



Operación cíclica de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄: materiales con función dual, mecanismo y modelado

Alejandro Bermejo López

Leioa, 2021

*A mi familia, amigos,
directores y compañeros*

ÍNDICE

ÍNDICE DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	5
1.1. Cambio climático	5
1.1.1. Acuerdo de París	6
1.1.2. Estrategias para la reducción de las emisiones de CO ₂	7
1.1.2.1. Captura y almacenamiento de CO ₂	7
1.1.2.2. Captura y utilización de CO ₂	8
1.2. Metanación de CO ₂	10
1.2.1. Suministro de H ₂	12
1.2.2. Suministro de CO ₂	14
1.2.3. Termodinámica de la hidrogenación de CO ₂	15
1.2.4. Catalizadores para la hidrogenación de CO ₂ a CH ₄	16
1.2.5. Reactores para la metanación.....	18
1.2.5.1. Reactores de lecho fijo.....	19
1.2.5.2. Reactores estructurados.....	19
1.2.5.3. Reactores de lecho fluidizado.....	19
1.2.5.4. Reactores trifásicos.....	20
1.2.5.5. Comparación entre reactores	20
1.2.6. Plantas comerciales del proceso Power to Gas (PtG).....	21
1.3. proceso combinado de Adsorción de CO ₂ e hidrogenación a CH ₄	22
1.3.1. Materiales adsorbentes de CO ₂	22
1.3.1.1. Oxido de calcio (CaO).....	23
1.3.1.2. Carbonato de sodio (Na ₂ CO ₃).....	24
1.3.2. Estrategias de operación combinadas.....	25
1.3.2.1. Dos sólidos en unidades separadas.....	25
1.3.2.2. Dos sólidos en una unidad	27

1.3.2.3. Una unidad y un sólido bifuncional.....	28
1.4. Ciclos de adsorción de CO ₂ e hidrogenación a CH ₄ asistidos por un DFM.....	28
1.5. Desarrollo de modelos de hidrogenación de CO ₂ y de adsorción de CO ₂ y H ₂ O	36
1.5.1. Modelado de la metanación con alimentación continua de CO ₂ e H ₂	36
1.5.2. Modelado de la adsorción de CO ₂ y H ₂ O	38
1.5.3. Modelado de ciclos de adsorción de CO ₂ e hidrogenación a CH ₄	39
1.6. Objetivos y estructura de la Tesis	40
2. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS	49
2. 1. Síntesis de las muestras.....	49
2.2. Caracterización de las muestras.....	52
2.2.1. Adsorción física de gases	52
2.2.2. Difracción de rayos X (XRD)	53
2.2.3. Quimisorción de H ₂	54
2.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	54
2.2.5. Espectroscopía de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES).....	55
2.2.6. Espectroscopía electrónica de rayos X (XPS)	56
2.2.7. Técnicas a temperatura programada.....	56
2.2.7.1. Reducción a temperatura programada (H ₂ -TPR).....	57
2.2.7.2. Desorción a temperatura programada (CO ₂ -TPD).....	57
2.2.7.3. Reacción superficial de CO ₂ preadsorbido con H ₂ a temperatura programada (TPSR)	58
2.2.8. Espectroscopía infrarroja	58

2.3. Equipo de reacción.....	59
2.3.1. Sistema de alimentación	60
2.3.2. Sistema de reacción.....	61
2.3.3. Sistema de análisis.....	64
2.3.3.1. Sistema de toma de muestra para el analizador FTIR.....	64
2.3.3.2. Analizador FTIR.....	64
2.4. Condiciones operacionales para la evaluación de los DFM.....	65
2.4.1. Determinación de parámetros catalíticos.....	67
2.4.2. Estudio de repetitividad y reproducibilidad	69
3. MECANISMO DE ADSORCIÓN DE CO ₂ E HIDROGENACIÓN A CH ₄ SOBRE MATERIALES CON FUNCIÓN DUAL	79
3.1. Identificación de especies adsorbidas por FT-IR durante las etapas de adsorción de CO ₂ e hidrogenación a CH ₄	80
3.2. Dinámica global de la operación de adsorción de CO ₂ e hidrogenación a CH ₄	85
3.3. Mecanismo de adsorción de CO ₂ sobre Ru-CaO/Al ₂ O ₃	87
3.4. Mecanismo de hidrogenación de CO ₂ almacenado sobre Ru-CaO/Al ₂ O ₃	91
3.5. Mecanismo de adsorción de CO ₂ sobre Ru-Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	92
3.6. Mecanismo de hidrogenación de CO ₂ almacenado sobre Ru-Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	97
3.7. Balance de carbono y relación H ₂ O/CH ₄	99
3.8. Visión global y conclusiones	101
4. EFECTO DE LA CARGA DE ADSORBENTE EN DFMS Ru-CaO/Al ₂ O ₃ Y Ru-Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	109
4.1. Propiedades texturales e identificación de las fases.....	110
4.2. Dispersión de rutenio	113

4.3. Experimentos a temperatura programada con CO ₂ e H ₂	114
4.4. Reacción superficial de CO ₂ preadsorbido con H ₂ a temperatura programada (TPSR).....	123
4.5. Actividad catalítica de DFMs Ru-CaO/Al ₂ O ₃ y Ru-Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃ en ciclos sucesivos de adsorción de CO ₂ e hidrogenación a CH ₄	125
4.6. Visión global y conclusiones	132
5. EFECTO DE LA CARGA DE NÍQUEL EN DFMS Ni-CaO/Al ₂ O ₃ Y Ni-Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	139
5.1. Propiedades texturales e identificación de fases	140
5.2. Contenido y dispersión de níquel	144
5.3. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	147
5.4. Experimentos a temperatura programada con CO ₂ e H ₂	149
5.5. Reacción superficial de CO ₂ preadsorbido con H ₂ a temperatura programada (TPSR).....	155
5.6. Actividad catalítica de DFMs Ni-CaO/Al ₂ O ₃ y Ni-Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃ en ciclos sucesivos de adsorción de CO ₂ e hidrogenación a CH ₄	158
5.7. Comparativa de la actividad catalítica entre DFMs basados en Ru y Ni.....	165
5.8. Visión global y conclusiones	169
6. MEJORA DE LA ACTIVIDAD DEL DFM Ni-Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃ : INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN-REDUCCIÓN Y DE LA ADICIÓN DE PROMOTORES	177
6.1. Selección de la temperatura óptima de calcinación-reducción.....	178
6.1.1. Propiedades fisicoquímicas	179
6.1.1.1. Técnicas a temperatura programada con CO ₂ e H ₂	183
6.1.2. Actividad catalítica de los DFMs en ciclos sucesivos de adsorción de CO ₂ e hidrogenación a CH ₄	187

6.2. Evaluación de la adición de promotores.....	190
6.2.1. Propiedades fisicoquímicas	191
6.2.1.1. Técnicas a temperatura programada con CO ₂ e H ₂	195
6.2.2. Actividad catalítica de los DFMs en ciclos sucesivos de adsorción de CO ₂ e hidrogenación a CH ₄	197
6.3. Estudio de estabilidad e influencia de la presencia de O ₂	200
6.4. Análisis de la relación entre las propiedades fisicoquímicas y la producción de CH ₄ en los DFMs	208
6.5. Visión global y conclusiones	216
7. MODELADO, SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE CO ₂ E HIDROGENACIÓN A CH ₄	223
7.1. Hipótesis del modelo.....	224
7.1.1. Ecuaciones cinéticas	224
7.1.1.1. Período de almacenamiento de CO ₂	227
7.1.1.2. Período de purga con Ar	230
7.1.1.3. Período de hidrogenación	231
7.1.2. Modelo de reactor	232
7.1.3. Desviación del flujo pistón ideal	233
7.2. Determinación de parámetros cinéticos	234
7.2.1 Efecto de la temperatura en el modelado cinético de la adsorción de CO ₂ e hidrogenación a CH ₄	237
7.2.2. Efecto de la concentración de reactivos en el modelado cinético de la adsorción de CO ₂ e hidrogenación a CH ₄	242
7.3. Simulación y optimización.....	245
7.3.1. Dinámica de la operación en función de la duración de los períodos de adsorción e hidrogenación	245

7.3.1.1. Escenario representativo de un período de adsorción corto y de un período de hidrogenación largo ($t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}=45/300$)	247
7.3.1.2. Escenario representativo de períodos de adsorción e hidrogenación largos ($t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}=150/300$).....	251
7.3.1.3. Escenario representativo de un período de adsorción largo y de un período de hidrogenación corto ($t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}=150/60$)	254
7.3.2. Cuantificación de los parámetros catalíticos en función de la duración de los períodos de adsorción de CO_2 e hidrogenación a CH_4	256
7.3.2.1. Conversión de CO_2	256
7.3.2.2. Conversión de H_2	257
7.3.2.3. Producción de CH_4	260
7.3.3. Optimización y estrategias de operación.....	261
7.4. Visión global y conclusiones	264
8. RESUMEN Y CONCLUSIONES	269
8.1. Summary	269
8.2. Resumen.....	271
8.3. Conclusions	274
8.3.1. Mechanism of CO_2 adsorption and hydrogenation to CH_4 on dual function materials	274
8.3.2. Effect of adsorbent loading on Ru-CaO/ Al_2O_3 and Ru- $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ DFMs.....	275
8.3.3. Effect of nickel loading on Ni-CaO/ Al_2O_3 and Ni- $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ DFMs	276
8.3.4. Influence of the calcination-reduction temperature and the addition of promoters.....	276

8.3.5. Comparison between DFMs and analysis of the relationship between physicochemical properties and CH ₄ production in DFMs	277
8.3.6. Modeling, simulation and optimization of CO ₂ adsorption and hydrogenation to CH ₄	278
8.4. Conclusiones.....	279
8.4.1. Mecanismo de adsorción de CO ₂ e hidrogenación a CH ₄ sobre materiales con función dual	279
8.4.2. Efecto de la carga de adsorbente en DFMs Ru-CaO/Al ₂ O ₃ y Ru-Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	280
8.4.3. Efecto de la carga de níquel en DFMs Ni-CaO/Al ₂ O ₃ y Ni-Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	281
8.4.4. Influencia de la temperatura de calcinación-reducción y la adición de promotores	282
8.4.6. Modelado, simulación y optimización de la adsorción de CO ₂ e hidrogenación a CH ₄	284
8.5. Trabajos futuros.....	285
9. NOMENCLATURA.....	289
9.1. Variables y constantes físicas	289
9.2. Símbolos griegos.....	291
9.3. Acrónimos y abreviaturas.....	291
10. BIBLIOGRAFÍA.....	297
ANEXOS.....	319
Publicaciones.....	319
Contribuciones a congresos.....	320

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Transformación de las energías renovables a partir del ciclo de carbono.	9
Figura 1.2.	Esquema del concepto de Power to Gas.	11
Figura 1.3.	Evolución del número de publicaciones y patentes relacionadas con la metanación en los últimos años.	13
Figura 1.4.	Diferentes estrategias de operación para la captura de CO ₂ y conversión catalítica combinada: (a) dos sólidos en unidades separadas, (b) dos sólidos en una unidad y (c) una unidad y un sólido bifuncional.	26
Figura 1.5.	Estrategia de operación con dos reactores en paralelo para la operación en ciclos alternando etapas de adsorción de CO ₂ e hidrogenación a CH ₄	30
Figura 1.6.	Evolución del número de publicaciones relativas a la metanación en ciclos, utilizando un DFM.	32
Figura 2.1.	Sistema de alimentación utilizado para el control de la composición de las corrientes para su alimentación a los reactores de la bancada de reacción experimental.	60
Figura 2.2.	Interfaz gráfica del sistema de control (<i>SCADA</i>) de la bancada de reacción gestionada a través de un controlador PLC <i>Siemens</i> .	62
Figura 2.3.	Horno de geometría cilíndrica de reacción.	63
Figura 2.4.	(1) Tubo externo de reacción, (2) tubo de reacción.	63

- Figura 2.5.** Representación esquemática de la evolución de la concentración de CO₂ de entrada (línea negra), de salida (línea roja) y cantidad de CO₂ almacenada (área naranja rayada). 67
- Figura 3.1.** Espectros FTIR para el DFM Ru10Ca (izquierda) y para el DFM Ru10Na (derecha) tomados cada minuto. Durante la etapa de adsorción con CO₂ (a y d, líneas negras), durante la etapa de purga con N₂ (b y e, líneas rojas) y durante la etapa de reducción con H₂ (c y f, líneas azules) a 400 °C. La duración de todas las etapas es de 10 minutos. 82
- Figura 3.2.** Espectros FTIR para el DFM Ru10Ca (a) y para el DFM Ru10Na (b) tras la adsorción con CO₂ (10 minutos), después de la purga con N₂ (10 minutos) y tras la reducción en H₂ (10 minutos) a 200, 300 y 400 °C. 84
- Figura 3.3.** Perfiles de concentración de CO₂, H₂O, CH₄ y CO durante la realización de 6 ciclos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ a 370 °C con el DFM Ru10Ca. 86
- Figura 3.4.** Evolución de la concentración de CO₂, H₂O, CH₄ y CO durante un ciclo de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ a 370 °C con el DFM Ru10Ca. 88
- Figura 3.5.** Evolución de la concentración de CO₂, H₂O, CH₄ y CO durante un ciclo de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ a 370 °C con el DFM Ru10Na. 93
- Figura 3.6.** Mecanismo propuesto para la adsorción de CO₂ junto con las interacciones de las moléculas de H₂O para ambos adsorbentes (ADS=CaO/Na₂CO₃). 96

Figura 3.7.	Mecanismo propuesto para la etapa de hidrogenación junto con las interacciones de las moléculas de H ₂ O para ambos adsorbentes (ADS=CaO/Na ₂ CO ₃).	99
Figura 3.8.	Cantidad de CO ₂ almacenada y producciones de CH ₄ y H ₂ O en un ciclo de adsorción de CO ₂ e hidrogenación a CH ₄ a 370 °C para los DFMs Ru10Ca y Ru10Ca.	100
Figura 3.9.	Valores de la relación H ₂ O/CH ₄ y del balance de carbono en tanto por uno de 6 ciclos de adsorción de CO ₂ e hidrogenación a CH ₄ a 370 °C con el DFM Ru10Ca.	101
Figura 4.1.	Evolución del cociente entre la superficie BET de las muestras dividida entre la contribución específica de la γ -Al ₂ O ₃ para los DFMs Ru-CaO/Al ₂ O ₃ y Ru-Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃ con cargas de adsorbente crecientes.	111
Figura 4.2.	Espectros de difracción de los DFMs con un 10% de adsorbente (Ru10Ca y Ru10Na) junto con las muestras de referencia.	112
Figura 4.3.	Imágenes TEM de los DFMs Ru-CaO/Al ₂ O ₃ y Ru-Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃ con cargas crecientes de adsorbente.	115
Figura 4.4.	Evolución de la desorción de CO ₂ a temperatura programada para los DFMs Ru-CaO/Al ₂ O ₃ y Ru-Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃ y la muestra Ru/Al ₂ O ₃ de referencia.	116
Figura 4.5.	Evolución de la basicidad débil (a), fuerte (b) y total (c) en $\mu\text{mol de CO}_2 \text{ g}^{-1}$ en función de la carga de adsorbente para DFMs Ru-CaO/Al ₂ O ₃ y Ru-Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃ .	117

- Figura 4.6.** Evolución del consumo de H₂ a temperatura programada para los DFMs Ru-CaO/Al₂O₃ y Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃ y la muestra Ru/Al₂O₃ de referencia. 119
- Figura 4.7.** Perfiles de concentración de NO (a y d), NH₃ (b y e) y CH₄ (c y f), a la salida del experimento H₂-TPR medidos por el FT-IR para los DFMs Ru-CaO/Al₂O₃ y Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃ y la muestra Ru/Al₂O₃ de referencia. 120
- Figura 4.8.** Espectros de fotoelectrones de rayos X de las regiones Ru 3d_{3/2} y Ru 3d_{5/2} de los DFMs con la carga de adsorbente mínima (5%) y la máxima (15%) para ambos adsorbentes (CaO y Na₂CO₃) y para la muestra de referencia. 122
- Figura 4.9.** Evolución de la producción de CH₄ durante los experimentos de reacción superficial a temperatura programada para los DFMs Ru-CaO/Al₂O₃ y Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃ y la muestra Ru/Al₂O₃ de referencia. 124
- Figura 4.10.** Evolución de la concentración de CO₂, H₂O, CH₄ y CO durante un ciclo de adsorción e hidrogenación de CO₂ a 370 °C con los DFMs basados en CaO (a-d) y los basados en Na₂CO₃ (e-h). 126
- Figura 4.11.** Evolución del almacenamiento de CO₂ y las producciones de CH₄ y CO con temperatura para los DFMs Ru-CaO/Al₂O₃ (a, b, c, respectivamente) y Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃ (d, e, f, respectivamente) con diferentes contenidos de adsorbente. 128
- Figura 4.12.** Evolución de la concentración de CO₂, CH₄ y H₂O durante 15 ciclos consecutivos de adsorción e hidrogenación a 400 °C para el DFM Ru10Na. 131

Figura 5.1.	Evolución del cociente entre la superficie BET dividida entre la contribución específica de la γ -Al ₂ O ₃ para las muestras Ni/Al ₂ O ₃ de referencia con cargas crecientes de níquel.	141
Figura 5.2.	Espectros de difracción de los DFMs basados en níquel.	143
Figura 5.3.	Imágenes TEM de los DFMs basados en níquel.	146
Figura 5.4.	Espectros de fotoelectrones de rayos X de las regiones Ni 2p _{3/2} y Ni 2p _{1/2} de los DFMs basados en níquel y las muestras de referencia.	148
Figura 5.5.	Evolución de la desorción de CO ₂ a temperatura programada para los DFMs basados en níquel (a-CaO y b-Na ₂ CO ₃), la alúmina y la muestra 10Ni de referencia.	150
Figura 5.6.	Evolución de la basicidad débil, media, fuerte y total en $\mu\text{mol de CO}_2 \text{ g}^{-1}$ en función de la carga de níquel para los DFMs Ni-CaO/Al ₂ O ₃ .	151
Figura 5.7.	Evolución del consumo de H ₂ a temperatura programada para las muestras de referencia (a) y los DFMs basados en níquel con CaO (b) y Na ₂ CO ₃ (c) como adsorbentes.	153
Figura 5.8.	Evolución de la producción de CH ₄ durante los experimentos de reacción superficial a temperatura programada para los DFMs basados en níquel (a-CaO y b-Na ₂ CO ₃).	156
Figura 5.9.	Evolución de la concentración de CO ₂ , H ₂ O, CH ₄ y CO durante un ciclo de adsorción de CO ₂ e hidrogenación a CH ₄ a 400 °C para los DFMs basados en CaO (a-d) y los basados en Na ₂ CO ₃ (e-h).	159

- Figura 5.10.** Evolución del almacenamiento de CO₂ y las producciones de CH₄ y CO con la temperatura para los DFMs Ni-CaO/Al₂O₃ (a, b, c, respectivamente) y Ni-Na₂CO₃/Al₂O₃ (d, e, f, respectivamente) con diferente contenido de níquel. 161
- Figura 5.11.** Evolución de la concentración de CO₂, CH₄ y H₂O durante 20 ciclos consecutivos de adsorción e hidrogenación a 400 °C para el DFM 10NiNa. 164
- Figura 5.12.** Comparativa de las producciones de CH₄ (a) y CO (b) para los DFMs óptimos basados en rutenio (Ru15Ca y Ru10Na) y níquel (15NiCa y 10NiNa) de los Capítulos 4 y 5. 166
- Figura 6.1.** Espectros de difracción de los DFMs calcinados a diferentes temperaturas. 180
- Figura 6.2.** Imágenes TEM y distribución del tamaño de partícula de los DFMs calcinados y reducidos a diferentes temperaturas. 182
- Figura 6.3.** Evolución de la desorción de CO₂ a temperatura programada para los DFMs calcinados y reducidos a diferentes temperaturas. 183
- Figura 6.4.** Evolución del consumo de H₂ a temperatura programada para los DFMs calcinados a diferentes temperaturas. 184
- Figura 6.5.** Perfiles de concentración de NO, NH₃, CH₄ y CO a la salida del experimento H₂-TPR, medidos mediante FT-IR para los DFMs calcinados a distintas temperaturas. 185

