma$ -alumina obtained by aluminum recycling for methane dry reforming", *Catalysis Letters* 147 (2017) 2057-2066.

- 
- [182] C. Jiménez-González, M. Gil-Calvo, B. de Rivas, J.R. González-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, "Oxidative steam reforming and steam reforming of methane, isooctane, and n-tetradecane over an alumina supported spinel-derived nickel catalyst", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55 (2016) 3920-3929.
- [183] H. Özdemir, M.A.F. Öksüzömer, M.A. Gürkaynak, "Effect of the calcination temperature on Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst structure and catalytic properties for partial oxidation of methane", *Fuel* 116 (2014) 63-70.
- [184] L. Dong, C. Wu, H. Ling, J. Shi, P.T. Williams, J. Huang, "Development of Fe-promoted Ni-Al catalysts for hydrogen production from gasification of wood sawdust", *Energy & Fuels* 31 (2017) 2118-2127.
- [185] J.Z. Shyu, W.H. Weber, H.S. Gandhi, "Surface characterization of alumina-supported ceria", *Journal of Physical Chemistry* 92 (1988) 4964-4970.
- [186] R.B. Duarte, O.V. Safonova, F. Krumeich, M. Makosch, J.A. van Bokhoven, "Oxidation state of Ce in CeO<sub>2</sub>-promoted Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during methane steam reforming: H<sub>2</sub>O activation and alumina stabilization", *ACS Catalysis* 3 (2013) 1956-1964.
- [187] R. Chai, Z. Zhang, P. Chen, G. Zhao, Y. Liu, Y. Lu, "Ni-foam-structured NiO-MO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Ce or Mg) nanocomposite catalyst for high throughput catalytic partial oxidation of methane to syngas", *Microporous and Mesoporous Materials* 253 (2017) 123-128.
- [188] I. Luisetto, S. Tuti, C. Battocchio, S. Lo Mastro, A. Sodo, "Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the dry reforming of methane: the effect of CeAlO<sub>3</sub> content and nickel crystallite size on catalytic activity and coke resistance", *Applied Catalysis A: General* 500 (2015) 12-22.
- [189] X. Zou, X. Wang, L. Li, K. Shen, X. Lu, W. Ding, "Development of highly effective supported nickel catalysts for pre-reforming of liquefied petroleum gas under low steam to carbon molar ratios", *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 12191-12200.
- [190] A. Valov, D. Guergova, D. Stoychev, "A study of the kinetics of the electrochemical deposition of Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> oxides", en: J.P. Reithmaier, P.
-

- Paunovic, W. Kulisch, C. Popov, P. Petkov (eds.), *Nanotechnological Basis for Advanced Sensors*, Springer, Netherlands (2011) 167-172.
- [191] A.S. Larimi, S.M. Alavi, "Ceria-zirconia supported Ni catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas", *Fuel* 102 (2012) 366-371.
- [192] H-S. Roh, I-H. Eum, D-W. Jeong, "Low temperature steam reforming of methane over Ni-Ce<sub>(1-x)</sub>Zr<sub>(x)</sub>O<sub>2</sub> catalysts under severe conditions", *Renewable Energy* 42 (2012) 212-216.
- [193] G. Pantaleo, V. La Parola, F. Deganello, P. Calatizzo, R. Bal, A.M. Venezia, "Synthesis and support composition effects on CH<sub>4</sub> partial oxidation over Ni-CeLa oxides", *Applied Catalysis B: Environmental* 164 (2015) 135-143.
- [194] A.V.P. Lino, E.M. Assaf, J.M. Assaf, "Hydrotalcites derived catalysts for syngas production from biogas reforming: effect of nickel and cerium load", *Catalysis Today* 289 (2017) 78-88.
- [195] S. Damyanova, B. Pawelec, R. Palcheva, Y. Karakirova, M.C.C. Sanchez, G. Tyuliev, E. Gaigneaux, J.L.G. Fierro, "Structure and surface properties of ceria-modified Ni-based catalysts for hydrogen production", *Applied Catalysis B: Environmental* 225 (2018) 340-353.
- [196] H.H. Ibrahim, R.O. Idem, "Single and mixed oxide-supported nickel catalysts for the catalytic partial oxidation reforming of gasoline", *Energy & Fuels* 22 (2008) 878-891.
- [197] A.S. Prakash, C. Shivakumara, M.S. Hedge, "Single step preparation of CeO<sub>2</sub>/CeAlO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by solution combustion method: phase evolution, thermal stability and surface modification", *Materials Science and Engineering B* 139 (2007) 55-61.
- [198] L.F. Liotta, A. Longo, G. Pantaleo, G. Di Carlo, A. Martorana, S. Cimino, G. Russo, G. Deganello, "Alumina supported Pt(1%)/Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> monolith: remarkable stabilization of ceria-zirconia solution towards CeAlO<sub>3</sub> formation operated by Pt under redox conditions", *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 470-477.