Figura 6.6. Evolución del almacenamiento de CO ₂ (a) y las producciones de CH ₄ (b) y CO (c) con la temperatura de operación para los DFMs calcinados a distintas temperaturas.	188
Figura 6.7. Relación entre la producción de CH ₄ a 400 °C y la dispersión para los DFMs calcinados a distintas temperaturas.	189
Figura 6.8. Imágenes TEM de los DFMs con promotores junto con la muestra de referencia (NiNa).	193
Figura 6.9. Evolución del consumo de H ₂ a temperatura programada para los DFMs con promotores junto con la muestra de referencia (NiNa).	195
Figura 6.10. Evolución del almacenamiento de CO ₂ (a) y las producciones de CH ₄ (b) y CO (c) con la temperatura para los DFMs con promotores junto con la muestra de referencia (NiNa).	198
Figura 6.11. Evolución de la producción de CH ₄ y CO durante el test de estabilidad para los DFMs NiNa y Ru-NiNa a 400 °C. Sin oxígeno durante la etapa de adsorción (ciclos 1-20 y 51-55) y con oxígeno (ciclos 21-50), con una regeneración intermedia entre los ciclos 40 y 41.	202
Figura 6.12. Comparación de la evolución de las concentraciones de CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O y CO durante los ciclos de adsorción e hidrogenación 20 y 40, en los que se alimenta CO ₂ y CO ₂ +O ₂ , respectivamente, durante la etapa de adsorción para el DFM de referencia NiNa.	205

Figura 6.13. Producciones de CH ₄ y CO y cantidades de CO ₂ almacenado (etapa de adsorción) y liberado (etapa de hidrogenación) durante la operación con y sin oxígeno en la etapa de almacenamiento y una concentración de CO ₂ de 1,45% para el DFM Ru-NiNa.	207
Figura 6.14. Evolución de la producción máxima de CH ₄ (Y_{CH_4max}) en función del metal accesible (M) para todos los DFMs sintetizados en esta Tesis Doctoral.	212
Figura 6.15. Gráfico de paridad entre las cantidades máximas de CH ₄ producidas experimentales y calculadas por la Ec. (6.3).	213
Figura 6.16. Disposición propuesta de las partículas metálicas sobre el adsorbente.	214
Figura 6.17. Gráfico de paridad entre las cantidades máximas de CH ₄ producidas experimentales y calculadas por la Ec. (6.4).	215
Figura 7.1. Mecanismos propuestos para la adsorción y para la hidrogenación junto con la representación esquemática de la operación.	225
Figura 7.2. Evolución de los perfiles de concentraciones experimentales y predichos por el modelo de CO ₂ (a), CH ₄ (b) y H ₂ O (c), junto con la evolución de los factores de cobertura a la salida del reactor (d), a 350 °C.	235
Figura 7.3. Evolución de los perfiles de concentraciones experimentales y predichas por el modelo de CO ₂ , CH ₄ y H ₂ O, junto con la evolución de los factores de cobertura a la salida del reactor, a diferentes temperaturas de operación (250-400 °C).	239

- Figura 7.4.** Evolución de los perfiles de concentraciones experimentales y predichos por el modelo de CO₂, CH₄ y H₂O, junto con la evolución de los factores de cobertura a la salida del reactor a 350 °C para diferentes combinaciones de concentración de CO₂ e H₂. 243
- Figura 7.5.** Perfiles de concentración de CO₂, H₂, CH₄ y H₂O simulados, junto con los factores de cobertura a la salida del reactor, durante un ciclo de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ a 350 °C. También se incluyen los perfiles de entrada de CO₂ y H₂ (líneas finas negras). $t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}=45/300$ (a), $t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}=150/300$ (b) y $t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}=150/60$ (c). 248
- Figura 7.6.** Evolución longitudinal de los factores de cobertura de CO₂ y H₂O durante la adsorción (a y b) y la hidrogenación (c y d) para la simulación a 350 °C y los tiempos de adsorción e hidrogenación fijados en 45 y 300 segundos, respectivamente. 250
- Figura 7.7.** Evolución longitudinal de los factores de cobertura de CO₂ y H₂O durante la adsorción (a y b) y la hidrogenación (c y d) para la simulación a 350 °C y los tiempos de adsorción e hidrogenación fijados en 150 y 300 segundos, respectivamente. 253
- Figura 7.8.** Evolución longitudinal de los factores de cobertura de CO₂ y H₂O durante la adsorción (a y b) y la hidrogenación (c y d) para la simulación a 350 °C y los tiempos de adsorción e hidrogenación fijados en 150 y 60 segundos, respectivamente. 255

- Figura 7.9.** Conversiones de CO₂ (X_{CO_2}) e H₂ (X_{H_2}) y producción de CH₄ (Y_{CH_4}) con respecto a los tiempos de adsorción (t_{CO_2}) e hidrogenación (t_{H_2}), en los rangos de 10-150 y 20-300 s, respectivamente, a 350 °C y 5,7% de CO₂ e H₂. 258
- Figura 7.10.** Evolución de la producción de CH₄ y de la velocidad media de formación de CH₄ con respecto al tiempo de hidrogenación, para un ciclo con una etapa de adsorción de 60 segundos a 350 °C y 5,7% de CO₂ e H₂. 262
- Figura 7.11.** Disposición propuesta con 3 lechos catalíticos en paralelo, uno trabajando en adsorción y dos en hidrogenación. 263

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1.	Muestras preparadas en la Tesis Doctoral y nomenclatura utilizada.	50
Tabla 2.2.	Producciones de CH ₄ obtenidas en ciclos consecutivos a diferentes temperaturas y en diferentes días.	70
Tabla 3.1.	Cantidad de CO ₂ almacenada y H ₂ O liberada durante el período de adsorción para el DFM Ru10Ca operando a 370 °C.	88
Tabla 3.2.	Cantidades producidas de CH ₄ , H ₂ O y CO durante el período de hidrogenación a 370 °C para el DFM Ru10Ca.	92
Tabla 3.3.	Cantidad de CO ₂ almacenada y H ₂ O liberada durante el período de adsorción para el DFM Ru10Na operando a 370 °C.	93
Tabla 3.4.	Cantidades producidas de CH ₄ , H ₂ O y CO durante el período de hidrogenación a 370 °C para el DFM Ru10Na.	98
Tabla 4.1.	Carga nominal de adsorbente expresada en función de la naturaleza química del adsorbente y valores de superficie BET de los DFMs Ru-CaO/Al ₂ O ₃ y Ru-Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃ , la muestra Ru/Al ₂ O ₃ de referencia y la alúmina.	110
Tabla 4.2.	Dispersión metálica y tamaños de partícula estimados por quimisorción de H ₂ y TEM para los DFMs Ru-CaO/Al ₂ O ₃ y Ru-Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃ .	114

Tabla 4.3.	Valores de dispersión metálica de rutenio estimados por quimisorción de H ₂ para los DFMs basados en rutenio después de los ensayos de actividad.	131
Tabla 5.1.	Superficie BET de los DFMs basados en níquel y las muestras de referencia.	140
Tabla 5.2.	Propiedades fisicoquímicas de los DFMs basados en níquel y las muestras de referencia.	144
Tabla 5.3.	Consumos de hidrógeno deconvolucionados y relaciones H ₂ /Ni para las muestras de Ni/Al ₂ O ₃ de referencia durante los H ₂ -TPRs.	154
Tabla 5.4.	Cantidad de CH ₄ producida durante los experimentos TPSR para los DFMs basados en níquel.	157
Tabla 5.5.	Valores de dispersión metálica de rutenio estimados por quimisorción de H ₂ para los DFMs basados en níquel después de los ensayos de actividad.	165
Tabla 5.6.	Producciones de CH ₄ por gramo de DFM y por ciclo (Y_{CH_4}) y por gramo de DFM y por minuto (P_{CH_4}) junto con las condiciones operacionales de los DFMs óptimos de los Capítulos 4 y 5 y de los mostrados por otros autores.	168
Tabla 6.1.	Propiedades fisicoquímicas de los DFMs calcinados a diferentes temperaturas, junto con la Al ₂ O ₃ estabilizada a 900 °C.	179
Tabla 6.2.	Propiedades fisicoquímicas de los DFMs con promotores, junto con la Al ₂ O ₃ estabilizada a 600 °C y la muestra de referencia (NiNa).	192

Tabla 6.3.	Coeficientes de correlación entre las diferentes variables cuantitativas determinadas y la producción de CH ₄ máxima para los DFMs preparados en esta Tesis Doctoral.	210
Tabla 6.4.	Análisis de varianza de la regresión lineal de la Ec. (6.3).	212
Tabla 7.1.	Mecanismo propuesto durante los ciclos de adsorción de CO ₂ e hidrogenación a CH ₄ donde los centros de adsorción (Na ₂ O) se expresan como θ .	228
Tabla 7.2.	Valores de las constantes de adsorción y cinéticas junto con los demás parámetros utilizados en el ajuste.	238
Tabla 7.3.	Valores de los factores preexponenciales y de las energías de activación.	240
Tabla 7.4.	Coeficientes de determinación del ajuste de CO ₂ , CH ₄ y H ₂ O para las concentraciones de 5,7% CO ₂ y 5,7% H ₂ a diferentes temperaturas (250, 300, 350 y 400 ° C).	241
Tabla 7.5.	Valores de la capacidad máxima de adsorción (Ω) para las diferentes combinaciones de concentración de CO ₂ e H ₂ .	242

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Chapter 1

INTRODUCTION AND OBJECTIVES

ABSTRACT

Nowadays, the control of CO₂ emissions has become a primary environmental issue. The CO₂ capture and storage (CCS) and the CO₂ capture and utilization (CCU) are the available technologies for controlling CO₂ emissions. Among those technologies, the CCU is the most promising one, as the CO₂ is converted into a high added value product. The power to gas technology (PtG) is one example of CCU technology. This is the working principle of PtG technology: surplus renewable energy is used to produce H₂ by H₂O electrolysis. The obtained H₂ is catalytically reacted with captured and purified CO₂ to produce CH₄, which is used as energy vector. One of the main drawbacks of the operation is the high costs associated with the CO₂ purification step.

Recently, in order to eliminate the costly CO₂ purification step, the cyclic operation of CO₂ adsorption and hydrogenation to CH₄ has been considered. In this mode of operation, several parallel beds would be used in which the adsorption and hydrogenation periods would alternate and it would be necessary to use a dual function material (DFM). This chapter reviews the basic concepts, as well as the future perspectives of the cyclic operation of CO₂ adsorption and hydrogenation to CH₄. In this chapter, the motivation of this Thesis, the scope of the proposed research and its structure are defined.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

RESUMEN

Actualmente, el control de las emisiones de CO₂ se ha convertido en un objetivo primordial. Entre las tecnologías para su control se encuentran la captura y almacenamiento de CO₂ (CAC) y la captura y utilización de CO₂ (CUC), siendo esta segunda tecnología la más prometedora. Dentro de la tecnología CUC se encuentra la tecnología power to gas que puede balancear los excedentes de las energías renovables mediante su transformación a energía química. En un primer lugar, los excedentes de energía se utilizan para realizar la electrólisis del H₂O y producir H₂ y, a continuación, este H₂ se le hace reaccionar catalíticamente con CO₂ para producir CH₄. Por lo tanto, se necesita una corriente pura de CO₂ lo que conlleva unos altos costes asociados.

Recientemente, con el fin de eliminar la costosa etapa de purificación del CO₂, se ha planteado la operación en ciclos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄. En este modo de operación se trabajaría con varios lechos paralelos en los que se alternarían las etapas de adsorción e hidrogenación y sería necesario la utilización de un material con función dual (DFM). En este capítulo se revisan los conceptos básicos, así como las perspectivas futuras de esta forma de operación, y dado que apenas se ha estudiado lleva al planteamiento de la motivación de la presente Tesis. Adicionalmente, se definen el alcance de la investigación propuesta y la estructura de la misma.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. CAMBIO CLIMÁTICO

El cambio climático es uno de los problemas medioambientales más importantes que afecta al planeta en la actualidad. Sus manifestaciones amenazan la estabilidad de las sociedades, así como los ecosistemas. Entre los efectos negativos provenientes del cambio climático, que pondrán en peligro a millones de personas, cabe mencionar: la subida del nivel del mar, las sequías, las fuertes lluvias, las olas de calor y los grandes incendios o inundaciones. La quema de combustibles fósiles para la producción de energía y la deforestación son los principales agravantes del cambio climático. [1].

El aumento de la temperatura ambiente y los cambios en los procesos vinculados, están directamente relacionados con el incremento de la concentración de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera [2]. Si no se detiene el incremento de la temperatura del planeta, aproximadamente un 25% de las especies vegetales y animales se enfrentarán a un gran riesgo de extinción, lo que provocará impactos irreversibles.

Las emisiones de gases de efecto invernadero provenientes de actividades antropogénicas, especialmente de la combustión de combustibles fósiles, seguirán siendo un problema mundial crítico, ya que los combustibles fósiles continúan siendo la principal fuente de energía [3]. En 2015 se informó de la emisión de 1.900 millones de toneladas anuales de CO₂ [4]. Mientras tanto, las energías renovables se implementan lentamente y se hace evidente la necesidad de desarrollar tecnologías que reduzcan las emisiones de CO₂. El desarrollo de nuevas tecnologías intentará evitar una crisis de energía y medio ambiente, a medida que se desarrollen fuentes de energía de combustibles no fósiles creando un sistema de energía sostenible para el futuro [5].

En este contexto, se destaca el desafío que implica equilibrar la producción de electricidad y/o almacenar el exceso de energía renovable producida, con el fin de reemplazar los combustibles fósiles convencionales por fuentes de energía renovables [6].

1.1.1. Acuerdo de París

El Acuerdo de París, impulsado por las Naciones Unidas, establece un marco global para evitar unas consecuencias del cambio climático peligrosas manteniendo el calentamiento global por debajo de los 2 °C y prosiguiendo los esfuerzos para limitarlo a 1,5 °C. Para ello, se requiere que las emisiones globales de GEI alcancen cero y probablemente valores negativos entre 2055 y 2080 [7, 8], dependiendo, entre otras cosas, del objetivo propuesto y de la disponibilidad de emisiones negativas [9]. El acuerdo también aspira a reforzar la capacidad de los países para hacer frente a los efectos del cambio climático y a apoyarlos en sus esfuerzos. El Acuerdo de París es el primer acuerdo universal y jurídicamente vinculante sobre el cambio climático, adoptado en la Conferencia sobre el Clima de París (COP21) en diciembre de 2015.

La Unión Europea y sus Estados miembros se encuentran entre las 196 partes firmantes del Acuerdo de París. La UE ratificó formalmente el Acuerdo el 5 de octubre de 2016, lo que permitió que entrara en vigor el 4 de noviembre de 2016. Para que el Acuerdo entrara en vigor, al menos 55 países que representasen al menos el 55% de las emisiones mundiales debían depositar sus instrumentos de ratificación.

Más adelante, el paquete de Katowice adoptado en la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Clima (COP24) en diciembre de 2018, recogió las normas, directrices y procedimientos para la aplicación del Acuerdo de París. Este paquete abarca todos los ámbitos clave, incluidos la transparencia, la financiación, la mitigación, la adaptación y la flexibilidad. Este paquete también permite a las partes firmantes del acuerdo aumentar progresivamente

sus contribuciones a la lucha contra el cambio climático, con el fin de alcanzar los objetivos a largo plazo.

Respecto a la Unión Europea, ésta se ha mantenido en la vanguardia de los esfuerzos internacionales por combatir el cambio climático. Actualmente, se propone reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en al menos un 40 % de aquí a 2030 con respecto a las de 1990. Toda la legislación clave de la UE para aplicar este objetivo se adoptó a finales de 2018.

1.1.2. Estrategias para la reducción de las emisiones de CO₂

Uno de los desafíos más importantes de nuestro tiempo consiste en mitigar el cambio climático global al mismo tiempo que se crean oportunidades económicas y se proporciona energía limpia asequible, segura, resistente y confiable [10]. Actualmente existen dos estrategias globales: i) captura y almacenamiento de CO₂ y ii) captura y utilización de CO₂.

1.1.2.1. Captura y almacenamiento de CO₂

La captura y almacenamiento de CO₂ (CAC) es un proceso que consiste en separar el dióxido de carbono de las emisiones de fuentes industriales y energéticas para transportarlo a una localización en la que será acumulado en reservorios seguros durante largos períodos de tiempo. Aunque se han propuesto distintos emplazamientos para el almacenamiento de CO₂, los yacimientos agotados de petróleo y gas natural son formaciones geológicas subterráneas que reúnen las principales características necesarias para este almacenamiento.

Este proceso ha provocado una controversia generalizada dado que es bastante costoso y energéticamente insostenible, pero sigue siendo necesario para realizar una transición exitosa a una economía de bajas emisiones de carbono y lograr el objetivo del Acuerdo de París [11]. La Agencia Internacional de Energía predice que la tecnología CAC representará el 10% de los esfuerzos para lograr la meta de 2 °C de aumento máximo de la temperatura media en

2030, y este porcentaje aumentará al 19% en 2050 (The Climate Group, 2010). Actualmente, se han implementado con éxito varios proyectos de CAC a gran escala para mejorar la extracción de petróleo y gas natural, sin embargo, no hay proyectos de almacenamiento geológico a gran escala operando en el sector de generación de energía.

1.1.2.2. Captura y utilización de CO₂

Las tecnologías de captura y utilización de CO₂ (CUC) brindan una vía clave para la reducción de las emisiones de CO₂, especialmente considerando que los combustibles fósiles continuarán desempeñando un papel importante para el suministro de consumo energético global durante la transición energética [10]. La descarbonización, especialmente para las industrias intensivas en CO₂, sería imposible sin la tecnología CUC. Sin embargo, el despliegue generalizado de estas tecnologías requerirá reducciones significativas en los costes y mejoras de rendimiento. A día de hoy, parece haber un consenso general de que la tecnología CUC desempeñará un papel fundamental como parte de una ruta económicamente sostenible para el escenario futuro de reducción de emisiones de CO₂.

En los últimos años se ha hecho evidente el potencial de la economía del H₂ para proporcionar una descarbonización significativa. Del mismo modo, las energías renovables están desempeñando un papel fundamental en la transición hacia un futuro energético sostenible. En este contexto, teniendo en cuenta la naturaleza intermitente de la mayoría de los recursos de energía renovable y el alto costo de las tecnologías de almacenamiento de energía mediante baterías, la conversión de energía renovable en H₂ puede ser una vía para almacenar energía de forma química. Sin embargo, debido a la baja densidad intrínseca de las moléculas de H₂, el almacenamiento y transporte de H₂ requiere el consumo de grandes cantidades de energía y es actualmente un desafío.

En el pasado, los beneficios de la tecnología CUC han sido discutibles, y su aplicación se ha limitado a pequeñas aplicaciones [12]. No obstante, en el contexto del almacenamiento y transporte de energías renovables, la tecnología CUC es significativamente más atractiva y ofrece una forma eficaz de insertar las energías renovables en los procesos de producción de combustibles y químicos utilizados en las sociedades modernas [13]. La Figura 1.1 muestra el esquema de transformación de las energías renovables a partir del ciclo de carbono.

El *Global Roadmap for Implementing CO₂ Utilization* en 2016, analizó el estado actual de las tecnologías CUC, evaluando a casi 180 desarrolladores de tecnología. Se presentó una comparación basada en la viabilidad, el estado de desarrollo de la tecnología y el mercado. Se identificaron cuatro mercados principales: materiales de construcción; intermedios químicos; combustibles; y polímeros. Existe una gran cantidad de vías para la transformación de energía

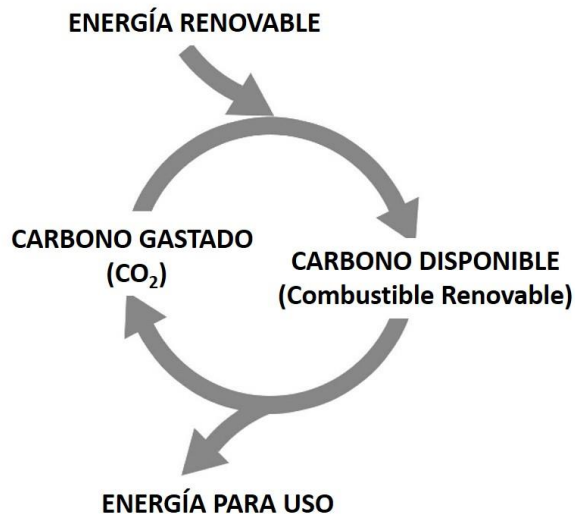


Figura 1.1. Transformación de las energías renovables a partir del ciclo de carbono.

de fuentes renovables en combustibles gaseosos o líquidos mediante la incorporación de CO₂. La alta densidad energética de estos combustibles sintéticos permite el almacenamiento rentable a largo plazo de energías renovables [14]. Una vía importante en el mercado de los combustibles es la conversión de CO₂ en metano, siendo además la conversión más favorable termodinámicamente. De hecho, el *Global Roadmap for Implementing CO₂ Utilization* estima que para 2030 el mercado de metano crezca entre 4 mil millones (pesimista) y 65 mil millones (en el mejor de los casos) de metros cúbicos anuales.

1.2. METANACIÓN DE CO₂

La reacción de metanación (Ec. 1.1) fue presentada por primera vez en 1902 por el químico francés Paul Sabatier y proporciona la base teórica para la hidrogenación de CO₂ [15]. Este proceso combina el H₂ junto con el CO₂ para producir CH₄ (componente principal del gas natural). Existen diferentes vías para convertir el CO₂ en metano: la fotosíntesis y la fotocatalisis [16, 17], la reducción electroquímica de CO₂ [18, 19], la conversión biológica de CO₂ [20, 21] y la metanación de CO₂ catalítica [22, 23].



En este contexto, el excedente de energía eléctrica renovable se puede transformar en metano almacenable, el cual también se puede incorporar a la red de distribución de gas natural ya existente. Así, este gas natural sintético (GNS) amplifica los usos finales de la energía almacenada, permitiendo mejores eficiencias durante la reconversión a electricidad. Además, esta tecnología evita las medidas de seguridad y los costos de transporte asociados con el vector hidrógeno. Este enfoque ofrece una gran flexibilidad y presenta potencial para estabilizar las redes eléctricas con una alta proporción de recursos renovables, lo que permitiría la descarbonización a largo plazo.

Esta forma de operación también se denomina Power to Gas (PtG), este término fue propuesto por primera vez por Koji Hashimoto en 1994 [24]. Se propuso la combinación de la electrólisis, impulsada por la energía solar, y la reacción de Sabatier (Ec. 1.1) para permitir la síntesis de metano y la posterior distribución de electricidad renovable sin el requisito de nueva infraestructura o sistemas de combustión alternativos. Además, como el CO₂ se recicla en lugar de liberarse, el calentamiento global se mitigaría hasta cierto punto donde el CO₂ puede obtenerse del biogás, gas natural o materias primas intensivas en CO₂, entre otros.

La Figura 1.2 muestra esta forma de operación. En un escenario con demanda energética, la electricidad producida por las energías renovables se transporta a través de la red eléctrica a los lugares en los que se demanda. Por otro lado, en un escenario con excedente de energía, ésta se utiliza para realizar la electrólisis del agua y producir hidrógeno. A continuación, el hidrógeno se reacciona catalíticamente con CO₂ para producir metano (GNS). En este punto,

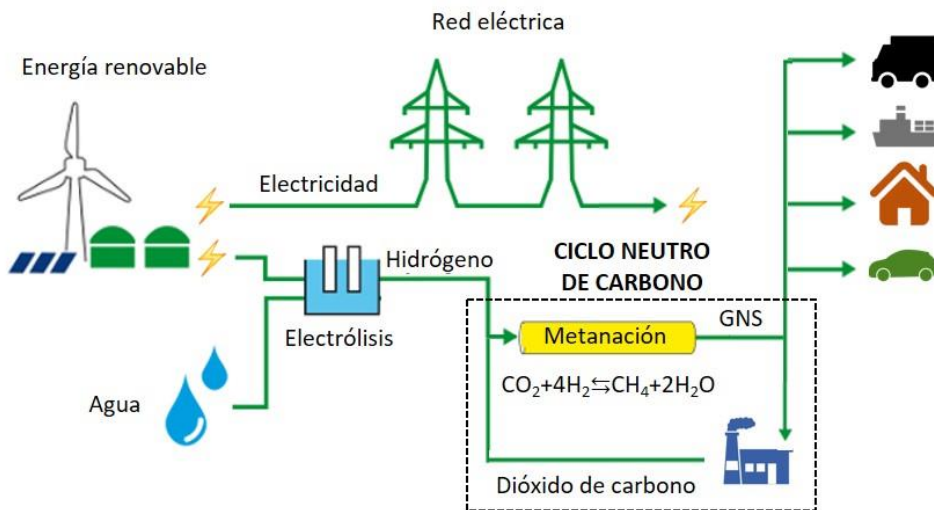


Figura 1.2. Esquema del concepto de Power to Gas.

el GNS producido se puede alimentar a la red de distribución de gas natural o se puede utilizar en el lugar que se produce para producir energía. En esta segunda posibilidad, se podría trabajar en un ciclo neutro de carbono, si el CO₂ producido se reacciona nuevamente con H₂ para volver a producir GNS.

Actualmente, el mayor desafío de este enfoque son los altos costes de producción en comparación con el metano producido por métodos convencionales [25]. En consecuencia, existe una fuerte demanda para mejorar la eficacia y reducir el costo de este proceso. La Figura 1.3 muestra la evolución del número de publicaciones y de patentes relacionadas con la metanación desarrolladas en los últimos años. Se aprecia claramente como la investigación sobre la metanación de CO₂ se ha intensificado durante la última década.

1.2.1. Suministro de H₂

La tecnología Power to Gas propone la obtención del hidrógeno a partir de la electrólisis del agua (Ec. 1.2), la cual es una reacción electroquímica que se puede segmentar en 2 pasos. En el cátodo, cargado negativamente, tiene lugar la reacción de reducción (Ec. 1.3), mientras que la reacción de oxidación ocurre en el ánodo, cargado positivamente (Ec. 1.4). Según la tecnología, el portador de carga puede ser OH⁻, H₃O⁺ u O²⁻ [26].



La electrólisis del agua es una tecnología bien conocida. Además, los avances en la tecnología de pilas de combustible también han ayudado a mejorar las tecnologías de electrólisis del agua. Para el proceso PtG son de especial interés, la electrólisis alcalina, las membranas de electrolitos poliméricos y la electrólisis de óxido sólido [26].

De los tres tipos de tecnologías de electrólisis consideradas, para la obtención de H₂ en las plantas de PtG, la electrólisis alcalina es la tecnología más

madura y mejor comprendida, estando disponible comercialmente durante décadas [27]. Según los fabricantes, los electrolizadores alcalinos pueden funcionar entre el 20 y el 100% de la capacidad de diseño, y es posible una operación de sobrecarga de hasta el 150%. Esta ventana de operación hace que los electrolizadores alcalinos sean una buena opción para sistemas PtG que estén acoplados con una fuente de alimentación fluctuante e intermitente.

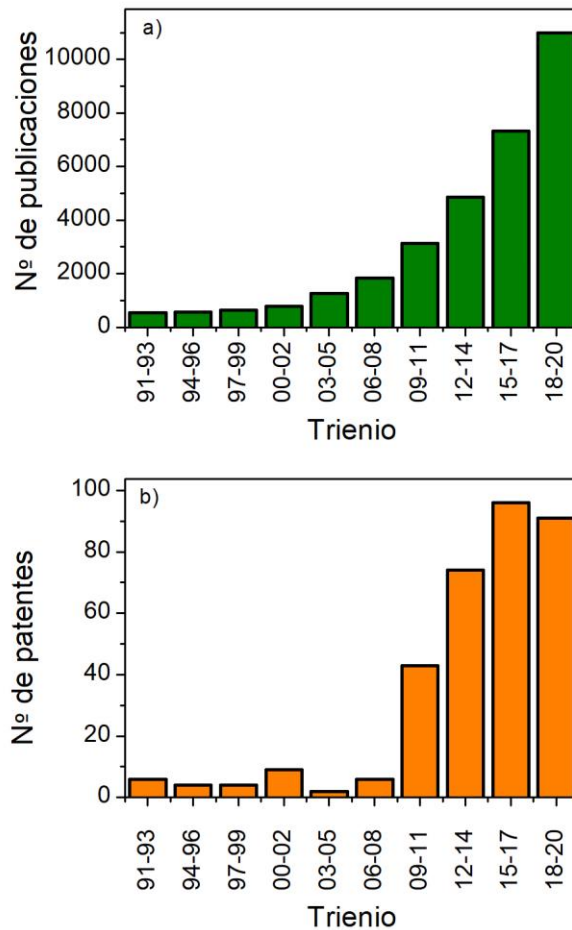


Figura 1.3. Evolución del número de publicaciones y patentes relacionadas con la metanación en los últimos años.

Como inconveniente, necesitan entre 30 y 60 minutos para reiniciar el sistema después de un apagado [28].

Por otro lado, la electrólisis de membrana de electrolito de polímero, es una tecnología relativamente nueva, con el primer electrolizador PEM comercial disponible para su compra en 1978 [29]. Presenta un arranque en frío más rápido, una mayor flexibilidad y un mejor acoplamiento con sistemas dinámicos e intermitentes. Además, la pureza del H₂ producido es muy alta [30]. Sin embargo, esta tecnología es actualmente más costosa. Por último, la electrólisis de óxido sólido es la tecnología desarrollada más recientemente y todavía se encuentra en la etapa de laboratorio [31]. Presenta una baja demanda de electricidad y podría aumentar la eficiencia del proceso.

1.2.2. Suministro de CO₂

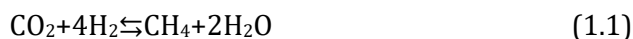
Los esquemas convencionales de captura de CO₂ después de la combustión requieren un absorbente capaz de capturar de manera eficiente el CO₂ de una mezcla en la que se encuentra en concentraciones entre el 4 y el 14% en volumen [32]. Las tecnologías en desarrollo se centran principalmente en absorbentes líquidos, adsorbentes y membranas. La depuración de CO₂ mediante disolventes de amina acuosos es la más madura de las tecnologías de captura de CO₂ de poscombustión y se ha utilizado industrialmente desde 1930 [33]. En este proceso, el CO₂ se absorbe en una disolución de amina acuosa a temperatura ambiente. La disolución de amina se regenera separándola con vapor de agua a 100–120 °C, después de lo cual el agua se condensa para producir CO₂ puro. Los absorbentes de uso común incluyen la monoetanolamina (MEA) y la dietanolamina (DEA), siendo la MEA el absorbente más eficiente y ampliamente utilizado. Dado el alto carácter corrosivo de los absorbentes se utilizan mezclas con H₂O con relaciones 4 a 1 de agua frente a MEA, lo cual conlleva una penalización energética. Otras desventajas son la baja capacidad de captura cíclica de CO₂, la corrosión del

equipo, las pérdidas significativas de absorbente por evaporación y la degradación del absorbente en presencia de oxígeno.

Por otro lado, la adsorción de CO₂ se considera una alternativa viable al lavado con absorbentes. La adsorción implica la adhesión de moléculas de una fase líquida o gaseosa a una superficie sólida. Los adsorbentes se pueden dividir en físicos y químicos, dependiendo del tipo de unión entre el sólido y el CO₂. La ausencia de agua en los adsorbentes sólidos hace que la etapa de regeneración del adsorbente requiera menos energía en comparación con las tecnologías de absorción. Además, el uso de un adsorbente sólido elimina el problema de corrosión asociado a los sistemas de lavado a base de aminas. Sin embargo, los adsorbentes también presentan algunos desafíos que deben abordarse para ser competitivos. Es necesaria la mejora de la regeneración y de la capacidad total de adsorción de los adsorbentes, así como, la mejora de la estabilidad durante el funcionamiento con los gases de escape de un proceso de combustión. Por último, también sería necesaria la eliminación de las trazas de impurezas como SO_x y NO_x antes de la adsorción y la presencia de H₂O, dependiendo del adsorbente, podría disminuir la capacidad de adsorción.

1.2.3. Termodinámica de la hidrogenación de CO₂

El mecanismo de reacción por el que transcurre la metanación consta de 11 reacciones probables; a pesar de ello, únicamente tres juegan un papel importante: la reacción de Sabatier (Ec. 1.1), la reacción de metanación de CO (Ec. 1.5) y la reacción Reverse Water-Gas Shift (Ec. 1.6) [34].



La reacción de Sabatier (Ec. 1.1) se caracteriza por ser fuertemente exotérmica, y por lo tanto, resulta favorecida a bajas temperaturas ($\Delta G_{298} = -130,8 \text{ kJ mol}^{-1}$). Teóricamente, la ventana operativa óptima para la

metanación de CO_2 es a bajas temperaturas, donde la conversión de CO_2 y la selectividad de CH_4 pueden alcanzar cerca del 100%. Sin embargo, la velocidad de reacción aumenta con la temperatura, por lo que en la práctica se trabaja entre 200-500 °C. Temperaturas por encima de los 500 °C favorecen la reacción RWGS (Ec. 1.6) la cual no es deseada, por lo tanto, la reacción no se investiga por encima de 500-600 °C. Por otro lado, el número de moles de productos es menor que el de reactivos por lo que el equilibrio termodinámico se favorece a elevadas presiones, de acuerdo con el principio de Le Châtelier. No obstante, se suele trabajar a presión atmosférica dado que trabajar a presiones elevadas implica un elevado coste económico [35]. Además, cabe destacar que la reducción completa del CO_2 (estado de oxidación +4) a metano (estado de oxidación -4) implica la cesión de 8 electrones, es decir, es necesario superar una elevada barrera cinética. Por lo tanto, la utilización de catalizadores resulta imprescindible [36].

1.2.4. Catalizadores para la hidrogenación de CO_2 a CH_4

De forma general, los catalizadores empleados para esta reacción deben presentar estabilidad térmica en el rango de temperaturas de operación, que se encuentra entre los 200 y 500 °C. Se han empleado durante los últimos años distintos catalizadores con distintas fases activas, destacando los metales de transición como el Ru, Pd, Pt, Rh, Ni y Co siendo el Ru, el Rh y el Ni con los que se obtienen mejores resultados [37-41]. Entre las fases activas, el níquel presenta conversiones elevadas de CO_2 y es una de las más utilizadas por su abundancia y bajo coste, sin embargo, tiende a desactivarse por sinterización. El rutenio es muy activo, selectivo y estable hacia la formación de metano, incluso a bajas temperaturas, y aunque presenta un mayor coste, es utilizado en una gran cantidad de trabajos. El hierro, a pesar de su bajo coste, no se tiende a utilizar por su baja selectividad, tampoco el cobalto, por presentar un mayor coste y una selectividad similar en comparación con el níquel.

En cuanto al soporte, éste puede influir en la dispersión de la fase activa, en su reducibilidad y en la formación de espinelas que reducen la actividad del catalizador. Cabe destacar que la difusión de los reactivos hacia los centros activos depende de la estructura del soporte elegido. Dicha difusión resultará favorecida por soportes que posean tanto interporosidad como intraporosidad. Los soportes comunes para los catalizadores de metanación son óxidos metálicos de gran superficie, como Al_2O_3 (alúmina), SiO_2 (sílice) o TiO_2 (titania) [42]. De los anteriores, se utiliza con mayor frecuencia la Al_2O_3 , especialmente la fase γ [43], la cual tiene la capacidad de favorecer la dispersión de la fase activa y estabilizar la dispersión de las partículas metálicas para evitar la desactivación por sinterización.

En algunas ocasiones, los catalizadores para la metanación, además de la fase activa y del soporte, incorporan promotores. Dependiendo de la naturaleza del promotor, se pueden promocionar distintos aspectos, como puede ser la mejora de la dispersión de la fase activa, aumentar la capacidad de adsorción de H_2 o de CO_2 , reducir la sinterización, aumentar la estabilidad del catalizador, mejorar las propiedades texturales, etc. [44-49].

En catalizadores basados en níquel y alúmina, el uso de promotores es muy común para reducir la interacción del níquel con el soporte y evitar que se oxide fácilmente cuando se introduce oxígeno [50, 51]. Xu y cols. [44] incorporaron Ca y observaron cómo las especies de níquel se dispersaron homogéneamente sobre la Al_2O_3 . La incorporación de Ca inhibió la sinterización térmica del Ni y la muestra no mostró desactivación durante la prueba de estabilidad de 50 h. También concluyeron que el dopaje con Ca mejora en gran medida la basicidad de la superficie. Wu y cols. [45] modificaron catalizadores basados en níquel con metales de transición (Fe, Co, Cr y Mn) soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Los autores destacaron que, especialmente, la incorporación de Mn en el catalizador fue la más beneficiosa para la dispersión de las partículas de NiO y su reducción. Además, la adición de Mn facilitó la formación de vacantes de oxígeno en la superficie, que se combinaron con más centros activos de Ni

metálico, mejorando así significativamente el rendimiento de metanación de CO₂. Pastor-Pérez y cols. [46] demostraron que la adición de promotores (Fe y Co) beneficia enormemente la actividad de los catalizadores de metanación de Ni estándar. En particular, destacaron el cobalto como promotor muy eficaz.

Lu y cols. [47] estudiaron catalizadores de níquel dopados con un segundo metal (La, Ce, Fe o Co), soportados sobre arcillas modificadas con zirconia. Analizaron los rendimientos catalíticos para la metanación de CO y CO₂. Los autores postularon que la adición de pequeñas cantidades de los dopantes promueve la dispersión de nanopartículas de NiO, aumentan la cantidad de especies de níquel activas reducibles en el catalizador y mejoran la estabilidad. El excelente rendimiento catalítico se atribuyó a las sinergias entre el metal dopado, el soporte y las especies de níquel activas. Mihet y cols. [48] sintetizaron una serie de catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃ promovidos por metales nobles (Pt, Pd y Rh). Obtuvieron una mejora de la reducibilidad del NiO, de la dispersión y de la capacidad de quimisorción de H₂. Por último, postularon el Ni-Pd/ γ -Al₂O₃ como el catalizador más eficiente para la metanación de CO₂. Liu y cols. [49] estudiaron catalizadores bimetálicos (NiRu-CaO/Al₂O₃) para la metanación de CO₂. Observaron efectos sinérgicos del Ni-Ru bimetálico, así como la mejora de las capacidades de quimisorción de H₂ y CO₂ después de la adición de promotores de Ru y CaO, obteniendo una mayor actividad catalítica y selectividad, una alta estabilidad y una menor sinterización.

1.2.5. Reactores para la metanación

A pesar de que la industria ha aplicado la metanación durante muchos años, la demanda de un sistema energético cambiante exige una optimización continua de las tecnologías de metanación de vanguardia. Los enfoques de optimización se centran principalmente en una mejora del control de la temperatura, la rentabilidad y la flexibilidad del proceso de metanación en función de la disponibilidad fluctuante de hidrógeno renovable.

1.2.5.1. Reactores de lecho fijo

La principal preocupación de la investigación de reactores de lecho fijo para aplicaciones de metanación es el control de la temperatura del reactor [52]. En concreto, el control de temperatura puede contribuir a un diseño de proceso más rentable mediante la reducción de equipos (por ejemplo, reciclar compresores, intercambiadores de calor). La investigación también se centra en la flexibilidad del proceso, es decir, el funcionamiento dinámico de los reactores de lecho fijo [53]. Las estrategias de operación se basan en cascadas de reactores adiabáticos con refrigeración intermedia o reactores de lecho fijo refrigerados externamente. Entre los inconvenientes de los reactores de lecho fijo, destacan la posibilidad de aparición de puntos calientes, así como la pérdida de carga por el empaquetamiento del catalizador.

1.2.5.2. Reactores estructurados

Para superar los inconvenientes de los reactores de lecho fijo se están desarrollando reactores estructurados. Debido a su estructura interna, estos reactores presentan mejores capacidades de transferencia de calor y menores pérdidas de carga en comparación con los reactores de lecho fijo [54]. La estructura mejora el transporte de calor radial en dos o tres órdenes de magnitud [55]. Ejemplos de tales reactores son los reactores de panel revestidos de catalizador previstos para aplicaciones de metanación a pequeña escala [56]. Sin embargo, el reactor en sí se vuelve más costoso debido a la complicada deposición del revestimiento del catalizador y la dificultad de reemplazar el catalizador desactivado.

1.2.5.3. Reactores de lecho fluidizado

Los reactores de lecho fluidizado aseguran una eliminación eficaz del calor y una operación casi isoterma, por lo que se puede utilizar un solo reactor en lugar de una cascada de reactores [57]. Sin embargo, este concepto de reactor también tiene inconvenientes: la fluidización de las partículas de catalizador da como resultado una alta tensión mecánica de las partículas y las paredes del

reactor, lo que conduce a la pérdida de catalizador y a una vida más corta del equipo. Otra desventaja es que los reactores de lecho fluidizado solo pueden operar en un rango estrecho de condiciones de operación dictadas por la velocidad de fluidización, lo que restringe el rendimiento del reactor.