- 
- [199] J. Marrero-Jerez, S. Larrondo, E. Rodríguez-Castellón, P. Núñez, “TPR, XRD and XPS characterisation of ceria-based materials synthesized by freeze-drying precursor method”, *Ceramics International* 40 (2014) 6807-6814.
- [200] I.Z. Ismagilov, E.V. Matus, V.V. Kuznetsov, N. Mota, R.M. Navarro, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Ismagilov, J.L.G. Fierro, “Nanoscale control during synthesis of Me/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Me/Ce<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> and Me/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> (Me=Ni, Pt, Pd, Rh) catalysts for autothermal reforming of methane”, *Catalysis Today* 210 (2013) 10-18.
- [201] R. Jin, Y. Chen, W. Li, W. Cui, Y. Ji, C. Yu, Y. Jiang, “Mechanism for catalytic partial oxidation of methane to syngas over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst”, *Applied Catalysis A: General* 201 (2000) 71-80.
- [202] T. Shishido, M. Sukenobu, H. Morioka, M. Kondo, Y. Wang, K. Takaki, K. Takehira, “Partial oxidation of methane over Ni/Mg-Al oxide catalysts prepared by solid phase crystallization method from Mg-Al hydrotalcite-like precursors”, *Applied Catalysis A: General* 223 (2002) 35-42.
- [203] P. Corbo, F. Migliardini, “Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts”, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 55-66.
- [204] T. de Freitas Silva, C.G.M. Reis, A.F. Lucrédio, E.M. Assaf, J.M. Assaf, “Hydrogen production from oxidative reforming of methane on Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: effect of support promotion with La, La-Ce and La-Zr”, *Fuel processing Technology* 127 (2014) 97-104.
- [205] M.W. Smith, D. Shekhawat, “Catalytic Partial Oxidation”, en: D. Shekhawat, J.J. Spivey, D.A. Berry (eds.), *Fuel cells: technologies for fuel processing*; Elsevier, Amsterdam (2011) 80-92.
- [206] S.A. Al-Sayari, “Recent developments in the partial oxidation of methane to syngas”, *The Open Catalysis Journal* 6 (2013) 17-28.
- [207] H-S. Roh, K-W. Jun, S-C. Baek, S-E. Park, “Partial oxidation of methane over CeO<sub>2</sub> catalyst”, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 23 (2002) 799-802.

- [208] W-S. Dong, K-W. Jun, H-S. Roh, Z-W. Liu, S-E. Park, “Comparative study on partial oxidation of methane over Ni/ZrO<sub>2</sub>, Ni/CeO<sub>2</sub> and Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> catalysts”, *Catalysis Letters* 78 (2002) 215-222.
- [209] J. Sun, S. Wang, Y. Guo, M. Li, H. Zou, Z-J. Wang, “Carbon dioxide reforming of methane over nanostructured Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”, *Catalysis Communications* 104 (2018) 53-56.
- [210] H. Messaoudi, S. Thomas, A. Djaidja, S. Slyemi, R. Chebout, S. Barama, A. Barama, F. Benaliouche, “Hydrogen production over partial oxidation of methane using Ni-Mg-Al spinel catalysts: a kinetic approach”, *Comptes Rendus Chimie* 20 (2017) 738-746.
- [211] T. Liu, C. Snyder, G. Veser, “Catalytic partial oxidation of methane: is a distinction between direct and indirect pathways meaningful”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 9045-9052.
- [212] G. Mancino, S. Cimino, L. Lisi, “Sulphur poisoning of alumina supported Rh catalyst during dry reforming of methane”, *Catalysis Today* 277 (2016) 126-132.
- [213] Y. Jiao, J. Zhang, Y. Du, F. Li, C. Li, J. Lu, J. Wang, Y. Chen, “Hydrogen production by catalytic steam reforming of hydrocarbon fuels over Ni/Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bifunctional catalysts: effects of SrO addition”, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 13436-13447.
- [214] F. Pompeo, N.N. Nichio, O.A. Ferretti, D. Resasco, “Study of Ni catalysts on different supports to obtain synthesis gas”, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 1399-1405.
- [215] Y. Li, B. Zhang, X. Xie, J. Liu, Y. Xu, W. Shen, “Novel Ni catalysts for methane decomposition to hydrogen and carbon nanofibers”, *Journal of Catalysis* 238 (2006) 412-424.
- [216] S. Takenaka, S. Kobayashi, H. Ogihara, K. Otsuka, “Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst effective for methane decomposition into hydrogen and carbon nanofiber”, *Journal of Catalysis* 217 (2003) 79-87.