1.2.5.4. Reactores trifásicos

Los reactores de metanación trifásicos también proporcionan excelentes características de transferencia de calor, lo que permite un funcionamiento casi isotérmico con grandes variaciones en la carga [58], pero están restringidos a una ventana de funcionamiento estrecha dictada por las propiedades del fluido. Otros inconvenientes importantes son la resistencia a la transferencia de masa de gas a líquido y la descomposición y evaporación del fluido.

1.2.5.5. Comparación entre reactores

La principal diferencia entre las tecnologías de metanación es el perfil de temperatura dentro del reactor. En principio, existen tres tipos de reactores: adiabáticos, isotérmicos y con transmisión de calor con el exterior. Los reactores de lecho fijo sin enfriamiento externo o integrado típicamente exhiben un perfil de temperatura casi adiabático con un punto caliente distintivo en el lecho y altas temperaturas de salida del reactor. Dado que los catalizadores de metanación no pueden soportar temperaturas superiores a 550–600 °C, puede ser necesaria la recirculación de gas o la adición de un inerte. Las principales ventajas son la alta velocidad de reacción y la posibilidad de producir vapor a altas temperaturas con el calor generado. Sin embargo, la configuración del proceso es relativamente compleja.

Los reactores de lecho fluidizado y los reactores trifásicos son idealmente reactores isoterms. El proceso tiene lugar a una temperatura que garantiza la conversión total de CO₂. Esto conduce a una configuración de proceso y un reactor simple. Además, la carga térmica que actúa sobre el catalizador es baja. Sin embargo, las velocidades de reacción limitadas por el funcionamiento isotérmico a temperaturas moderadas son un inconveniente de tales reactores.

Otro inconveniente, especialmente con respecto a los reactores de lecho fluidizado, es un consumo significativo de catalizador debido al desgaste.

Los reactores de microcanales o de panel, entre otros estructurados, y de lecho fijo refrigerados, suelen tener un punto caliente cerca de la entrada del reactor. Sin embargo, en comparación con los reactores adiabáticos, la temperatura del punto caliente es significativamente más baja y el gas producto sale del reactor a temperaturas moderadas (comúnmente alrededor de 300 °C). Estos reactores combinan las ventajas de los reactores isotérmicos y adiabáticos. El punto caliente moderado conduce a mayores velocidades de reacción, mientras que la temperatura de salida más baja permite altas tasas de conversión con respecto a las limitaciones termodinámicas.

1.2.6. Plantas comerciales del proceso Power to Gas (PtG)

A partir de principios de la década de 1990, la capacidad instalada de los proyectos PtG ha aumentado continuamente y parece seguir una tendencia exponencial. Thema y cols. [59] recientemente han revisado los proyectos PtG. La mayor parte de la potencia PtG instalada se encuentra en Alemania (30,7 MW) seguida de Dinamarca (2,53 MW), Canadá y Estados Unidos (ambos alrededor de 0,45 MW). Otros países como Holanda, Francia o Hungría ya tienen previsto incrementar su capacidad. Entre todos los proyectos PtG, el 58%, con una capacidad total de 24,1 MW, produce hidrógeno. El resto, con una capacidad total de 14,5 MW, produce metano.

El tamaño medio de las plantas PtG ha ido aumentando a lo largo de los años, experimentando un crecimiento disruptivo de 0,12 MW a 0,39 MW entre los años 2012 y 2015. Los proyectos de metanación presentan una potencia eléctrica promedio de aproximadamente 0,38 MW por instalación. Por otro lado, los proyectos que producen hidrógeno son aproximadamente un 12% más grandes con un promedio de 0,43 MW por instalación.

En la revisión de Thema y cols. [59] se estima que el tamaño medio de las plantas para todos los proyectos de hidrógeno y metanación en 2050 será de

0,70 MW. Concretamente, para las plantas de metanación química se estima el mayor tamaño medio (1,56 MW). Por último, se estima el tamaño medio de 0,45 MW para las plantas de hidrógeno y de 0,61 MW para las plantas de metanación biológica. Estos dos últimos valores resultan más pequeños debido al mayor número de proyectos de menor tamaño.

1.3. PROCESO COMBINADO DE ADSORCIÓN DE CO₂ E HIDROGENACIÓN A CH₄

La combinación de la utilización de CO₂ y almacenamiento de energía se puede realizar in situ, utilizando la tecnología PtG. Como se discutirá en este apartado, también se pueden diseñar procesos donde tanto la captura como la hidrogenación ocurren en la misma unidad. El CO₂ se adsorbe primero desde una mezcla de gases de combustión y, posteriormente, se libera en forma de una corriente gaseosa concentrada y "limpia", que se mezcla con hidrógeno [60].

De hecho, en los últimos años se ha avanzado tanto en los aspectos de la ingeniería química como en el desarrollo de adsorbentes y catalizadores innovadores y eficaces. Especialmente, los materiales bifuncionales, denominados "dual function materials" (DFM), capaces de llevar a cabo tanto la adsorción como la hidrogenación de CO₂, se están estudiando intensamente en la actualidad. Por otro lado, también se están desarrollando adsorbentes y catalizadores más efectivos.

1.3.1. Materiales adsorbentes de CO₂

Un adsorbente eficaz para la captura de CO₂ debe poseer propiedades específicas tales como: estabilidad térmica a altas temperaturas de funcionamiento; capacidad y cinética de adsorción de CO₂ adecuada; facilidad de regeneración del adsorbente; estabilidad cíclica a largo plazo; y costo de producción razonable. Los adsorbentes sólidos, capaces de trabajar a alta

temperatura más prometedoros incluyen principalmente adsorbentes cerámicos de base alcalina y CaO.

1.3.1.1. Oxido de calcio (CaO)

No se puede negar que el CaO es el absorbente de CO₂ más famoso que existe en la naturaleza y se puede encontrar carbonatado como piedra caliza (CaCO₃) o como dolomita (CaMg(CO₃)₂), un mineral compuesto de carbonato de calcio y magnesio. Este adsorbente ha atraído mucha atención debido a su bajo costo de materia prima, alta capacidad de adsorción de CO₂ y adecuada cinética. La reacción de adsorción de CaO es de carácter exotérmico y viene dada por:



La capacidad teórica (estequiométrica) de captura de CO₂ del CaO es alta (0,786 g de CO₂ g⁻¹ de adsorbente). También, es capaz de eliminar el CO₂ a concentraciones muy bajas, temperaturas moderadas (450–750 °C) y a presión atmosférica [61]. Sin embargo, la reacción de regeneración (reacción inversa en la Ec. 1.7) necesita una gran cantidad de energía y generalmente ocurre a una temperatura superior a 900 °C en una atmósfera rica en CO₂ [62].

Por otro lado, si se dispersa el CaO sobre un soporte, como puede ser la γ -Al₂O₃, se obtiene un adsorbente de CO₂ eficaz a temperaturas intermedias entre 300 y 650 °C, que se caracteriza por una cinética de adsorción rápida. A diferencia del CaO másico, el CaO/ γ -Al₂O₃ disperso se puede regenerar en condiciones más suaves, por variación de temperatura o por variación de la presión parcial de CO₂ [63].

Gruene y cols. [63] estudiaron las interacciones entre el CO₂ y la γ -Al₂O₃, el CaO másico y el CaO/Al₂O₃ disperso mediante espectroscopía infrarroja. Sólo observaron la formación de carbonatos y bicarbonatos muy débiles a 300 °C sobre la γ -Al₂O₃. En el CaO másico, los espectros IR mostraron carbonatos unidentados fuertemente unidos a 300 °C, que se reordenan parcialmente a 450 °C para formar carbonatos puenteados y evolucionan hacia las fases

crystalinas. Sin embargo, el $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ disperso adsorbió el CO_2 exclusivamente como carbonatos unidos débilmente y reversiblemente, independientemente de la temperatura y la carga, e inhibió la formación de carbonatos fuertemente unidos.

1.3.1.2. Carbonato de sodio (Na_2CO_3)

El Na_2CO_3 pertenece a una clase de adsorbentes de carbonato de metal alcalino regenerable seco. Este tipo de adsorbentes capturan el CO_2 al someterse a una reacción de carbonatación (Ec. 1.8), reversible a temperaturas inferiores a $200\text{ }^\circ\text{C}$ [64]. Samanta y cols. [64] identificaron estos materiales como adsorbentes adecuados para aplicaciones de postcombustión debido al alto contenido de humedad de los gases de combustión.



Estos adsorbentes destacan por su capacidad reversible de captura de CO_2 , especialmente cuando se apoyan en soportes porosos como alúmina, carbón activado, sílice y titanía. El pretratamiento con vapor activa dichos adsorbentes. De la misma manera que el CaCO_3 , la temperatura de descomposición del Na_2CO_3 se puede reducir drásticamente cuando se soporta sobre materiales de gran superficie, como Al_2O_3 . Nguyen y cols. [65] observaron por TGA y XRD la descomposición del Na_2CO_3 másico a $850\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que el Na_2CO_3 soportado sobre alúmina comenzó a descomponerse a $135\text{ }^\circ\text{C}$. De hecho, registraron una pérdida de peso casi insignificante para el Na_2CO_3 soportado en alúmina por encima de $400\text{ }^\circ\text{C}$, revelando una descomposición total.

Existe una discusión abierta sobre la naturaleza de la fase de sodio después de la descomposición de Na_2CO_3 . Las especies Al-O-Na^+ fueron propuestas por Keturakis y cols. [66] debido a la interacción de los iones Na^+ " Na_2O " y del soporte Al_2O_3 . Nguyen y cols. [65] no observaron picos característicos en XRD de las fases cristalinas de sodio, lo que podría indicar que el sodio está presente como una fase amorfa que interactúa con el soporte de alúmina o como

cristalitos nano-dispersos de “Na₂O”. Esta conclusión también fue reportada por Wang y cols. [67].

Siempre que se produzca la descomposición del Na₂CO₃ y la existencia de una especie de “Na₂O”, y dado que la adsorción de CO₂ solo puede ocurrir en la fase de sodio, la adsorción de CO₂ puede describirse:



Esta reacción es similar a las que describen la adsorción de CO₂ en óxidos básicos, como el CaO anteriormente explicado (Ec. 1.7). Por último, Keturakis y cols. [66] también estudiaron la adsorción de CO₂ sobre Na₂O soportado sobre alúmina, observando en todos los casos las bandas FTIR debidas a la formación de carbonatos.

1.3.2. Estrategias de operación combinadas

En el caso de la adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ combinadas, se pueden contemplar tres configuraciones de proceso principales, las cuales se muestran en la Figura 1.4 [60]. En la primera configuración (Figura 1.4a), las etapas de adsorción e hidrogenación están físicamente separadas. En la segunda configuración (Figura 1.4b), la adsorción e hidrogenación se llevan a cabo en la misma unidad física, utilizando dos sólidos distintos: un adsorbente y un catalizador de metanación. Por último, en la tercera configuración, la adsorción e hidrogenación se realiza por un solo sólido que presenta capacidades de adsorción y reducción (Fig. 1.4c).

1.3.2.1. Dos sólidos en unidades separadas

En esta estrategia de operación, la adsorción se realiza en una unidad de adsorción, utilizando un adsorbente sólido. El gas de combustión tratado que sale de la unidad de adsorción está idealmente libre de CO₂ y puede liberarse al medio ambiente o tratarse adicionalmente si es necesario. Cuando el adsorbente está saturado, las condiciones de trabajo cambian, por ejemplo, se realiza un aumento de la temperatura para provocar la desorción. El CO₂

desorbido, idealmente en altas concentraciones, se mezcla con H_2 y se envía a otra unidad para convertirlo en metano, utilizando catalizadores de metanación. La ventaja de esta configuración es la posibilidad de optimizar por separado los dos procesos de captura y metanación, por ejemplo en términos de temperatura y presión.

Veselovskaya y cols. [68] estudiaron la adsorción de CO_2 e hidrogenación a CH_4 combinadas utilizando dos reactores distintos en serie. Utilizaron K_2CO_3 dispersado sobre alúmina como adsorbente y un catalizador de níquel. En la primera etapa de cada ciclo, el adsorbente se saturó a temperatura ambiente con CO_2 utilizando un flujo de aire húmedo. Luego, el sistema se purgó durante

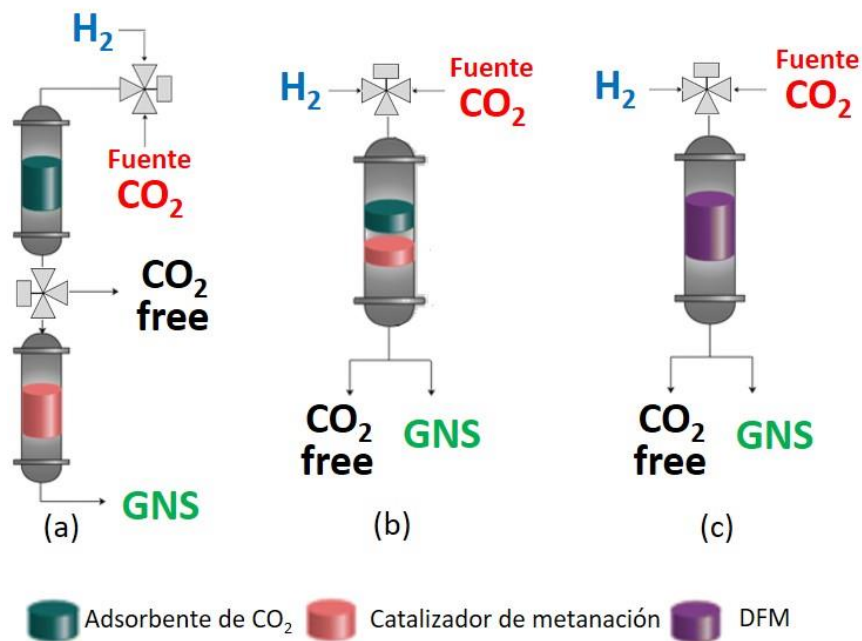


Figura 1.4. Diferentes estrategias de operación para la captura de CO_2 y conversión catalítica combinada: (a) dos sólidos en unidades separadas, (b) dos sólidos en una unidad y (c) una unidad y un sólido bifuncional.

10 min bajo H_2 y el reactor catalítico se precalentó hasta $420\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, el adsorbente se calentó a $325\text{ }^\circ\text{C}$ para desencadenar la desorción durante 2 h y el CO_2 desorbido se llevó hacia el reactor con el flujo de H_2 donde la metanación catalítica tiene lugar a $420\text{ }^\circ\text{C}$. Finalmente, el sistema se enfrió durante 2 h antes de iniciar otro ciclo. Bajo esta configuración y condiciones operativas, demostraron que la adsorción de CO_2 sobre el adsorbente depende directamente de la temperatura de regeneración; es decir, el aumento de la temperatura de regeneración da como resultado un aumento en la adsorción total de CO_2 . Las salidas del reactor catalítico contenían CO_2 sólo en el rango de ppm (~ 300 ppm), y alrededor del 99% del CO_2 desorbido de la etapa de adsorción se convirtió en CH_4 .

1.3.2.2. Dos sólidos en una unidad

Otra estrategia consiste en mezclar físicamente los dos sólidos para formar un solo lecho fijo o la formación de varios lechos fijos distintos en el mismo reactor (Figura 1.4b). La corriente de gases siempre fluye a través de toda la instalación, en contacto tanto con el adsorbente como con el catalizador. El sistema funciona alternativamente en modo de adsorción (liberando efluentes libres de CO_2) y en modo de hidrogenación (liberando un gas rico en CH_4). El cambio entre el modo de adsorción y el modo de hidrogenación se realiza cambiando las condiciones (temperatura, inyección de efluentes gaseosos o H_2 puro). La ventaja de esta configuración es el menor costo de inversión (solo un reactor para ambos modos). Además, la preparación de ambos tipos de sólidos se puede optimizar por separado, en busca de un alto rendimiento.

Miguel y cols. [69] desarrollaron un reactor combinado para realizar tanto la captura de CO_2 como la producción de CH_4 en la misma unidad. El reactor contenía varias capas alternas de una hidrotalcita comercial promovida por potasio y un catalizador comercial a base de Ni. Antes de los experimentos de adsorción- hidrogenación, el lecho en capas se activó usando un flujo de H_2/N_2 al 10% durante 1 h a $320\text{ }^\circ\text{C}$. Cada ciclo constaba de dos etapas, la etapa de adsorción se llevó a cabo usando un flujo de CO_2 al 15%/N₂ a $300\text{ }^\circ\text{C}$ o $350\text{ }^\circ\text{C}$.

La etapa de regeneración (hidrogenación) se realizó inyectando H₂ puro a las mismas temperaturas de funcionamiento. Estas dos etapas se repitieron varias veces. Después de seis ciclos, la capacidad de adsorción se redujo de 0,52 a 0,32 mmol g⁻¹. Sin embargo, aplicando nuevamente el procedimiento de activación, se pudo recuperar la capacidad de adsorción del lecho inicial. El efecto de la temperatura sobre la productividad de metano fue insignificante. Sin embargo, los autores modificaron la presión total en el sistema y la capacidad de adsorción aumentó de 0,38 a 0,43 mmol de CO₂ g⁻¹ a 1,34 y 2,5 bar, respectivamente. Finalmente, trabajando en condiciones optimizadas (1,34 bar y 300 °C), obtuvieron una conversión de CO₂ casi completa (99%) y no detectaron CO.

1.3.2.3. Una unidad y un sólido bifuncional

La estrategia más prometedora se basa en la utilización de sólidos bifuncionales los cuales se cargan en una unidad, formando un lecho fijo (Figura 1.4c) [60]. En este caso, el enfoque de la investigación se centra principalmente en el desarrollo de nuevos tipos de formulaciones de materiales avanzados. Aquí, el desafío es desarrollar tales sólidos bifuncionales/DFMs que exhiban tanto una alta capacidad de adsorción como una alta actividad de metanación. La proximidad entre las dos fases (fase básica para adsorción y nanopartículas metálicas para hidrogenación) presentes en el mismo sólido da como resultado un rendimiento mejorado de la operación en ciclos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄.

1.4. CICLOS DE ADSORCIÓN DE CO₂ E HIDROGENACIÓN A CH₄ ASISTIDOS POR UN DFM

El concepto de producir productos químicos y combustibles directamente a partir de gases de combustión industriales sobre un material con función dual (DFM) se ha aplicado previamente a la producción de gas de síntesis (CO e H₂), un reactivo útil para la síntesis de metanol [70-72]. En este proceso

(tri-reformado de metano), se produce una combinación sinérgica de reformado con CO₂, reformado con vapor y oxidación parcial del metano en un solo reactor a 850 °C con catalizadores de níquel soportados.

Recientemente, se ha publicado por primera vez en la literatura científica el uso de DFMs para lograr la metanación de CO₂ a partir de corrientes diluidas sin la necesidad de una etapa previa de secuestro y concentración [73]. Los DFMs contienen un metal alcalino o alcalinotérreo que adsorbe CO₂ y un metal normalmente noble para promover la reacción de metanación. Estos materiales permiten el almacenamiento de CO₂ y la conversión directa a metano sin la necesidad de procesos de purificación de CO₂, y su elevado consumo de energía. En este enfoque, cuando el DFM se satura con CO₂ y se inyecta H₂, se produce un fenómeno de desbordamiento o “spillover” que lleva al CO₂ quimisorbido a los centros catalíticos del metal noble donde se produce la metanación. Este hecho hace que el requerimiento energético del proceso se limite a la obtención de H₂. Por tanto, el proceso de captura de CO₂, conversión a CH₄ y posterior uso del combustible se aproxima a un ciclo de CO₂ neutro, sin emisiones netas de este gas a la atmósfera. Para ello, se requiere la obtención de hidrógeno de una fuente de energía renovable.

Tanto el proceso de captura de CO₂ como el proceso de conversión a CH₄ pueden operar a una misma temperatura en el intervalo 300–500 °C. Esta temperatura se puede alcanzar con el calor recuperado de la corriente de emisión, sin la necesidad de una entrada de calor externa. El DFM se colocaría en reactores paralelos que operarían en ciclos alternando etapas de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄. A modo de ejemplo, en la Figura 1.5 se muestra la operación con dos reactores en paralelo. A un reactor se alimenta una corriente de escape de un proceso de combustión para saturar el DFM con CO₂ y la salida estaría idealmente libre de CO₂. Simultáneamente, al otro reactor se alimenta H₂ renovable que provoca la desorción del CO₂ y su hidrogenación a CH₄. Una vez que el primer reactor está saturado y el segundo reactor

regenerado se invierten las corrientes y la operación continúa alternando las etapas de adsorción e hidrogenación cíclicamente.