- 
- [217] J.C. Acomb, C. Wu, P.T. Williams, "The use of different metal catalysts for the simultaneous production of carbon nanotubes and hydrogen from pyrolysis of plastic feedstocks", *Applied Catalysis B: Environmental* 180 (2016) 497-510.
- [218] L. Yuan, T. Li, K. Saito, "Growth mechanism of carbon nanotubes in methane diffusion flames", *Carbon* 41 (2003) 1889-1896.
- [219] J. Chen, Y. Li, Y. Ma, Y. Qin, L. Chang, "Formation of bamboo-shaped carbon filaments and dependence of their morphology on catalyst composition and reaction conditions", *Carbon* 39 (2001) 1467-1475.
- [220] Y. Jiao, D. Sun, J. Zhang, Y. Du, J. Kang, C. Li, J. Lu, J. Wang, Y. Chen, "Steam reforming of n-decane toward H<sub>2</sub> production over Ni/Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite catalysts: effects of M (M=Fe, Co, Cu, Zn) promoters", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 120 (2016) 238-246.
- [221] I. González, J. De Jesus, E. Cañizales, "Bamboo-shaped carbon nanotubes generated by methane thermal decomposition using Ni nanoparticles synthesized in water-oil emulsions", *Micron* 42 (2011) 819-825.
- [222] D. Kim, J. Jeon, W. Lee, J. Lee, K-S. Ha, "Effective suppression of deactivation by utilizing Ni-doped ordered mesoporous alumina-supported catalysts for the production of hydrogen and CO gas mixture from methane", *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 24744-24756.
- [223] V.B. Fenelonov, A.Y. Derevyankin, L.G. Okkel, L.B. Avdeeva, V.I. Zaikovskii, E.M. Moroz, A.N. Salanov, N.A. Rudina, V.A. Likholobov, S.K. Shaikhutdinov, "Structure and texture of filamentous carbons produced by methane decomposition on Ni and Ni-Cu catalysts", *Carbon* 35 (1997) 1129-1140.
- [224] D. Chen, K.O. Christensen, E. Ochoa-Fernández, Z. Yu, B. Totdal, N. Latorre, A. Monzón, A. Holmen, "Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition", *Journal of Catalysis* 229 (2005) 82-96.

- [225] S. Pengpanich, V. Meeyoo, T. Rirksomboon. "Methane partial oxidation over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxide solid solution catalysts", *Catalysis Today* 93-95 (2004) 95-105.
- [226] T.A. Westrich, X. Chen, J.W. Schwank, "Isooctane decomposition and carbon deposition over ceria-zirconia supported nickel catalysts", *Applied Catalysis A: General* 386 (2010) 83-93.
- [227] C. Wu, P.T. Williams, "Ni/CeO<sub>2</sub>/ZSM-5 catalysts for the production of hydrogen from the pyrolysis-gasification of polypropylene", *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 6242-6252.
- [228] D.J. Haynes, A. Campos, M.W. Smith, D.A. Berry, D. Shekhawat, J.J. Spivey, "Reducing the deactivation of Ni-metal during the catalytic partial oxidation of a surrogate diesel fuel mixture", *Catalysis Today* 154 (2010) 210-216.
- [229] C.K.S. Choong, Z. Zhong, L. Huang, Z. Wang, T.P. Ang, A. Borgna, J. Lin, L. Hong, L. Chen, "Effect of calcium addition on catalytic ethanol steam reforming of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: I. Catalytic stability, electronic properties and coking mechanism", *Applied Catalysis A: General* 407 (2011) 145-154.
- [230] N. Laosiripojana, W. Sangtongkitcharoen, S. Assabumrungrat, "Catalytic steam reforming of ethane and propane over CeO<sub>2</sub>-doped Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at SOFC temperature: improvement of resistance toward carbon formation by the redox property of doping CeO<sub>2</sub>", *Fuel* 85 (2006) 323-332.
- [231] W. Wang, W. Chu, N. Wang, W. Yang, C. Jiang, "Mesoporous nickel catalyst supported on multi-walled carbon nanotubes for carbon dioxide methanation", *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 967-975.
- [232] S. Wang, G.Q. Lu, "Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: effect of nickel precursor", *Applied Catalysis A: General* 169 (1998) 271-280.
- [233] N.A. Pechimuthu, K.K. Pant, S.C. Dhingra, "Deactivation studies over Ni-K/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for dry reforming of methane", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 1731-1736.