El grupo de Farrauto ha sido pionero en el desarrollo de DFMs para la adsorción de CO_2 y la hidrogenación a CH_4 [73-75]. La muestra $\text{Ru-CaO/Al}_2\text{O}_3$ se propuso por primera vez, en 2015, como un catalizador eficaz en la reacción en ciclos y analizaron la influencia del método de preparación y las condiciones de reacción. En 2016 publicaron un estudio paramétrico y, posteriormente, propusieron K_2CO_3 y Na_2CO_3 como materiales adsorbentes alternativos, lo que finalmente aumentó la capacidad de metanación con respecto al CaO convencional, asimismo analizaron DFMs basados en Rh [74, 75]. Por otro lado, Bobadilla y cols. [76] también en 2016, propusieron el material $\text{FeCrCu-K-MgO/Al}_2\text{O}_3$, alternativo a los basados en metales nobles, para la adsorción y conversión catalítica del CO_2 a gas de síntesis.

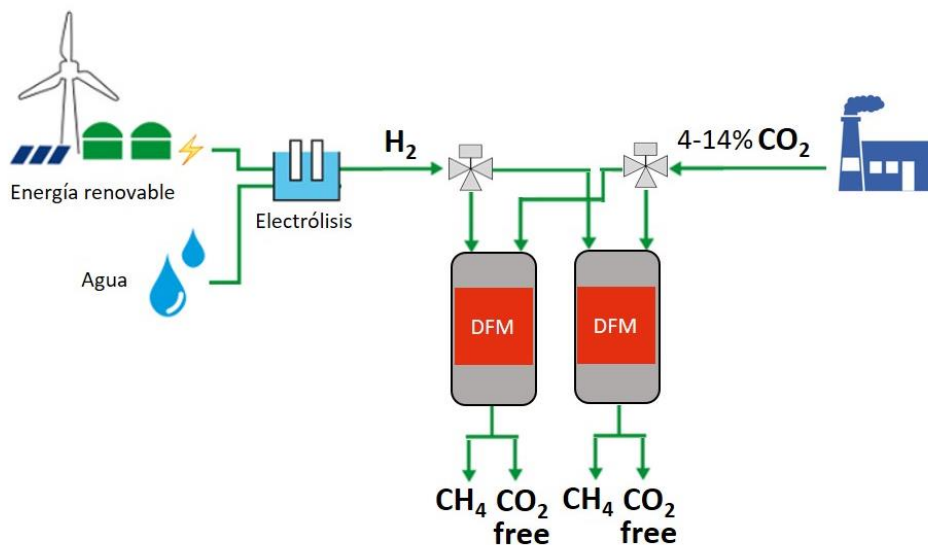


Figura 1.5. Estrategia de operación con dos reactores en paralelo para la operación en ciclos alternando etapas de adsorción de CO_2 e hidrogenación a CH_4

En marzo de 2017, Wang y cols. [67] publicaron estudios de envejecimiento cíclico, para la adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄, con el DFM pelletizado 5% Ru 10% Na₂CO₃/γ-Al₂O₃. Llevaron a cabo una prueba de envejecimiento de 10 ciclos utilizando un 7,5% CO₂/N₂ para la adsorción de CO₂ y un 5% de H₂/N₂ para la hidrogenación. Los autores también realizaron una prueba de 12 ciclos en condiciones de gas de combustión simuladas (con O₂ durante la etapa de adsorción). La presencia de oxígeno provocó la formación de óxido de Ru (RuO_x), lo que conllevó una pérdida de la actividad catalítica. Después del décimo ciclo, el DFM se regeneró exponiéndolo a un exceso de hidrógeno, lo que resultó en una recuperación tanto de la adsorción de CO₂ como de la hidrogenación.

En ese contexto, en abril de 2017 se comienza la presente Tesis Doctoral basada en la novedosa forma de operación propuesta en 2015 por el grupo de Farrauto [73]. A partir de ese punto, las publicaciones relativas a la operación dual han crecido exponencialmente. El grupo de Farrauto continúa investigando la metanación en ciclos, paralelamente nuestro grupo de investigación también se ha iniciado en el estudio, así como, otros grupos. En la Figura 1.6 se muestran las publicaciones relativas a la metanación en ciclos de adsorción e hidrogenación, observándose un claro crecimiento. Únicamente se han contabilizado las publicaciones que utilizan un material dual, es decir, no se incluyen las que utilizan dos sólidos en unidades separadas o en la misma unidad (estrategias operacionales explicadas en la sección anterior).

Como se ha comentado anteriormente, Duyar y cols. [73] introdujeron el concepto de DFM para la captura y conversión de CO₂ en CH₄. Prepararon los materiales por impregnación a humedad incipiente, y variaron las cargas de adsorbente (CaO) y metal (Ru) entre el 1 y el 10% en peso. Demostraron que la impregnación del adsorbente en primer lugar, era una ruta más adecuada para la preparación del material. Asimismo, que una carga de adsorbente elevada parecía ser beneficiosa, ya que aumentaba la cantidad de CO₂ capturado y la extensión del “spillover” de CO₂ hacia los centros activos (centros metálicos de

rutenio). La composición óptima de 5% Ru 10% CaO/ γ -Al₂O₃ produjo la cantidad de 0,5 mmol CH₄ g⁻¹ DFM. Los autores también demostraron que la alta dispersión de la fase adsorbente, puede facilitar una adsorción reversible de CO₂ a temperaturas moderadas. Por otro lado, también realizaron un estudio paramétrico e informaron de las condiciones más adecuadas para aplicaciones a escala industrial [74].

Siguiendo los trabajos anteriores, Duyar y cols. [75] usaron Rh como metal activo y CaO como fase adsorbente. Mostraron que una cantidad notablemente menor de Rh en el DFM (0,1% en peso) podría generar cantidades comparables de CH₄ a una carga del 5% de Ru. Sin embargo, el alto precio del Rh sigue siendo un problema importante y, por lo tanto, el Ru menos costoso se considera un metal activo más adecuado. En la segunda parte de su trabajo, Duyar y cols. [75] probaron K₂CO₃, Na₂CO₃ y MgO como posibles adsorbentes alternativos de CO₂. El K₂CO₃ y el Na₂CO₃ mostraron mejores resultados, produciendo 1,05 mmol CH₄ g⁻¹ DFM la muestra 5% Ru 10% Na₂CO₃/ γ -Al₂O₃. Por lo tanto, demostraron que la optimización de la fase adsorbente de CO₂ puede ser de igual importancia

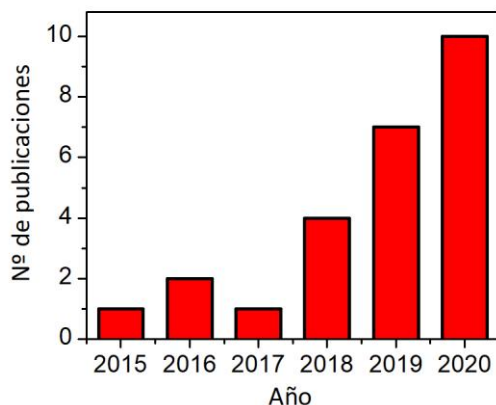


Figura 1.6. Evolución del número de publicaciones relativas a la metanación en ciclos, utilizando un DFM.

que la de la fase metálica. También llevaron a cabo un estudio paramétrico para el nuevo DFM optimizado (5% Ru 10% Na₂CO₃/γ-Al₂O₃) [77].

Wang y cols. [67] concluyeron que el papel del rutenio es crucial para la operación isoterma, debido a su fácil reducción una vez oxidado. Desde un punto de vista cinético, los DFMs basados en Ru (5%) parecían lograr velocidades de hidrogenación más rápidas, incluso en comparación con sus análogos basados en Rh (0,5% Rh), cuando se usaba Na₂CO₃ (o "Na₂O") como adsorbente. Por lo tanto, el Ru puede considerarse una fase catalizadora más adecuada en función de los criterios de precio y cinética de reacción. Con respecto al impacto del adsorbente en la cinética de metanación, los adsorbentes de tipo "Na₂O" condujeron a un rendimiento general más alto (mayor producción de CH₄), a pesar de que los adsorbentes de CaO inicialmente proporcionaban una mayor capacidad de adsorción de CO₂ [78].

El tipo de especies adsorbidas y la ruta de metanación, durante el proceso dual, sobre el 5% Ru 10% Na₂CO₃/γ-Al₂O₃ (5% Ru 6,1% "Na₂O"/γ-Al₂O₃) fue estudiado empleando DRIFTS in situ por Proaño y cols. [79]. Después de la calcinación y prerreducción de los materiales, el Na₂CO₃ se descompuso en "Na₂O". En la muestra de referencia (Ru/Al₂O₃), el CO₂ se quimisorbió en los centros de Ru y en los grupos -OH del soporte, mientras que en el DFM que contiene Na, el CO₂ se quimisorbió principalmente en los centros de Al-O-Na⁺. La presencia de Na⁺ en la superficie provocó que el CO₂ se adsorbiera principalmente en forma de complejos de carbonato quelados. Los carbonatos bidentados adsorbidos podrían luego extenderse a centros adyacentes de Ru catalíticamente activos, donde se hidrogenaron a CH₄ a través de intermedios de tipo formiato. La mejora de la producción de CH₄ con el DFM que contiene Na se atribuyó por lo tanto a la mayor capacidad de captura de CO₂, debido a los centros adicionales de Al-O-Na⁺ que tenían una alta afinidad por el CO₂.

El Ni puede ser una opción más adecuada como catalizador de metanación, al ser considerablemente más barato y más abundante en comparación con los metales nobles como Ru y Rh. Sin embargo, existen varias limitaciones que

deben considerarse cuidadosamente. Arellano-Treviño y cols. [78] sintetizaron un DFM basado en Ni, Na_2CO_3 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y demostraron que solo podía producir cantidades sustanciales de CH_4 si la etapa de captura de CO_2 se realizaba bajo un gas libre de O_2 . Por otro lado, si la etapa de captura de CO_2 se realiza bajo un gas de combustión simulado (7,5% CO_2 , 4,5% O_2 , 15% H_2O , balance de N_2), no se produce CH_4 durante la siguiente etapa de hidrogenación, por la incapacidad del NiO para reactivarse.

Muy recientemente, Jeaong-Potter y cols. [80] han reportado la viabilidad de emplear materiales con función dual (DFM) para la captura de CO_2 directa del aire seguida de metanación. Han demostrado la captura y la metanación cíclica saturando la muestra con 400 ppm de CO_2 en condiciones isoterma (320 °C). El funcionamiento cíclico con el DFM también es posible en presencia de humedad, lo que demuestra que el DFM tiene potencial para usarse en escenarios de captura directa del aire.

Paralelamente al grupo de Farrauto, otros grupos de investigación también han estudiado la metanación en ciclos de adsorción de CO_2 e hidrogenación a CH_4 . Cimino y cols. [81] modificaron el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con varios metales alcalinos (Li, Na, K y Cs) y eligieron un 1% de Ru como la fase metálica. Durante la captura y la metanación cíclica a baja temperatura (230 °C), el material promovido por Li presentó una cinética de metanación más rápida y una mayor producción de CH_4 en comparación con el promovido por Na. Observaron que la temperatura de la operación cíclica para el DFM basado en un 1% de Ru y promovido por Li (230 °C) fue considerablemente más baja en comparación con la de otros DFM que tienen cargas de Ru más altas.

Chai y cols. [82] también probaron los efectos de diferentes adsorbentes de CO_2 (MgO , CaO , Na_2CO_3 y K_2CO_3) en DFMs basados en Ni y Al_2O_3 . Las cargas de metal y adsorbente fueron las mismas, 10% en peso, y la etapa de captura de CO_2 se realizó bajo un flujo de gas de 9,5% CO_2/N_2 en ausencia de O_2 . Los autores demostraron que la presencia de CaO conducía a una mayor capacidad de adsorción de CO_2 . Sin embargo, la liberación de CO_2 adsorbido en el material

con CaO como adsorbente no fue completamente reversible. El material con Na₂CO₃ como adsorbente exhibió una alta capacidad de captura de CO₂, junto con una alta eficiencia de liberación. Por lo tanto, la capacidad de metanación del material con Na₂CO₃ como adsorbente fue superior, atribuida a la mayor facilidad del CO₂ para realizar el “spillover” hacia los centros de Ni catalíticamente activos.

Hu y cols. [83] prepararon DFMs a base de Ni soportados en ZrO₂ y modificados con La y K. El uso de promotores K y La aumentó la capacidad de adsorción de CO₂ de los materiales, y el material modificado con K aumentó cuatro veces su eficiencia de captura de CO₂, en comparación con el DFM sin modificar. El Ni/ZrO₂ promovido por K produjo CH₄ durante la hidrogenación lentamente, mientras que el material promovido por La exhibió una cinética de metanación más rápida. El tiempo requerido para la producción de CH₄ fue aproximadamente igual al tiempo requerido para la captura de CO₂. El mecanismo de metanación se modificó tras la promoción con K y se formaron carbonatos bidentados intermedios menos reducibles, mientras que la reacción sobre Ni/ZrO₂ modificado con La y sin promover se desarrolló sobre los intermedios de formiato. Los autores concluyeron que la promoción con La era más adecuada para operar a temperaturas más bajas (250 °C) al lograr una cinética más favorable. Por otro lado, la modificación con K favoreció una mayor quimisorción de CO₂ y eficiencia de metanación a temperaturas más altas (>350 °C).

Sun y cols. [84] incorporaron CeO₂ a DFMs basados en Ca y Ni, y mejoraron la actividad y estabilidad de la adsorción de CO₂ e hidrogenación a CO. Este hecho lo atribuyeron a las vacantes de oxígeno generadas por el CeO₂ y al hecho de que el CeO₂ podría actuar como una barrera física, previniendo eficazmente el crecimiento y la aglomeración de las especies CaO y NiO.

Finalmente, Zhou y cols. [85] prepararon materiales Ni/MgO-Al₂O₃ en capas 2D para ser utilizados durante la captura y metanación de CO₂. Al aumentar el contenido de Ni en el material, la interacción entre el Ni y el soporte

de MgO-Al₂O₃ se debilitó y las especies de Ni se volvieron más reducibles. Los autores intentaron optimizar las duraciones de las etapas durante el proceso cíclico de captura y metanación de CO₂. Establecieron como criterio que la salida de CO₂ fuera mínima y se lograra una máxima utilización del reactivo (H₂). La captura y metanación completas se lograron mediante un tiempo de adsorción de CO₂ de 35 s y un tiempo de metanación de 25 s. Al realizar experimentos FTIR in situ, detectaron carbonatos monodentados y bidentados, así como especies formiato durante la fase de adsorción de CO₂. Después de un flujo de 20% de H₂/Ar, las bandas observadas sugirieron una eliminación gradual de estas especies mediante hidrogenación a CH₄, sin que se detectara CO.

1.5. DESARROLLO DE MODELOS DE HIDROGENACIÓN DE CO₂ Y DE ADSORCIÓN DE CO₂ Y H₂O

1.5.1. Modelado de la metanación con alimentación continua de CO₂ e H₂

El modelado y simulación en reacciones exotérmicas como la metanación de CO₂, puede ser de gran utilidad para el correcto diseño del reactor y la elección de las condiciones óptimas, sin necesidad de recursos materiales. A pesar de la amplia variedad de tipos de reactores, el enfoque más interesante y sencillo es utilizar un reactor de lecho fijo refrigerado externamente [86, 87]. Como ya se ha comentado anteriormente, este método podría permitir que la metanación se realice como un proceso de una sola etapa, lo que reduce los costos. Sin embargo, la optimización de la eliminación de calor para evitar la formación de puntos calientes es una tarea difícil.

Además de la elección del tipo de reactor, es necesario realizar un conjunto de supuestos que permitan definir un modelo simplificado. El desarrollo de un modelo que describa exactamente la totalidad de los diferentes procesos interrelacionados sería prácticamente imposible. Los modelos utilizados para el seguimiento de la reacción en este tipo de reactores se dividen en dos

categorías: pseudohomogéneos y heterogéneos. Los modelos pseudohomogéneos ignoran los gradientes intraparticulares y la resistencia a la transferencia de masa y energía entre partículas y fluidos. Si bien es un sistema donde realmente hay dos fases, se modela como si fuera una sola. En cambio, los modelos heterogéneos consideran las diferencias entre la fase fluida y la fase sólida.

Los modelos de flujo también se deben tener en cuenta, por un lado, están los modelos unidimensionales. El modelo de flujo pistón supone que no hay ningún tipo de mezcla en la dirección del fluido, es decir, el perfil de velocidad es plano y las propiedades del fluido son uniformes en toda la sección. El modelo con mezcla axial considera el efecto de mezcla en la dirección del fluido debido a los efectos de difusión, conducción y turbulencia. Por otro lado, existen modelos bidimensionales, que cuantifican gradientes en direcciones tanto axiales como radiales.

Schlereth y cols. [87] modelaron un reactor de lecho fijo enfriado externamente con una alimentación estequiométrica pura con el fin de diseñar reactores eficientes para maximizar la conversión de CO₂. Demostraron que la exotermicidad impide que un reactor de lecho fijo de dimensiones técnicas funcione a altas conversiones sin que el reactor se salga de control (“runaway”). Kiewidt y cols. [86] abordaron el problema de la exotermicidad aplicando un método basado en la optimización numérica de Semenov. Determinaron los perfiles de temperatura axial óptimos en reactores de lecho fijo con una sola etapa, teniendo en cuenta las limitaciones cinéticas y termodinámicas simultáneamente. Consiguieron mejorar la producción de metano en comparación con la operación isotérmica y adiabática. Chein y cols. [88] utilizaron ecuaciones de gobierno aximométricas no isotermas para el flujo de gas en un reactor de lecho fijo, utilizando la temperatura de entrada del reactivo como parámetro principal. Demostraron que la eliminación de calor, caracterizada por el coeficiente de transferencia de calor, juega un papel importante en la conversión de CO₂. Kreitz y cols. [89] presentaron un modelo

1D dinámico heterogéneo para un reactor de lecho fijo microestructurado. El reactor simulado operaba en condiciones de operación industrialmente relevantes con oscilaciones periódicas de la composición de la alimentación de entrada. La simulación mostró que la temperatura del punto caliente cambia significativamente durante la operación periódica, tanto en posición como en magnitud.

1.5.2. Modelado de la adsorción de CO₂ y H₂O

Varios autores han modelado la adsorción/desorción de CO₂. Jung y cols. [90], propusieron un modelo cinético para la adsorción de CO₂ en un adsorbente de sílice funcionalizado con amina. Para ello utilizaron datos experimentales de un *Autochem* como un sistema de reactor de lecho fijo isoterma en miniatura. Llevaron a cabo pruebas de curvas de avance de CO₂ a diferentes concentraciones y diferentes temperaturas para adquirir datos experimentales en condiciones de adsorción dominante. Adicionalmente, llevaron a cabo experimentos de desorción a temperatura programada para diferentes concentraciones de CO₂ con diferentes temperaturas iniciales para investigar la cinética de desorción. Los autores encontraron que una ecuación cinética de Langmuir modificada proporciona una representación satisfactoria de los datos experimentales de adsorción dominante. Propusieron un modelo cinético separado para expresar los datos de TPD con desorción dominante. Los efectos dinámicos del volumen vacío en el dispositivo *Autochem* sobre las mediciones experimentales los ajustaron rigurosamente mediante pruebas dinámicas separadas de volumen vacío.

Breyer y cols. [91] abordaron las interacciones del CO₂ con el α -Fe₂O₃ policristalino e investigaron el mecanismo de adsorción y desorción de CO₂ mediante DRIFTS, mientras que la cinética la examinaron mediante desorción a temperatura programada (CO₂-TPD). Para el modelado numérico y la simulación de la cobertura de la superficie, construyeron un modelo cinético elemental utilizando expresiones de velocidad basadas en Arrhenius. Los

parámetros cinéticos de desorción los tomaron de los cálculos de ajuste, mientras que la adsorción se consideró estar no activada y el factor preexponencial lo estimaron a partir de la teoría cinética de los gases. Para la validación del modelo, compararon los perfiles de CO₂-TPD predichos y experimentales.