- 
- [234] S.D. Angeli, F.G. Pilitsis, A.A. Lemonidou, "Methane steam reforming at low temperature: effect of light alkanes' presence on coke formation", *Catalysis Today* 242 (2015) 119-128.
- [235] N.D. Charisiou, G. Siakavelas, K.N. Papageridis, A. Baklavaridis, L. Tzounis, D.G. Avraam, M.A. Goula, "Syngas production via the biogas dry reforming reaction over nickel supported on modified with CeO<sub>2</sub> and/or La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alumina catalysts", *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 31 (2016) 164-183.
- [236] R. Yang, C. Xing, C. Lv, L. Shi, N. Tsubaki, "Promotional effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> on Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>", *Applied Catalysis A: General* 385 (2010) 92-100.
- [237] M. Dan, M. Mihet, Z. Tasnadi-Asztalos, A. Imre-Lucaci, G. Katona, M.D. Lazar, "Hydrogen production by ethanol steam reforming on nickel catalysts: effect of support modification by CeO<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Fuel* 147 (2015) 260-268.
- [238] K. Kousi, N. Chourdakis, H. Matralis, D. Kontarides, C. Papadopoulou, X. Verykios, "Glycerol steam reforming over modified Ni-based catalysts", *Applied Catalysis A: General* 518 (2016) 129-141.
- [239] W. Chen, W. Yang, J. Xing, L. Liu, H. Sun, Z. Xu, S. Luo, W. Chu, "Promotion effects of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> methanation", *Advanced Materials Research* 1118 (2015) 205-210.
- [240] J-K. Xu, K-W. Ren, X-L. Wang, W. Zhou, X-M. Pan, J-X. Ma, "Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for biogas reforming to hydrogen", *Acta Physico-Chimica Sinica* 24 (2008) 1568-1572.
- [241] J. Gao, Z. Hou, H. Lou, X. Zheng, "Dry (CO<sub>2</sub>) reforming", en: D. Shekhawat, J.J. Spivey, D.A. Berry (eds.), *Fuel cells: technologies for fuel processing*; Elsevier, Amsterdam (2011) 198-199.
- [242] J. Mazumder, H.I. de Lasa, "Fluidizable La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for steam gasification of biomass: effect of catalyst preparation conditions", *Applied Catalysis B: Environmental* 168-169 (2015) 250-265.

- [243] P. Osorio-Vargas, C.H. Campos, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, P. Reyes, "Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts promoted with CeO<sub>2</sub> for ethanol steam reforming reaction", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 407 (2015) 169-181.
- [244] B. Rangaswamy, P. Sudarsanam, B.M. Reddy, "Rare earth metal doped CeO<sub>2</sub>-based catalytic materials for diesel soot oxidation at lower temperatures", *Journal of Rare Earths* 33 (2015) 1162-1169.
- [245] B. Melchor-Hernández, A. Gómez-Cortés, G. Díaz, "Hydrogen production by steam reforming of ethanol over nickel supported on La-modified alumina catalysts prepared by sol-gel", *Fuel* 107 (2013) 828-835.
- [246] L. Turchetti, M.A. Murmura, G. Monteleone, A. Giaconia, A.A. Lemonidou, S.D. Angeli, V. Palma, C. Ruocco, M.C. Annesini, "Kinetic assessment of Ni-based catalysts in low-temperature methane/biogas steam reforming", *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 16865-16877.
- [247] G. Garbarino, C. Wang, I. Valsamakis, S. Chitsazan, P. Riani, E. Finocchio, M. Flytzani-Stephanopoulos, G. Busca, "A study of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the steam reforming of ethanol and phenol", *Applied Catalysis B: Environmental* 174-175 (2015) 21-34.
- [248] S. Mickevicius, S. Grebinskij, V. Bondarenka, B. Vengalis, K. Sliuziene, B.A. Orłowski, V. Osinniy, W. Drube, "Investigation of epitaxial LaNiO<sub>3-x</sub> thin films by high-energy XPS", *Journal of Alloys and Compounds* 423 (2006) 107-111.
- [249] X. Li, L. Zhang, C. Zhang, M. Zhao, M. Gong, Y. Chen, "Effects of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents on the Pd/Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol decomposition", *Journal of Rare Earths* 29 (2011) 544-549.
- [250] J. Fan, X. Wu, L. Yang, D. Weng, "The SMSI between supported platinum and CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides in oxidative atmosphere", *Catalysis Today* 126 (2007) 303-312.

- 
- [251] G.W. Graham, P.J. Schmitz, R.K. Usmen, R.W. McCabe, "Investigation of La<sup>3+</sup>-modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported CeO<sub>2</sub>", *Catalysis Letters* 17 (1993) 175-184.
- [252] M.H. Yao, R.J. Baird, F.W. Kunz, T.E. Hoost, "An XRD and TEM investigation of the structure of alumina-supported ceria-zirconia", *Journal of Catalysis* 166 (1997) 67-74.
- [253] M.C. Álvarez-Galván, R.M. Navarro, F. Rosa, Y. Briceño, M.A. Ridao, J.L.G. Fierro, "Hydrogen production for fuel cell by oxidative reforming of diesel surrogate: influence of ceria and/or lanthana over the activity of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *Fuel* 87 (2008) 2502-2511.
- [254] L. Zhang, X. Wang, C. Chen, X. Zou, X. Shang, W. Ding, X. Lu, "Investigation of mesoporous NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MO<sub>x</sub> (M=La,Ce, Ca, Mg)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites for dry reforming of methane", *RSC Advances* 7 (2017) 33143-33154.
- [255] L. Znak, K. Stolecki, J. Zielinski, "The effect of cerium, lanthanum and zirconium on nickel/alumina catalysts for the hydrogenation of carbon oxides", *Catalysis Today* 101 (2005) 65-71.
- [256] L. Pino, A. Vita, F. Cipitì, M. Laganà, V. Recupero, "Hydrogen production by methane tri-reforming process over Ni-ceria catalysts: effect of La-doping", *Applied Catalysis B: Environmental* 104 (2011) 64-73.
- [257] J.H. Song, S. Yoo, J. Yoo, S. Park, M.Y. Gim, T.H. Kim, I.K. Song, "Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> xerogel catalysts", *Molecular Catalysis* 434 (2017) 123-133.
- [258] A.S. Al-Fatesh, M.A. Naeem, A.H. Fakeeha, A.E. Abasaed, "Role of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as promoter and support in Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for dry reforming of methane", *Chinese Journal of Chemical Engineering* 22 (2014) 28-37.
- [259] X. Li, D. Li, H. Tian, L. Zeng, Z-J. Zhao, J. Gong, "Dry reforming of methane over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorod catalysts with stabilized Ni nanoparticles", *Applied Catalysis B: Environmental* 202 (2017) 683-694.
-