Coenen y cols. [92] desarrollaron por primera vez en la literatura científica un modelo cinético completo para la descripción del comportamiento de adsorción de CO₂, H₂O y sus complejas interacciones. En el estudio, se utilizan adsorbentes basados en hidrotalcitas promovidas por potasio. Utilizaron una ecuación de tipo Elovich para describir las interacciones de moléculas de gas con los centros del adsorbente. Detectaron un cambio en la energía de activación de la desorción en función de la cobertura de la superficie. Los autores modelaron la capacidad del adsorbente para adsorber más CO₂ mientras desorbe H₂O y viceversa, con un centro de adsorción adicional, asumiendo un intercambio equimolar entre CO₂ y H₂O. Utilizaron una isoterma de Freundlich para describir el cambio en la capacidad de adsorción de CO₂ y H₂O en función de la presión parcial de CO₂ y H₂O, respectivamente. Por otro lado, la capacidad de adsorción del centro de intercambio depende de las presiones parciales de CO₂ y H₂O y podría describirse con una dependencia de tipo Freundlich tanto para el CO₂ como para el H₂O. Los autores obtuvieron una buena descripción de la cinética de desorción de CO₂ y H₂O medida a partir de extensos experimentos de análisis termogravimétrico. También mostraron que el modelo describe adecuadamente el comportamiento de adsorción compleja en diversas condiciones experimentales entre 300 y 500 °C y diferentes presiones parciales de las especies de adsorbato, CO₂ y H₂O y sus mezclas.

1.5.3. Modelado de ciclos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄

El modelado de la metanación en ciclos sucesivos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ también puede ser una herramienta adecuada para definir las condiciones óptimas de funcionamiento, como la duración de los ciclos de

adsorción e hidrogenación, la temperatura o la dosis de H_2 durante la hidrogenación. Como se ha mostrado anteriormente, hay varios estudios sobre el modelado de los procesos de adsorción y desorción de CO_2 [90, 91]. Recientemente, se ha propuesto un modelo cinético para la adsorción y desorción conjunta de CO_2 y H_2O en hidrotalcitas [92]. Sin embargo, en lo que respecta a mi conocimiento, el modelado de la adsorción de CO_2 y la hidrogenación a CH_4 en ciclos consecutivos utilizando un DFM aún no se ha reportado en la literatura.

1.6. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS

La valorización de CO_2 a través de su conversión catalítica a CH_4 es actualmente una de las alternativas más prometedoras. Además, recientemente se ha planteado la metanación en ciclos de adsorción de CO_2 e hidrogenación a CH_4 asistida por un DFM, eliminando la costosa etapa de purificación y transporte de CO_2 . La metanación de CO_2 es una tecnología joven que se encuentra en pleno desarrollo, presentando un amplio margen de mejora, y aún más el proceso dual. El proceso con alimentación continua de CO_2 e H_2 ya se ha llevado a escala industrial, encontrándose la mayor potencia instalada en Alemania, mientras que la operación dual con etapas sucesivas de adsorción de CO_2 e hidrogenación a CH_4 se encuentra a escala de planta piloto.

En este contexto se establece como objetivo principal de esta Tesis Doctoral: *“Optimizar formulaciones de materiales con función dual, desarrollar el mecanismo de adsorción de CO_2 e hidrogenación a CH_4 y modelarlo”*. Esta investigación se ha llevado a cabo en el marco de los proyectos CTQ2015-675987-C2-1-R y PID2019-105960RB-C21.

El objetivo general se ha dividido en objetivos específicos para poder avanzar con las investigaciones planificadas en la Tesis, tal y como se define a continuación. Además, junto con los objetivos específicos se incluye también la estrategia propuesta para su consecución.

1. Desarrollo de un mecanismo de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ que describa las reacciones químicas que ocurren en cada etapa. Se medirá e interpretará la evolución de la concentración de los reactivos y productos durante ciclos de adsorción e hidrogenación. Asimismo, se analizarán las interacciones de los reactivos y productos con los centros de adsorción y los centros metálicos.
2. Síntesis de DFMs activos, selectivos y con alta estabilidad para la metanación en ciclos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄. Se seleccionará el adsorbente y la fase activa y sus contenidos óptimos, así como la ruta de síntesis. Se analizará la influencia de la temperatura de calcinación-reducción y de la adición de promotores. Además, se determinará la temperatura óptima de operación.
3. Desarrollo de un modelo cinético que prediga la evolución temporal de reactivos y productos durante la adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ en un amplio intervalo de condiciones de operación. Para ello, se plantearán ecuaciones cinéticas, se estimarán los parámetros cinéticos y se corregirán las posibles desviaciones del flujo pistón. Una vez desarrollado el modelo se simulará el proceso dual con el fin de determinar estrategias de operación óptimas según los criterios seleccionados.

La estructura que se ha seguido para la presentación de los estudios realizados, los resultados obtenidos y la discusión de los mismos es la siguiente:

El Capítulo 1 proporciona una revisión detallada de la literatura científica sobre los problemas derivados de la emisión de CO₂ y las tecnologías o estrategias para reducir su concentración en la atmósfera. Estas tecnologías se centran principalmente en la captura y utilización de CO₂ y, más concretamente en la metanación. Se discuten las principales conclusiones publicadas por otros autores, enfocándose principalmente en la captura de CO₂ y en la adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ combinada. Este análisis permite establecer los objetivos de la Tesis.

En el Capítulo 2 se describen las diferentes técnicas analíticas empleadas para la caracterización de los DFMs preparados. Además, se detalla el equipo de reacción experimental y el sistema de análisis para el estudio de la actividad en el proceso de adsorción de CO_2 e hidrogenación a CH_4 .

En el Capítulo 3 se propone un mecanismo para la operación en etapas sucesivas de adsorción de CO_2 e hidrogenación a CH_4 . Se analiza la concentración temporal de reactivos y productos en la totalidad del ciclo, es decir, en las etapas de almacenamiento, hidrogenación y purga. Se distingue la naturaleza del adsorbente, CaO y Na_2CO_3 , y se postulan las especies capaces de adsorber CO_2 . También se analiza las interacciones del H_2O con los centros de adsorción, así como, se explica gráficamente cómo se calculan los parámetros de actividad.

A continuación, en el Capítulo 4 se estudian DFMs basados en $\text{Ru-CaO/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ru-Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Se presenta un estudio extenso sobre la evolución de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores con cargas de adsorbente crecientes. En este Capítulo también se muestra la actividad en ciclos de adsorción e hidrogenación y los resultados se correlacionan con las diferencias obtenidas en la caracterización de los materiales. Asimismo, se analiza el efecto que tienen en los materiales duales los distintos adsorbentes (CaO y Na_2CO_3).

Por otro lado, en el Capítulo 5 se realiza un estudio de formulaciones de DFMs basados en níquel, $x\text{Ni-ADS/Al}_2\text{O}_3$, en los cuales se estudia la influencia de la naturaleza del adsorbente ($\text{ADS}=15\% \text{ CaO}$ o $10\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$), de la carga metálica ($x=5, 10$ y 15%) y la secuencia de impregnación utilizada (secuencial o coimpregnación). Se analizan las propiedades fisicoquímicas de los DFMs sinterizados y de las muestras de referencia. Igualmente, se analiza su comportamiento en el proceso dual y las diferencias obtenidas se justifican con la caracterización. Por último, se comparan los DFMs basados en rutenio y en níquel.

En el Capítulo 6, una vez se ha seleccionado la formulación óptima basada en níquel, se analiza la influencia de la temperatura de calcinación-reducción. También, se estudia la influencia de la adición de promotores, como compuestos alcalinos (Ca), lantánidos (La, Ce) o metales de transición (Fe, Co, Mn, Pd, Ru) para añadirlos en pequeñas cantidades (1% en peso). Nuevamente se evalúa su actividad en la metanación en ciclos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ y las diferencias se asignan a las variaciones en las propiedades fisicoquímicas. Además, en este Capítulo se analiza la estabilidad de la muestra óptima junto con la muestra de referencia sin promotor en presencia de O₂ durante la etapa de adsorción. Por último, se determinan los coeficientes de regresión entre los diferentes parámetros cuantitativos determinados durante la caracterización y la actividad catalítica de todos los DFMs sintetizados en la Tesis Doctoral.

A continuación, en el Capítulo 7, se presenta un modelo capaz de predecir la evolución temporal de reactivos y productos durante la metanación en ciclos de adsorción e hidrogenación. El modelo se basa en el mecanismo completo propuesto en el Capítulo 3. Se presentan las hipótesis propuestas: ecuaciones cinéticas, modelo de reactor y correcciones de las desviaciones del flujo pistón. Igualmente se incluyen los parámetros cinéticos calculados. Por último, una vez se valida el modelo se realizan simulaciones variando los tiempos de las etapas y se propone una estrategia óptima de operación.

En el Capítulo 8 se presenta un resumen general del trabajo, así como las principales conclusiones que pueden extraerse del mismo. A la vista de los resultados y conclusiones obtenidos, y teniendo en cuenta las perspectivas futuras, se proponen trabajos futuros para la continuación de la línea de investigación en la metanación en ciclos con etapas sucesivas de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄.

Por último, en los Capítulos 9 y 10 se recogen la nomenclatura y la bibliografía utilizadas a lo largo de la memoria, respectivamente.

Capítulo 2

MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS

Chapter 2

MATERIALS, METHODS AND EQUIPMENTS

ABSTRACT

This chapter introduces the materials, the DFM preparation methods, the characterization techniques, and the reaction system. γ - Al_2O_3 is selected as support, ruthenium and nickel as catalytic metals and calcium and sodium-based compounds as adsorbents. DFMs are prepared through wet impregnation. The following techniques are used to characterize the prepared DFMs: N_2 adsorption-desorption, H_2 chemisorption, XRD, ICP-AES, XPS, H_2 -TPR, CO_2 -TPD, TEM and FTIR. Additionally, the reaction system and the different protocols used for testing the catalytic activity of the prepared DFMs are described. The DFM operates in alternate cycles of CO_2 adsorption and hydrogenation to CH_4 . Finally, the calculation procedure for the determination of the catalytic parameters is detailed.

Capítulo 2

MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS

RESUMEN

En este capítulo se analizan los reactivos, los métodos de preparación de los DFMs, las técnicas de caracterización y el sistema de reacción utilizado. Se selecciona $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte, rutenio y níquel como metales catalíticos y compuestos basados en calcio y sodio como adsorbentes. El método elegido para la preparación de los DFMs es la impregnación húmeda. Para el análisis fisicoquímico de los DFMs se utilizan las siguientes técnicas de caracterización, adsorción-desorción de N_2 , quimisorción de H_2 , XRD, ICP-AES, XPS, H_2 -TPR, CO_2 -TPD, TEM y FTIR. Adicionalmente, se describen los sistemas de reacción y los diferentes protocolos empleados para el testeado de los DFMs. El modo de operación consiste en ciclos en los que se alternan etapas de adsorción de CO_2 e hidrogenación a CH_4 . Por último, se detalla el procedimiento de cálculo para la determinación de los parámetros catalíticos.

2. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS

En el presente Capítulo se describen los materiales, métodos y equipos que se han utilizado durante el desarrollo de la Tesis Doctoral. Se detallan los reactivos utilizados para la preparación de los materiales con función dual (DFMs). Además, se resumen las bases teóricas, la metodología y la descripción de los equipos utilizados en la caracterización de los DFMs preparados. Por último, se describen los equipos de reacción en los que se examina el comportamiento de los DFMs en el proceso de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄. El sistema de mezcla de gases para la preparación de las atmósferas de reacción, el sistema de control de las diferentes variables de operación y el sistema de análisis de reactivos y productos, también se detallan en las sucesivas secciones.

2. 1. SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS

Los DFMs se preparan mediante el método de impregnación húmeda. En primer lugar, los pellets de γ -Al₂O₃ (*Saint Gobain*) se molturan y tamizan hasta un tamaño de partícula de 0,3-0,5 mm, para posteriormente estabilizarse a una temperatura 50 °C superior a la temperatura de calcinación del catalizador. Una vez se tiene la alúmina estabilizada y con el tamaño de partícula deseado, se realiza la impregnación húmeda en el rotavapor.

Inicialmente se desgasifica la γ -Al₂O₃ a vacío durante 1 hora con el objetivo de eliminar las posibles especies adsorbidas y así promover una mayor dispersión dentro de los poros del soporte. A continuación, se añade una disolución con la cantidad adecuada del precursor de los adsorbentes y se procede a la evaporación lenta. Los precursores utilizados son Ca(NO₃)₂·H₂O (*Sigma Aldrich*, pureza 99,99%) y Na₂CO₃ (*Riedel de-Haën*, pureza 99,9%). Los sólidos impregnados se secan a 120 °C durante una noche y luego se calcinan en aire para descomponer la sal precursora. Los DFMs basados en rutenio se

calcinan a 400 °C, mientras que los basados en níquel a 550 °C. Posteriormente, se impregna la sal precursora de rutenio ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_2$ (*Sigma Aldrich*)) o de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Fluka*, pureza 99,9%)). Por último, se realiza una nueva etapa de secado a 120 °C y se calcinan de nuevo a la misma temperatura. En la síntesis de los DFMs coimpregnados basados en níquel (Capítulo 5), ambas sales precursoras se impregnan al mismo tiempo y el sólido resultante se seca a 120 °C durante una noche y posteriormente se calcina en aire a 550 °C.

En el estudio de la temperatura de calcinación-reducción (Capítulo 6), las muestras se calcinan a 550, 650, 750 y 850 °C en ambas etapas. Y en el caso de las muestras con promotor (Capítulo 6), este se coimpregna con el níquel, a partir de las sales promotoras adecuadas: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Fluka*, pureza 99%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Fluka*, pureza 99%), $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (*Sigma Aldrich*, pureza 99,9%), $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_2$ (*Sigma Aldrich*), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (*Fluka*, pureza 99%), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*Merk*, pureza 99%), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Alfa Aesar*, pureza 99,5%) y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*Merck*, pureza 99%).

La Tabla 2.1 recoge todas las muestras presentadas en esta Tesis Doctoral, así como la nomenclatura utilizada para facilitar la interpretación al lector.

Tabla 2.1. Muestras preparadas en la Tesis Doctoral y nomenclatura utilizada.

Muestra	T cal (°C)	Nomenclatura	Capítulo
4% Ru/ Al_2O_3	400	Ru/ Al_2O_3	4
10% CaO/ Al_2O_3	400	10CaO	4
10% Na_2CO_3 / Al_2O_3	400	10 Na_2CO_3	4
4% Ru 5% CaO/ Al_2O_3	400	Ru5Ca	4
4% Ru 10% CaO/ Al_2O_3	400	Ru10Ca	3 y 4
4% Ru 15% CaO/ Al_2O_3	400	Ru15Ca	4
4% Ru 5% Na_2CO_3 / Al_2O_3	400	Ru5Na	4
4% Ru 10% Na_2CO_3 / Al_2O_3	400	Ru10Na	3 y 4
4% Ru 15% Na_2CO_3 / Al_2O_3	400	Ru15Na	4

Tabla 2.1. (Continuación) Muestras preparadas en la Tesis Doctoral y nomenclatura utilizada.

Muestra	T cal (°C)	Nomenclatura	Capítulo
15% CaO	550	15Ca	5
10% Na ₂ CO ₃	550	10Na	5
5% Ni/Al ₂ O ₃	550	5Ni	5
10% Ni/Al ₂ O ₃	550	10Ni	5
15% Ni/Al ₂ O ₃	550	15Ni	5
5% Ni 15% CaO/Al ₂ O ₃	550	5NiCa	5
10% Ni 15% CaO/Al ₂ O ₃	550	10NiCa	5
10% Ni 15% CaO/Al ₂ O ₃ coimp	550	10NiCa*	5
15% Ni 15% CaO/Al ₂ O ₃	550	15NiCa	5
5% Ni 10% Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	550	5NiNa	5
10% Ni 10% Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	550	10NiNa	5
10% Ni 10% Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃ coimp	550	10NiNa*	5
15% Ni 10% Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	550	15NiNa	5
10% Ni 10% Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	550	NiNa 550	6
10% Ni 10% Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	650	NiNa 650	6
10% Ni 10% Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	750	NiNa 750	6
10% Ni 10% Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	850	NiNa 850	6
10% Ni 10% Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	550	NiNa	6
1% La 10% Ni 10% Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	550	La-NiNa	6
1% Co 10% Ni 10% Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	550	Co-NiNa	6
1% Fe 10% Ni 10% Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	550	Fe-NiNa	6
1% Ca 10% Ni 10% Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	550	Ca-NiNa	6
1% Ce 10% Ni 10% Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	550	Ce-NiNa	6
1% Ru 10% Ni 10% Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	550	Ru-NiNa	6
1% Pd 10% Ni 10% Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	550	Pd-NiNa	6
1% Mn 10% Ni 10% Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	550	Mn-NiNa	6

2.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

A continuación, se incluyen las distintas técnicas fisicoquímicas y espectroscópicas que se han empleado para determinar las propiedades de los DFMs sintetizados. Los equipamientos están disponibles en el Departamento de Ingeniería Química y en los Servicios Generales de Análisis SGIKER distribuidos por el parque científico de Leioa de la UPV/EHU.

2.2.1. Adsorción física de gases

Esta técnica permite determinar la morfología de materiales porosos y estimar el área superficial y el volumen y distribución del tamaño de los poros, como factores claves en la reactividad del material [93]. La adsorción física es la acumulación de un material o adsorbato en una superficie de un sólido debido a las fuerzas de atracción que ejerce sobre él [94]. El adsorbato comúnmente utilizado es el nitrógeno con un área transversal de 0,162 nm². Durante este proceso las moléculas se van adsorbiendo formando una monocapa y a medida que aumenta la cantidad adsorbida, el adsorbato se va ordenando en capas sucesivas (multicapas).

Para el cálculo del área superficial se emplea el ajuste que representa la ecuación BET [95, 96]. En lo que concierne a la determinación del volumen de poros (V_p) y de la distribución de tamaño de poro, para el caso de los sólidos mesoporosos, se emplea el método propuesto por Barrer, Joyner y Halenda, conocido como el método BJH [97]. 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.

El equipo empleado para realizar los análisis es el *Tristar II* de *Micromeritics*. En primer lugar, se disponen 0,23 g de muestra en un reactor de cuarzo, teniendo en cuenta que las condiciones de operación óptimas del equipo están entre 20 y 50 m² y la alúmina presenta en torno a 200 m² g⁻¹. Previo a la realización del análisis se somete a la muestra a un proceso de

desgasificación a 300 °C durante 10 h para eliminar la humedad y las posibles impurezas presentes. Tras la desgasificación, se procede a la obtención de la isoterma y al análisis de las propiedades texturales de la muestra colocando el reactor en el equipo de fisisorción junto al nitrógeno líquido. El equipo mide el valor de volumen de gas adsorbido para una presión relativa a temperatura constante. Cuando alcanza el estado estacionario, anota el valor e introduce nitrógeno aumentando la presión relativa y generando las curvas de fisisorción.

2.2.2. Difracción de rayos X (XRD)

Esta técnica se emplea para el estudio de la estructura interna de los sólidos cristalinos. Se basa en las distintas interacciones que sufren los rayos X al atravesar la materia, puesto que la energía puede ser transmitida, transformada en calor, re-irradiada o dispersada, siendo la radiación dispersada la que es útil para esta técnica y su estudio de la estructura interna de los sólidos cristalinos [98, 99].

Para llevar a cabo el análisis, el método más extendido es el de polvo desorientado, a través del cual, la dispersión al azar de las partículas finas permite que todas las orientaciones queden representadas en la superficie. La muestra en polvo se somete a un movimiento giratorio provocando un cambio en el ángulo de incidencia, mientras que el detector realiza un barrido girando en un ángulo 2θ . Consecuentemente, se crean una serie de máximos correspondientes a los rayos X difractados, originándose un espectro llamado difractograma.

Esta técnica también se emplea comúnmente para el cálculo de tamaños de cristales dispersos en soportes catalíticos. Para ello se utiliza la ecuación de Scherrer que proporciona la dimensión media del cristal en la dirección perpendicular al plano de reflexión [100]. Sin embargo, esta técnica está limitada para partículas de tamaño superior a 3-4 nm, dado que las partículas con tamaños inferiores son prácticamente transparentes a la radiación X.

El equipo empleado para llevar a cabo esta técnica es el difractor Philips PW1710. Las muestras previamente molidas muy finamente, se someten a radiación $K\alpha$ en un modo de escáner continuo desde $5^\circ 2\theta$ hasta $70^\circ 2\theta$ con un intervalo de muestreo de $0,02^\circ 2\theta$ por segundo. Los análisis se han llevado a cabo por los Servicios Generales de Análisis SGIKER de la UPV/EHU y para el tratamiento de datos se emplean los softwares *PANalytical X'pert HighScore* y *Winplotr*.

2.2.3. Quimisorción de H_2

La quimisorción se basa en la interacción química entre un adsorbente y el adsorbato y la correspondiente formación de un enlace químico de elevada energía. Esta técnica permite el cálculo de la superficie metálica, así como, de la dispersión del metal y una estimación del tamaño de cristal [101, 102]. La estequiometría de la quimisorción hace referencia al número de moléculas o átomos quimisorbidos sobre un centro o átomo metálico. En la quimisorción de H_2 la estequiometría H/X ($X=Ru$ o Ni) es igual a 1 [103].

El equipo empleado es el *Micromeritics ASAP 2010C*. En primer lugar, la muestra se desgasifica a vacío ($300^\circ C$, 60 min) y a continuación se reduce en 5% H_2/Ar (50 ml min^{-1} , 120 min) a $50^\circ C$ menos que la temperatura de calcinación de la muestra. La muestra se desgasifica adicionalmente a una temperatura $10^\circ C$ superior a la de reducción durante 90 min y finalmente, se dosifica H_2 para obtener la isoterma de adsorción a $35^\circ C$. Antes de repetir la isoterma de adsorción, la muestra se desgasifica de nuevo durante 60 min y la diferencia entre la primera y la segunda isoterma se relaciona con la cantidad de H_2 quimisorbida en la superficie de la muestra.

2.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión, TEM de sus siglas del inglés (Transmission Electron Microscopy), permite conocer la morfología y el tamaño de las nanopartículas metálicas en muestras soportadas [104, 105].

Esta técnica aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente. Posteriormente, los átomos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre un dispositivo de carga acoplada que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes.

Las micrografías se han obtenido los Servicios Generales de Análisis SGIKER de la UPV/EHU. El equipo empleado es el microscopio electrónico de transmisión *Philips CM200* con un filamento LaB_6 como fuente de electrones operados a 200 kV. Las muestras se dispersan en agua por ultrasonidos, y luego las soluciones se vierten sobre rejillas de cobre recubiertas con una película de carbón.

2.2.5. Espectroscopía de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)

El análisis químico de una muestra comprende la determinación cuantitativa de los elementos que la constituyen, tanto si se encuentran a nivel mayoritario como minoritario o en trazas. Esta técnica permite cuantificar las fases metálicas y los promotores que componen los DFMs. 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. Comúnmente se utiliza plasma para realizar el aporte energético y excitar los átomos [106].

El procedimiento de disgregación consiste en añadir ácido, concretamente 12 ml de HCl al 37% y 2 ml de HNO_3 al 65%, a la cantidad de muestra necesaria

en un tubo de teflón. Seguidamente, se colocan los tubos en el carrusel del microondas *MARS 5 Versión 194A07* y se calientan hasta 120 °C. Una vez se disgrega el sólido, se diluyen hasta la concentración adecuada para la detección y se lleva una parte alícuota a los Servicios Generales de Análisis SGIKER de la UPV/EHU para la determinación del contenido metálico. El equipo empleado en los análisis es el modelo *ARL FISONS 3410+*, que utiliza Ar para generar el plasma.

2.2.6. Espectroscopía electrónica de rayos X (XPS)

Esta técnica consiste en la excitación mediante un haz de rayos X de los niveles más internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones [107, 108]. La medida de la energía de ligadura de los electrones de los niveles internos de los átomos (localizados en una región superficial de unas pocas capas atómicas), así como las intensidades de los picos de fotoemisión, permiten determinar el estado de oxidación y la concentración de los átomos superficiales.

Las medidas de XPS se han realizado en los laboratorios de Servicios Generales de Análisis SGIKER de la UPV/EHU. Los análisis se realizan en un espectrómetro electrónico físico (*PHI 5701*), equipado con una fuente de rayos X estándar que funciona con dos ánodos (Mg y Al), modelo *PHI 04-548*. Los datos obtenidos se procesan tomando como referencia el pico C 1s ($284,8 \pm 0,2$ eV). Las áreas de los picos de Ru 3d_{3/2}, Ru 3d_{5/2} y Ni 2p_{3/2} se ajustan utilizando una suma ponderada de las curvas de componentes de Lorentz y Gauss después de la resta del fondo.

2.2.7. Técnicas a temperatura programada

Los métodos en los que se analizan las variaciones sufridas por un catalizador al modificar la temperatura han llegado a ser de uso generalizado en el ámbito de la investigación catalítica, siendo numerosas las variantes existentes sobre esta técnica.

2.2.7.1. Reducción a temperatura programada (H₂-TPR)

La reducción a temperatura programada se emplea para investigar la reducibilidad de las especies presentes en la muestra utilizando un agente reductor como el hidrógeno de ahí el nombre H₂-TPR [109, 110]. Esta técnica aporta información sobre la cantidad de especies reducibles en la muestra y su naturaleza, así como las posibles interacciones entre ellas. Los experimentos H₂-TPR se realizan en el equipo *Micromeritics AutoChem II*. El reactor consiste en un tubo de cuarzo con forma de U y se carga en cada ensayo con 0,1 g de muestra. En primer lugar, se pretrata la muestra con 5% O₂/He a 350 °C y luego se enfría a 35 °C. Posteriormente, se introduce una corriente de 5% H₂/Ar (30 ml min⁻¹) y se eleva la temperatura hasta 950 °C con una rampa de 10 °C min⁻¹. El agua generada durante la reducción de las muestras se elimina utilizando una trampa fría antes de analizar el gas con un detector TCD. Para algunos experimentos, el gas efluente también se analiza en un FT-IR *MultiGas 2030* para cuantificar la formación de CO, CH₄, NO y NH₃ durante la reducción.

2.2.7.2. Desorción a temperatura programada (CO₂-TPD)

Los ensayos de desorción a temperatura programada consisten en detectar los compuestos desorbidos en un flujo de gas inerte con el aumento progresivo de la temperatura tras la previa saturación del sólido con un compuesto [111]. De esta forma, se obtiene un perfil de la cantidad desorbida en función de la temperatura y proporciona información acerca de la interacción entre la molécula sonda y la muestra estudiada. Los experimentos CO₂-TPD se llevan a cabo también en el equipo *Micromeritics AutoChem II* y en cada ensayo se carga 0,1 g de muestra. En primer lugar, las muestras se reducen con una corriente de 5% H₂/Ar (30 ml min⁻¹) y una rampa de 10 °C min⁻¹ desde 35 °C hasta 350 °C, en las muestras con rutenio, y hasta 500 °C en las muestras con níquel. Posteriormente, se exponen a una corriente de gas compuesta por 5% de CO₂/He (30 ml min⁻¹) durante 1 h a 35 °C para saturar el catalizador con CO₂. A continuación, se pasa una corriente de He (30 ml min⁻¹) durante 90 minutos para eliminar el CO₂ adsorbido físicamente. Finalmente, la

temperatura se aumenta hasta 1000 °C, nuevamente con una rampa de 10 °C min⁻¹ y el CO₂ liberado se mide mediante espectrometría de masas (*OMNI StarTM*).

2.2.7.3. Reacción superficial de CO₂ preadsorbido con H₂ a temperatura programada (TPSR)

La reacción a temperatura programada en la superficie analiza la producción de CH₄ por una muestra previamente reducida y saturada de CO₂. Esta técnica aporta información acerca del rango de temperaturas que los materiales duales son capaces de producir metano. Los experimentos TPSR se llevan a cabo en un reactor de tubo de cuarzo colocado en un horno horizontal. La muestra (0,3 g) se trata previamente en 5% H₂/Ar hasta una temperatura 50 °C menor a la temperatura de calcinación (700ml min⁻¹, 10 °C min⁻¹). Posteriormente, la muestra se expone a una corriente de gas de 28% CO₂/Ar y un caudal de 700ml min⁻¹ durante 20 min a 50 °C para la saturación con CO₂. A continuación, la temperatura se aumenta hasta 600 °C en 5% H₂/Ar (700ml min⁻¹, 10 °C min⁻¹). Se utiliza un analizador *MultiGas 2030 FT-IR* para cuantificar la formación de productos durante el experimento.

2.2.8. Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja es una técnica espectroscópica comúnmente utilizada para la caracterización de la química superficial de catalizadores heterogéneos [112, 113]. Se basa en que una molécula comienza a vibrar de uno o varios determinados modos cuando es expuesta a radiación correspondiente a la región del IR, absorbiendo esta radiación para ciertas longitudes de onda características. La representación de la intensidad de la radiación IR detectada en función del número de onda (cm⁻¹) se denomina espectro IR. Su análisis permite la caracterización química de la muestra, dado que cada compuesto presenta un espectro IR característico.

Los espectros de absorción infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR, Fourier Transformed InfraRed) se realizan en un espectrofotómetro *Protegé* 460 de la casa *Nicolet* equipado con un detector de sulfato de triglicina deuterado con lámina divisora de haz de KBr. Todos los espectros se registran en el intervalo de número de onda 4000-650 cm^{-1} promediándose 50 medidas con una resolución de 2 cm^{-1} . Las muestras se soportan en una celda *Specac* de acero inoxidable 316 con ventanas de ZnSe. Dicha celda está provista con un horno y un controlador de temperatura que permite tratamientos térmicos in situ. Las muestras se reducen a partículas muy finas mediante molienda y se conforman discos auto soportados (sin KBr) de 12 mm de diámetro y se disponen en la celda de forma perpendicular al haz IR

Para el estudio de la superficie de los DFMs, se realizan experimentos saturando en primer lugar la muestra con una corriente de 500 ppm de CO_2/N_2 (500 ml min^{-1}) durante 10 minutos a 200, 300 y 400 °C. A continuación, se elimina el CO_2 de la alimentación y se admite N_2 puro a la celda de gas durante 10 minutos. Y en la última etapa, se alimenta 5% de H_2/N_2 a la celda de gas durante 10 min.

2.3. EQUIPO DE REACCIÓN

Para estudiar la actividad de los DFMs preparados se realizan varios experimentos en la bancada de reacción equipada con controladores automáticos de variables de proceso en los laboratorios de investigación del grupo TQSA (Departamento de Ingeniería química, UPV- EHU, Leioa). Este equipo ha sido diseñado y construido por el propio grupo de investigación y puede llegar a tratar un caudal máximo de 6000 ml min^{-1} y consta de un sistema de alimentación, un sistema de reacción y un sistema de análisis.

2.3.1. Sistema de alimentación

El sistema de alimentación, el cual se muestra en la Figura 2.1, consta de 11 líneas por las cuales se pueden introducir al sistema de reacción los siguientes gases: N_2 , Ar, CO, CO_2 , SO_2 , C_3H_6 , NO, O_2 e H_2 . La alimentación antes de ir al reactor o a venteo mediante bypass, pasa por los siguientes elementos:

- (1) Filtro (*Swagelok*): su función es evitar la entrada de impurezas al sistema.
- (2) Electroválvulas de dos vías (*Parker Lucifer*): permite la entrada del gas al sistema.

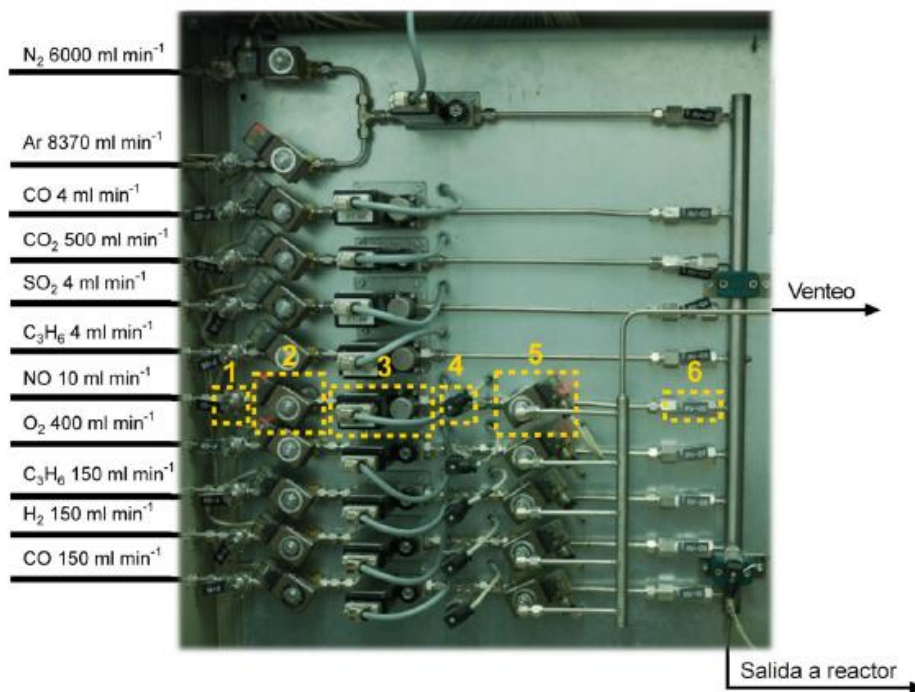


Figura 2.1. Sistema de alimentación utilizado para el control de la composición de las corrientes para su alimentación a los reactores de la bancada de reacción experimental.

- (3) Controladores de flujo másico (*Brooks*, modelo *MCF 5850 TR*): para el control del caudal de los gases alimentados al reactor.
- (4) Transductor de presión (*Nuova Firma Bravo*): mide la presión de la línea.
- (5) Electroválvulas de 3 vías (*Parker Lucifer*): dirige el flujo al reactor o a venteo según el período en el que se opere.
- (6) Válvula anti-retorno (*Swagelok*): para asegurar que los gases avanzan por la línea y no retrocedan.

Se dispone de un PLC *Siemens* que permite la acción de las válvulas mencionadas previamente y del controlador de flujo másico. Además, el control de supervisión y adquisición de datos se lleva a cabo por el programa *SCADA*, mientras que el control de las variables del proceso se lleva a cabo de forma automática mediante un software especializado. Una de las pantallas de la interfaz se muestra en la Figura 2.2, indicando el estado de las válvulas, caudales y presiones de las líneas. En la parte inferior izquierda también se controla y registra la temperatura en distintos puntos del horno de reacción y en el propio lecho catalítico.

En esta Tesis Doctoral, la alimentación empleada en los ensayos de reacción (ciclos de adsorción de CO_2 e hidrogenación a CH_4) consiste en CO_2 en la etapa de adsorción e H_2 en la de metanación y en ambos casos se utiliza argón como gas portador.

2.3.2. Sistema de reacción

El sistema de reacción para los DFMs preparados consiste en un reactor tubular de acero inoxidable con flujo de gases en sentido descendente y está compuesto por los siguientes elementos principales:

- Un horno de geometría cilíndrica ($D_{ext} = 35$ cm, $D_{int} = 9$ cm, $L = 43$ cm), el cual se muestra en la Figura 2.3, con 3 resistencias espaciadas de forma diferente a 7,5, 12,5 y 26 cm de la base y recubiertas por un material aislante de 13 cm

de espesor para el establecimiento de la temperatura de reacción deseada mediante el sistema de control SCADA.

- Tubo externo ($D_{int} = 35 \text{ mm}$, $L = 54 \text{ cm}$) alojado concéntricamente en el interior del horno y en el cual se introduce posteriormente el tubo de reacción (Figura 2.4).
- Tubo de reacción ($D_{ext} = 17,5 \text{ mm}$, $D_{int} = 14 \text{ mm}$, $L = 130 \text{ mm}$). Este tubo de acero inoxidable se fija por la parte inferior del sistema de reacción posibilitando el cierre hermético del sistema mediante el empleo de una serie de juntas y bridas (Figura 2.4).

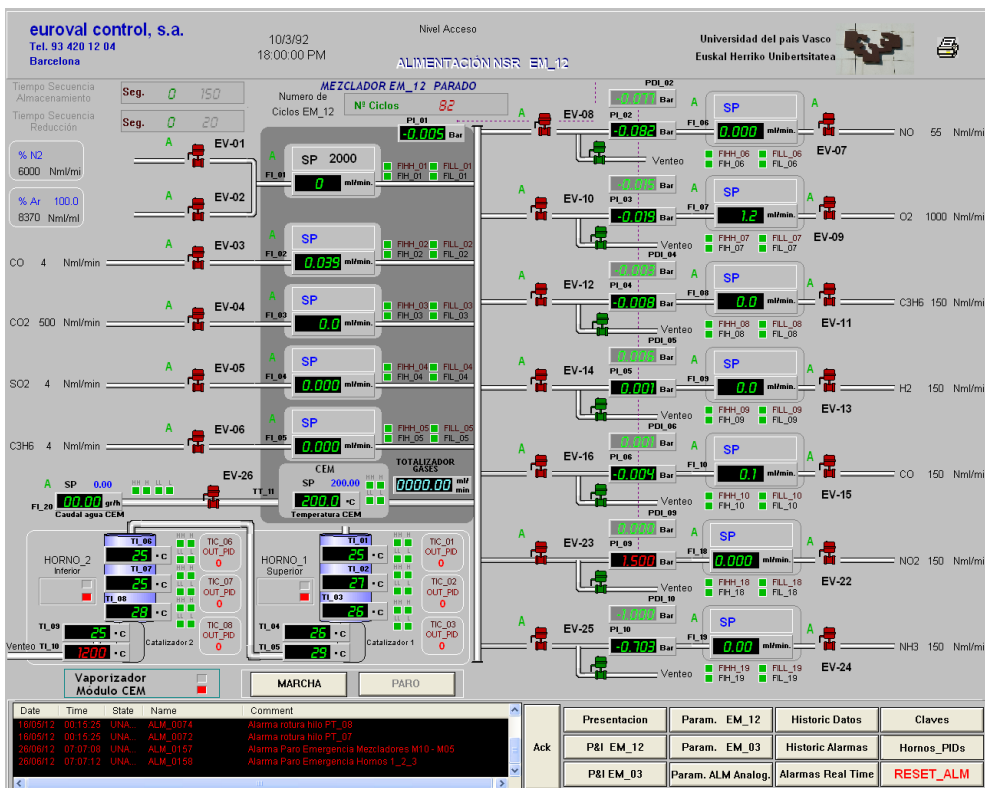


Figura 2.2. Interfaz gráfica del sistema de control (SCADA) de la bancada de reacción gestionada a través de un controlador PLC Siemens.



Figura 2.3. Horno de geometría cilíndrica de reacción.



Figura 2.4. (1) Tubo externo de reacción, (2) tubo de reacción.

- Cuatro termopares que proporcionan en todo momento la temperatura del lecho catalítico y la temperatura del horno en tres posiciones.

2.3.3. Sistema de análisis

El sistema de análisis está montado en un armario modelo *Tempered* de la casa *RETEX*. El sistema de análisis consta de 2 partes diferenciadas:

2.3.3.1. Sistema de toma de muestra para el analizador FTIR

La función de esta zona es adecuar la temperatura de la muestra, pero también es útil para el control del caudal de la muestra e introducción de gases de purga. Para la obtención de la temperatura adecuada en la celda de análisis (190 °C), la muestra circula por una línea calefactora con recubrimiento metálico equipada con una resistencia para su calentamiento y un termopar tipo K que informa cuando la muestra está lista para el análisis. Durante este proceso, no es requerida ninguna bomba, ya que, los elevados caudales son suficientes para una buena circulación.

En este sistema hay 3 válvulas principales, una electroválvula de 3 vías, que permite la entrada de la muestra al analizador y dos electroválvulas que permiten la entrada del gas de purga (N₂).

2.3.3.2. Analizador FTIR

La medida de los gases se lleva a cabo con el analizador FTIR *Multigas Analyzer 2030* de la casa *MKS*. Este espectrómetro emplea un intervalo de número de onda $\lambda=400-5000\text{ cm}^{-1}$ y utiliza la transformada de Fourier para el tratamiento de los datos. La fuente de radiación infrarroja es continua en un amplio intervalo y con una intensidad poco variable, siendo en este caso una fuente de tipo Globar (una varilla cilíndrica de carburo de silicio con electrodos de aluminio en los extremos y con una temperatura de trabajo de 1200 °C). Además, existe un detector fotoconductor refrigerado de telururo de mercurio y cadmio (*LN₂-cooled MCT*).