- [260] H. Wan, X. Li, S. Ji, B. Huang, K. Wang, C. Li, "Effect of Ni loading and  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  promoter on Ni-based SBA-15 catalysts for steam reforming of methane", *Journal of Natural Gas Chemistry* 16 (2007) 139-147.
- [261] G. Nahar, V. Dupont, "Hydrogen production from simple alkanes and oxygenated hydrocarbons over ceria-zirconia supported catalysts: Review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014) 777-796.
- [262] K. Ray, S. Sengupta, G. Deo, "Reforming and cracking of  $CH_4$  over  $Al_2O_3$  supported Ni, Ni-Fe and Ni-Co catalysts", *Fuel Processing Technology* 156 (2017) 195-203.
- [263] C. Jiménez-González, Z. Boukha, B. de Rivas, J.R. González-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, "Behavior of coprecipitated  $NiAl_2O_4/Al_2O_3$  catalysts for low-temperature methane steam reforming", *Energy & Fuels* 28 (2014) 7109-7121.
- [264] W-S. Dong, H-S. Roh, K-S. Jun, S-E. Park, Y-S. Oh, "Methane reforming over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> catalysts: effect of nickel content", *Applied Catalysis A: General* 226 (2002) 63-72.
- [265] A. Vita, L. Pino, F. Cipitì, M. Laganà, V. Recupero, "Biogas as renewable raw material for syngas production by tri-reforming process over NiCeO<sub>2</sub> catalysts: optimal operative condition and effect of nickel content", *Fuel Processing Technology* 127 (2014) 47-58.
- [266] H-S. Roh, K-W. Jun, S-E. Park, "Methane-reforming reactions over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *Applied Catalysis A: General* 251 (2003) 275-283.
- [267] M.M. Zyryanova, P.V. Snytnikov, R.V. Gulyaev, Y.I. Amosov, A.I. Boronin, V.A. Sobyenin, "Performance of Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts for selective CO methanation in hydrogen-rich gas", *Chemical Engineering Journal* 238 (2014) 189-197.
- [268] J. Han, Y. Zhan, J. Street, F. To, F. Yu, "Natural gas reforming of carbon dioxide for syngas over Ni-Ce-Al catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 18364-18374.



- 
- [269] A.E.C. Luna, M.E. Iriarte, "Carbon dioxide reforming of methane over a metal modified Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *Applied Catalysis A: General* 343 (2008) 10-15.
- [270] J. Juan-Juan, M.C. Román-Martínez, M.J. Illán-Gómez, "Nickel catalyst activation in the carbon dioxide reforming of methane: effect of pretreatments", *Applied Catalysis A: General* 355 (2009) 27-32.
- [271] Z. Li, Y. Kathiraser, J. Ashok, U. Oemar, S. Kawi, "Simultaneous tuning porosity and basicity of nickel@nickel-magnesium phyllosilicate core-shell catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>", *Langmuir* 30 (2014) 14694-14705.
- [272] Q. Chen, J. Zhang, B. Pan, W. Kong, Y. Chen, W. Zhang, Y. Sun, "Temperature-dependent anti-coking behaviors of highly stable Ni-CaO-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of methane", *Chemical Engineering Journal* 320 (2017) 63-73.
- [273] L. Xu, F. Wang, M. Chen, X. Fan, H. Yang, D. Nie, L. u Qi, "Alkaline-promoted Co-Ni bimetal ordered mesoporous catalysts with enhanced coke-resistant performance toward CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>", *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 18 (2017) 1-14.
- [274] L. Damjanovic, Aline Auroux, "Heterogeneous catalysis on solids", en: M. Brown, P. Gallagher (eds.), *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volumen 5-Recent Advances, Techniques and Applications, Elsevier Science, Amsterdam (2007) 421-424.
- [275] S. Bernal, G. Blanco, A. El Amarti, G. Cifredo, L. Fitian, A. Galtayries, J. Martín, J.M. Pintado, "Surface basicity of ceria-supported lanthana. Influence of the calcination temperature", *Surface and Interface Analysis* 38 (2006) 229-233.
- [276] A.A. Ubaid, E.E. Wolf, "Steam reforming of methane on reduced non-stoichiometric nickel aluminate catalysts", *Applied Catalysis A: General* 40 (1998) 73-85.

- [277] L. Zhang, X. Wang, X. Shang, M. Tan, W. Ding, X. Lu, "Carbon dioxide reforming of methane over mesoporous nickel aluminate/ $\gamma$ -alumina composites", *Journal of Energy Chemistry* 26 (2016) 93-100.
- [278] J.S. Yoo, A.A. Bhattacharyya, C.A. Radlowski, "De-SO<sub>x</sub> catalyst: an XRD study of magnesium aluminate spinel and its solid solutions", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 30 (1991) 1444-1448.
- [279] H. Cui, M. Zayat, D. Levy, "A sol-gel route using propylene oxide as a gelation agent to synthesize spherical NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles", *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005) 2102-2106.
- [280] C.O. Arean, M.P. Mentrut, A.J.L. López, J.B.P. Soto, "High surface area nickel aluminate spinels prepared by a sol-gel method", *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 180 (2001) 253-258.
- [281] M. Hasan, J. Drazin, S. Dey, R.H.R. Castro, "Synthesis of stoichiometric nickel aluminate spinel nanoparticles", *American Mineralogist* 100 (2015) 652-657.
- [282] Y.S. Han, J.B. Li, X.S. Ning, B. Chi, "Effect of preparation temperature on the lattice parameter of nickel aluminate spinel", *Journal of the American Ceramic Society* 87 (2004) 1347-1349.
- [283] A. Tirsoaga, D. Visinescu, B. Jurca, A. Ianculescu, O. Carp, "Eco-friendly combustion-based synthesis of metal aluminates MAI<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Ni, Co)", *Journal of Nanoparticle Research* 13 (2011) 6397-6408.
- [284] C. Ragupathi, J.J. Vijaya, P. Surendhar, L.J. Kennedy, "Comparative investigation of nickel aluminate (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nano and microstructures for the structural, optical and catalytic properties", *Polyhedron* 72 (2014) 1-7.
- [285] M.A. Laguna-Bercero, M.L. Sanjuán, R.I. Merino, "Raman spectroscopic study of cation disorder in poly- and single crystals of the nickel aluminate spinel", *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (2007) 186217-186227.

- 
- [286] A.V. Ghule, K. Ghule, S-H. Tzing, T.H. Punde, H. Chang, Y.C. Ling, "Thermo-Raman spectroscopy *in situ* monitoring study of solid-state synthesis of NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and its characterization", *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 3406-3411.
- [287] Y. Bang, S.J. Han, J. Yoo, J.H. Choi, J.K. Lee, J.H. Song, J. Lee, I.K. Song, "Hydrogen production by steam reforming of simulated liquefied natural gas (LNG) over nickel catalyst supported on mesoporous phosphorus-modified alumina xerogel", *Applied Catalysis B: Environmental* 148-149 (2014) 269-280.
- [288] S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, J.L.G. Fierro, "Biogas reforming over bimetallic PdNi catalysts supported on phosphorus-modified alumina", *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 10635-10647.
- [289] Y. Bang, S.J. Han, J. Yoo, J.H. Choi, J.K. Lee, J.H. Song, J. Lee, I.K. Song, "Hydrogen production by steam reforming of simulated liquefied natural gas (LNG) over nickel catalyst supported on mesoporous phosphorus-modified alumina xerogel", *Applied Catalysis B: Environmental* 148-149 (2014) 269-280.
- [290] H. Cai, G.C. Farrington, "UV/visible spectroscopy studies of Ni(II) coordination in poly(ethylene glycol)", *Journal of Electrochemical Society* 139 (1992) 744-748.
- [291] G. Garbarino, P. Riani, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, G. Busca, "On the detectability limits of nickel species on NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic materials", *Applied Catalysis A: General* 525 (2016) 180-189.
- [292] M. Rotan, J. Tolchard, E. Rytter, M.A. Einarsrud, T. Grande, "On the solid solution of the spinel phase in the system NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 3412-3415.
- [293] X. Shang, X. Wang, X. Zou, X. Lu, W. Ding, "Template-free synthesis of wormhole-like mesoporous Ni-Al composite oxides and catalytic application for steam reforming of benzene", *Journal of Porous Materials* 22 (2015) 1153-1160.

- [294] R. López-Fonseca, C. Jiménez-González, B. de Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz, "Partial oxidation of methane to syngas on bulk  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  catalyst. Comparison with alumina supported nickel, platinum and rhodium catalysts", *Applied Catalysis A: General* 437-438 (2012) 53-62.
- [295] B.C. Enger, R. Lodeng, J. Walmsley, A. Holmen, "Inactive aluminate spinels as precursors for design of CPO and reforming catalysts", *Applied Catalysis A: General* 383 (2010) 119-127.
- [296] P. Kim, Y. Kim, H. Kim, I.K. Song, J. Yi, "Synthesis and characterization of mesoporous alumina with nickel incorporated for use in the partial oxidation of methane into synthesis gas", *Applied Catalysis A: General* 272 (2004) 157-166.
- [297] New York State Energy Research and Development Authority, "Hydrogen fact sheet. Hydrogen production-Steam methane reforming (SMR)", Nysesda, Albany (2007).
- [298] A. Iulianelli, S. Liguori, J. Wilcox, A. Basile, "Advances on methane steam reforming to produce hydrogen through membrane reactors technology: a review", *Catalysis Reviews* 58 (2016) 1-35.
- [299] M.A. Nieva, M.M. Villaverde, A. Monzón, T.F. Garetto, A.J. Marchi, "Steam-methane reforming at low temperature on nickel-based catalysts", *Chemical Engineering Journal* 235 (2014) 158-166.
- [300] Z-W. Liu, K-W. Jun, H-S. Roh, S-E. Park., "Hydrogen production for fuel cells through methane reforming at low temperatures", *Journal of Power Sources* 111 (2002) 283-287.
- [301] H-S. Roh, K-W. Jun, "Low temperature methane steam reforming for hydrogen production for fuel cells", *Bulletin of the Korean Chemical Society* 30 (2009) 153-156.
- [302] J.R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, "Whisker carbon revisited", *Studies in Surface Science and Catalysis* 139 (2001) 1-12.
- [303] K. Hou, R. Hughes, "The kinetics of methane steam reforming over a  $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst", *Chemical Engineering Journal* 82 (2001) 311-328.

- 
- [304] H-S. Roh, Y. Jung, K.Y. Koo, U.H. Jung, Y-S. Seo, W.L. Yoon, "Steam reforming of methane over highly active and KOH-resistant Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for direct internal reforming (DIR) in a molten carbonate fuel cell (MCFC)", *Applied Catalysis A: General* 383 (2010) 156-160.
- [305] Y. Zhang, W. Wang, Z. Wang, X. Zhou, Z. Wang, C-J. Liu, "Steam reforming of methane over Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst with enhanced coke resistance at low steam to methane ratio", *Catalysis Today* 256 (2015) 130-136.
- [306] X. Zhai, S. Ding, Z. Liu, Y. Jin, Y. Cheng, "Catalytic performance of Ni catalysts for steam reforming of methane at high space velocity", *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 482-489.
- [307] S. Sengodan, R. Lan, J. Humphreys, D. Du, W. Xu, H. Wang, S. Tao, "Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82 (2018) 761-780.
- [308] X. Wang, A. Shi, Y. Duan, J. Wang, M. Shen, "Catalytic performance and hydrothermal durability of CeO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> based NH<sub>3</sub>-SCR catalysts", *Catalysis Science & Technology* 2 (2012) 1386-1395.
- [309] G. Wei, M. Shen, H. Li, H. Wang, J. Wang, J. Wang, "Hydrothermal stability of CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite, structural study and the oxygen storage capacity", *RSC Advances* 00 (2015) 1-3.



## ANEXO

### PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS DOCTORAL

1. C. Jiménez-Gonzalez, **M. Gil-Calvo**, B. de Rivas, J.R. González-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, "Oxidative steam reforming and steam reforming of methane, isooctane, and n-tetradecane over an alumina supported spinel-derived nickel catalyst", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55 (2016) 3920-3929.
2. Z. Boukha, C. Jiménez-González, **M. Gil-Calvo**, B. de Rivas, J.R. González-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, "MgO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a new formulation of reforming catalysts: tuning the surface properties for the enhanced partial oxidation of methane", *Applied Catalysis B: Environmental* 199 (2016) 372-383.
3. **M. Gil-Calvo**, C. Jiménez-González, B. de Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, "Effect of Ni/Al molar ratio on the performance of substoichiometric NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel-based catalysts for partial oxidation of methane", *Applied Catalysis B: Environmental* 209 (2017) 128-138.
4. **M. Gil-Calvo**, C. Jiménez-González, B. de Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, "Hydrogen production by reforming of methane over NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts", *Chemical Engineering Transactions* 57 (2017) 901-906.
5. R. López-Fonseca, C. Jiménez-González, **M. Gil-Calvo**, B. de Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz, "Partial oxidation of gasoline over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts using nickel aluminate as precursor", *Chemical Engineering Transactions* 57 (2017) 955-959.
6. **M. Gil-Calvo**, C. Jiménez-González, B. de Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, "Novel nickel aluminate-derived catalysts supported on ceria and ceria-zirconia for partial oxidation of methane", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56 (2017) 6186-6197.

7. Z. Boukha, **M. Gil-Calvo**, B. de Rivas, J.R. González-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, "Behaviour of Rh supported on hydroxyapatite catalysts in partial oxidation and steam reforming of methane: on the role of the speciation of the Rh particles", *Applied Catalysis A: General* 556 (2018) 191-203.