Para determinar la transmitancia o absorbancia con un espectrómetro FTIR, se debe obtener inicialmente un *background*. Para ello, se introduce en el equipo una corriente de N₂ eliminando el agua y CO₂ que podrían interferir en el ruido. Por último, se hace la medida de la muestra y con su relación con el *background* se obtiene la transmitancia a distintas frecuencias.

2.4. CONDICIONES OPERACIONALES PARA LA EVALUACIÓN DE LOS DFM

Los ciclos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ se llevan a cabo en un reactor de acero inoxidable de flujo descendente, tal como se ha mencionado en el apartado anterior. La temperatura de operación se mide a través de un termopar colocado en el centro del lecho catalítico y la temperatura de reacción se varía entre 280-400 °C con intervalos de 30 °C para los DFMs basados en rutenio y entre 280-520 °C con intervalos de 40 °C para los DFMs basados en níquel.

En cada ensayo de actividad se carga 1 gramo de muestra con una granulometría entre 0,3-0,5 mm. Previo al análisis, la muestra se reduce con una corriente compuesta por 10% H₂/Ar aumentando progresivamente la temperatura desde temperatura ambiente hasta 50 °C menos de la temperatura de calcinación y finalmente se mantiene la temperatura durante 1 hora. En la etapa de adsorción (almacenamiento) se alimenta una corriente compuesta por 10% CO₂/Ar durante 1 minuto, seguido de una purga con Ar durante 2 minutos para eliminar el CO₂ débilmente adsorbido. A continuación, en la etapa de hidrogenación (metanación), se alimenta una corriente compuesta por 10% H₂/Ar durante 2 minutos, seguido de una purga con Ar durante 1 minuto antes de dar comienzo nuevamente a la etapa de adsorción. A lo largo de todo el experimento el caudal total se fija en 1200 ml min⁻¹. Este caudal se corresponde con una velocidad espacial de 45000 h⁻¹. La composición del gas de salida se analiza continuamente para el análisis cuantitativo de CO₂, CH₄, CO y H₂O.

Por otro lado, para obtener más resolución en el proceso de adsorción durante el desarrollo del mecanismo (Capítulo 3), la concentración de CO_2 se fija en 1,4%, siendo el resto de parámetros iguales a los del ensayo de actividad comentados en el párrafo anterior. En la adquisición de datos experimentales para el desarrollo del modelo matemático (Capítulo 7), también se varían las condiciones de operación. En primer lugar, el reactor se carga con 3 gramos de catalizador para aumentar la relación L/D y poder operar en unas condiciones más próximas al flujo pistón. Además, operar con una mayor cantidad de muestra permite obtener una mayor resolución en la determinación de las cantidades adsorbidas y producidas. En segundo lugar, las concentraciones de CO_2 e H_2 se varían en el rango 1,4-10,9 %. Por último, los tiempos de adsorción e hidrogenación se amplían a 2,5 y 5 minutos, respectivamente.

La estabilidad de las muestras se evalúa realizando ciclos consecutivos con la misma alimentación que en el ensayo de actividad. En el Capítulo 6 se añade un 10% de O_2 adicional durante la adsorción y se realiza una hidrogenación/regeneración intermedia durante 30 minutos con un 10% H_2/Ar . Los 20 primeros ciclos se realizan de la misma manera que en el test de actividad. A continuación, en los ciclos 21-40, se introduce un 10% de O_2 adicional durante la adsorción. Entre los ciclos 40 y 41, se hidrogena/regenera el catalizador durante 30 minutos con un 10% H_2/Ar , para a continuación realizar 10 ciclos más en presencia de O_2 (ciclos 41-50). Finalmente, se realizan 5 ciclos (51-55) nuevamente en ausencia de O_2 (misma alimentación del test de actividad).

Por último, para analizar la influencia de la presencia de O_2 en la capacidad de almacenamiento se realizan ciclos adicionales en los que la concentración de CO_2 se reduce a 1,45%. El resto de parámetros se fijan en los valores comentados en el párrafo anterior. Se realizan un total de 20 ciclos en los que se alternan tandas de 5 ciclos libres de oxígeno con 5 ciclos con presencia de un 10% de O_2 durante el almacenamiento.

2.4.1. Determinación de parámetros catalíticos

La cantidad de CO₂ almacenada se calcula a partir de la Ec. (2.1). Para ello a la cantidad alimentada se resta la cantidad que abandona el reactor. Para determinar la cantidad de CO₂ alimentada, la corriente procedente del sistema de alimentación se conduce directamente hacia el analizador. Este perfil corresponde a la entrada real de CO₂ que se alimenta al reactor. La Figura 2.5 muestra una representación esquemática de la evolución de la concentración de CO₂ de entrada (línea negra) y de salida (línea roja). En esta representación esquemática la cantidad de CO₂ almacenada se corresponde con el área rayada de color naranja.

$$\text{CO}_2 \text{ almacenado } (\mu\text{mol g}^{-1}) = \frac{1}{W} \int_0^{t_{\text{CO}_2}} [F_{\text{CO}_2}^{\text{in}}(t) - F_{\text{CO}_2}^{\text{out}}(t)] dt \quad (2.1)$$

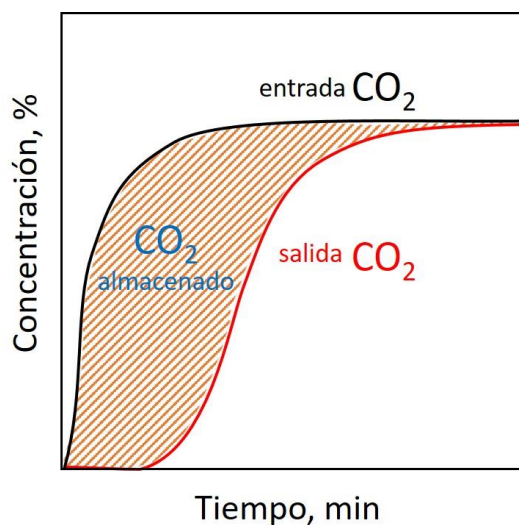


Figura 2.5. Representación esquemática de la evolución de la concentración de CO₂ de entrada (línea negra), de salida (línea roja) y cantidad de CO₂ almacenada (área naranja rayada).

Por otro lado, las producciones de CH₄, CO y H₂O se calculan a partir de las siguientes expresiones:

$$Y_{\text{CH}_4} (\mu\text{mol g}^{-1}) = \frac{1}{W} \int_0^{t_{\text{H}_2}} F_{\text{CH}_4}^{\text{out}}(t) dt \quad (2.2)$$

$$Y_{\text{CO}} (\mu\text{mol g}^{-1}) = \frac{1}{W} \int_0^{t_{\text{H}_2}} F_{\text{CO}}^{\text{out}}(t) dt \quad (2.3)$$

$$Y_{\text{H}_2\text{O}} (\mu\text{mol g}^{-1}) = \frac{1}{W} \int_0^{t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}} F_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}}(t) dt \quad (2.4)$$

Mientras la comprobación del balance de carbono a partir de la siguiente expresión:

$$\text{balance } C \text{ (\%)} = \frac{Y_{\text{CH}_4} + Y_{\text{CO}}}{\text{CO}_2 \text{ almacenado}} \cdot 100 \quad (2.5)$$

Por último, en el modelado, simulación y optimización del proceso de dual de adsorción e hidrogenación (Capítulo 7) se utilizan dos parámetros adicionales para evaluar el rendimiento catalítico, la conversión de CO₂ y la conversión de H₂:

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{\int_0^{t_{\text{CO}_2}} [F_{\text{CO}_2}^{\text{in}}(t) - F_{\text{CO}_2}^{\text{out}}(t)] dt}{\int_0^{t_{\text{CO}_2}} F_{\text{CO}_2}^{\text{in}}(t) dt} \cdot 100 = \frac{\int_0^{t_{\text{H}_2}} F_{\text{CH}_4}^{\text{out}}(t) dt}{\int_0^{t_{\text{CO}_2}} F_{\text{CO}_2}^{\text{in}}(t) dt} \cdot 100 \quad (2.6)$$

$$X_{\text{H}_2} = \frac{\int_0^{t_{\text{H}_2}} [F_{\text{H}_2}^{\text{in}}(t) - F_{\text{H}_2}^{\text{out}}(t)] dt}{\int_0^{t_{\text{H}_2}} F_{\text{H}_2}^{\text{in}}(t) dt} \cdot 100 = \frac{4 \int_0^{t_{\text{H}_2}} F_{\text{CH}_4}^{\text{out}}(t) dt}{\int_0^{t_{\text{H}_2}} F_{\text{H}_2}^{\text{in}}(t) dt} \cdot 100 \quad (2.7)$$

En el modelo propuesto en el Capítulo 7, todo el CO₂ almacenado reacciona para formar CH₄, por lo tanto no se libera CO₂, así como, también se supone que no se forman otros compuestos. Dada estas suposiciones, la cantidad de CO₂ almacenada también se puede evaluar como la cantidad de CH₄ producida

durante la etapa de hidrogenación: $\int_0^{t_{\text{CO}_2}} [F_{\text{CO}_2}^{\text{in}}(t) - F_{\text{CO}_2}^{\text{out}}(t)] dt = \int_0^{t_{\text{H}_2}} F_{\text{CH}_4}^{\text{out}}(t) dt$.

Nótese que la estequiometría de la reacción de Sabatier es de un mol de CO_2 por cada mol de CH_4 . Por otro lado, la conversión de H_2 también se puede calcular en función de la formación de metano. El consumo de hidrógeno cuadruplica la formación de metano, siguiendo nuevamente la estequiometría de la reacción de Sabatier (Ec. 1.1).

2.4.2. Estudio de repetitividad y reproducibilidad

El sistema experimental descrito anteriormente, dispone de un sistema de análisis de los productos que permite disponer de valores de la composición de las corrientes de salida en continuo indispensable para el seguimiento de procesos transitorios. Para cuantificar los errores asociados a la experimentación, se ha realizado un estudio de la repetitividad y la reproducibilidad, que se muestra a continuación como ejemplo, determinando los valores de producción de metano en ciclos de adsorción de CO_2 e hidrogenación a CH_4 con el DFM Ru10Ca a 5 temperaturas diferentes (280, 310, 340, 370 y 400 °C).

En cada ensayo se muestran los resultados de producción obtenidos en tres ciclos consecutivos (Y_{CH_4-1} , Y_{CH_4-2} y Y_{CH_4-3}). La variabilidad del error se corresponderá principalmente con la fiabilidad del equipo experimental (posibles desviaciones o retrasos del sistema experimental en el seguimiento a los cambios de los puntos consigna, el sistema de análisis, pequeñas fluctuaciones ocasionadas por los elementos de control, ...).

En días diferentes, se realizan de nuevo los ensayos siguiendo el mismo protocolo completo una segunda vez (incluyendo la carga de una muestra nueva del mismo DFM) con el fin de recoger información sobre errores asociados a la manipulación y dosificación de los DFMs o el pretratamiento de activación.

En la Tabla 2.2 se recogen las 30 producciones de CH₄ para las distintas combinaciones de temperatura, número de ciclo y día de análisis para el DFM Ru10Ca y permite apreciar que los errores son muy limitados tanto entre filas, como entre los bloques superior e inferior.

Con objeto de cuantificar la repetitividad (errores asociados a mediciones en ciclos consecutivos en las mismas condiciones) y reproducibilidad (diferencias entre ensayos realizados en las mismas condiciones en días distintos), se utiliza el método del diseño jerarquizado para descomponer las fuentes de error y poder obtener valores cuantitativos. Para ello, en primer lugar, se seleccionan las influencias a separar adjudicando un nombre a cada una. En este caso, al error en un experimento lo denominaremos ε_a , al error entre ensayos ε_b y a la variación debido a la temperatura de operación ε_T . Cada uno de los errores tiene una distribución normal al azar con desviaciones

Tabla 2.2. Producciones de CH₄ obtenidas en ciclos consecutivos a diferentes temperaturas y en diferentes días.

$T, ^\circ\text{C}$	Día	$Y_{\text{CH}_4-1},$ $\mu\text{mol g}^{-1}$	$Y_{\text{CH}_4-2},$ $\mu\text{mol g}^{-1}$	$Y_{\text{CH}_4-3},$ $\mu\text{mol g}^{-1}$	$Y_{\text{CH}_4-\text{med}},$ $\mu\text{mol g}^{-1}$
280	1	203,3	204,2	204,5	204,0
310	1	226,6	226,2	228,7	227,2
340	1	243,3	244,6	244,2	244,0
370	1	257,2	257,3	256,8	257,1
400	1	261,9	259,2	259,9	260,3
280	2	203,6	202,0	203,9	203,2
310	2	227,3	228,1	226,9	227,4
340	2	242,8	244,4	242,2	243,1
370	2	257,1	259,4	256,7	257,7
400	2	260,9	259,3	261,0	260,4

típicas σ_a , σ_b y σ_T . En este contexto, se catalogan los grupos de valores de la Tabla 2.2. Se presentan tres grupos, las 5 temperaturas analizadas ($n_T=5$), los 3 ciclos realizados a cada temperatura ($n_A=3$) y la realización del experimento en días diferentes ($n_B=2$).

Una vez diferenciadas las fuentes de error y catalogados los valores de la Tabla 2.2, se puede estimar el valor de la varianza correspondiente al error en un experimento a partir de la Ec. (2.8).

$$s_a^2 = \frac{\sum_{t=1}^{n_T} \sum_{b=1}^{n_B} \sum_{a=1}^{n_A} (y_{tba} - \bar{y}_{tb})^2}{n_T n_B (n_A - 1)} \quad (2.8)$$

donde s_a^2 es el valor estimado de la varianza correspondiente al error en un experimento, y_{tba} es el valor de la producción de CH_4 a la temperatura T , el día b y el ciclo a e \bar{y}_{tb} es la producción media a la temperatura T y el día b .

Si se comparan las producciones a cada temperatura con el promedio se aprecian valores muy similares por lo que se puede concluir que el sistema desarrollado para estudiar la actividad de los DFMs es repetitivo. El valor estimado de la varianza correspondiente a los ciclos consecutivos repetidos resulta de 1,04.

En este contexto, el rango de confianza se obtiene multiplicando la desviación típica por el valor de la t de Student con una confianza del 95% y teniendo en cuenta los grados de libertad disponibles. En primer lugar, si se multiplica el valor de la t de Student con 20 grados de libertad por el valor de la desviación típica correspondiente al error en un experimento se obtiene una precisión de $\pm 2,13 \mu\text{mol g}^{-1}$ lo que supone un error inferior al 1%. Este hecho indica que el sistema propuesto es altamente repetitivo.

Por otro lado, si se comparan las medias obtenidas a cada temperatura del día 1 con las del día 2 también se obtienen valores muy similares por lo que se

puede concluir también que el sistema desarrollado para estudiar la actividad de los DFMs es reproducible.

Para determinar el error entre ensayos realizados en días distintos se puede comparar las medias de los análisis de los tres valores de producción de CH₄ obtenidos a una misma temperatura cada día. Por lo tanto, se puede estimar el valor de la varianza correspondiente al error entre ensayos a partir de la siguiente expresión:

$$s_b^2 = \frac{\sum_{t=1}^{n_T} \sum_{b=1}^{n_B} (y_{tb} - \bar{y}_t)^2}{n_T (n_B - 1)} - \frac{s_a^2}{n_A} \quad (2.9)$$

donde s_b^2 es el valor estimado del error entre ensayos, y_{tb} es la producción de CH₄ media de los 3 ciclos consecutivos ($n_A=3$) a la temperatura T y el día b e \bar{y}_t es la producción de CH₄ media a la temperatura T entre los dos días ($n_B=2$). Para el caso de estudio, el valor estimado del error entre ensayos resulta de 0,05.

Con el valor estimado de la varianza correspondiente al error entre ensayos y la distribución de la t de Student se determinan el rango de confianza de las producciones de CH₄. Para ello, se multiplica el valor de la t de Student con 5 grados de libertad por el valor de la desviación típica correspondiente al muestreo y se obtiene una precisión de $\pm 0,57 \mu\text{mol g}^{-1}$ lo que nuevamente supone un error inferior al 0,5%. Este hecho indica que el sistema propuesto es altamente reproducible.

Por lo tanto, en base a los valores mostrados en la Tabla 2.2 y al diseño jerarquizado de las fuentes de error se puede concluir cualitativa y cuantitativamente que las producciones de CH₄ determinadas en ciclos de adsorción e hidrogenación son altamente repetitivas y reproducibles. Este estudio es extrapolable a la cantidad de CO₂ almacenada y a la cantidad de CO producida. Además, para reducir el error al máximo, los parámetros catalíticos

de los ensayos de actividad siempre se calculan como valores promedio de tres ciclos consecutivos.

Capítulo 3

MECANISMO DE ADSORCIÓN DE CO₂ E HIDROGENACIÓN A CH₄ SOBRE MATERIALES CON FUNCIÓN DUAL

Chapter 3

MECHANISM OF CO₂ ADSORPTION AND HYDROGENATION TO CH₄ ON DUAL FUNCTION MATERIALS

ABSTRACT

In this chapter, the formation and decomposition of species during the cyclic process of CO₂ adsorption and hydrogenation to CH₄ is studied by FTIR spectroscopy. In reactor tests, the dynamics of the cyclic operation are analysed. A complete reaction scheme is proposed that describes the cyclic process of CO₂ adsorption and hydrogenation to CH₄ based on the time evolution of the concentrations of reactants and products. Oxides (CaO or Na₂O) and hydroxides (Ca(OH)₂ or NaOH) are identified as CO₂ storage sites, the former being more reactive towards CO₂ adsorption. During the hydrogenation period, the carbonates (CaCO₃ or Na₂CO₃) decompose and the CO₂ is hydrogenated in the metal sites to CH₄ and H₂O. Some water could be re-adsorbed onto the oxides forming hydroxides. Therefore, the overall reactions of the hydrogenation period are summarized in $\text{CaCO}_3 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ca(OH)}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, for CaO and in $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, for Na₂CO₃.

Capítulo 3

MECANISMO DE ADSORCIÓN DE CO₂ E HIDROGENACIÓN A CH₄ SOBRE MATERIALES CON FUNCIÓN DUAL

RESUMEN

En el presente capítulo se estudia por espectroscopía la formación y descomposición de especies durante el proceso cíclico de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄. En ensayos en reactor se analiza la dinámica de la operación cíclica y se detalla el procedimiento de cálculo de los parámetros catalíticos. Se propone un esquema de reacción completo que describe el proceso de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ basado en la evolución temporal de las concentraciones de reactivos y productos. Los óxidos (CaO o Na₂O) y los hidróxidos (Ca(OH)₂ o NaOH) se identifican como centros de almacenamiento de CO₂, siendo los primeros más reactivos hacia la adsorción de CO₂. Los carbonatos (CaCO₃ o Na₂CO₃) en la etapa de hidrogenación se descomponen y el CO₂ se hidrogena en los centros metálicos a CH₄ y H₂O, quedando parte del agua adsorbida formando hidróxidos. Por lo tanto, las reacciones globales de la etapa de hidrogenación se resumen en $\text{CaCO}_3 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ca(OH)}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, para el CaO y en $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, para el Na₂CO₃.

3. MECANISMO DE ADSORCIÓN DE CO₂ E HIDROGENACIÓN A CH₄ SOBRE MATERIALES CON FUNCIÓN DUAL

El almacenamiento de CO₂ e hidrogenación a CH₄ en ciclos consecutivos, es un proceso transitorio, el cual puede llevarse a cabo mediante la utilización de un material dual. Estos materiales están compuestos por un adsorbente y un metal que cataliza la reacción de metanación [73]. Los adsorbentes comúnmente utilizados se basan en compuestos alcalinos y alcalinotérreos, mientras la fase catalítica, en metales de transición [60], como ya se ha explicado ampliamente en la sección 1.4 del Capítulo de introducción.

El proceso de adsorción de CO₂ sobre óxidos alcalinos y alcalinotérreos y la formación correspondiente de carbonatos ha sido ampliamente estudiado, proponiéndose varios mecanismos para describir este proceso [114-116]. Por otro lado, también se ha demostrado que los óxidos de compuestos alcalinos y alcalinotérreos en presencia de vapor de agua forman especies tipo hidróxido [117]. Este fenómeno es un aspecto importante a tener en cuenta, dado que el agua es un producto de la reacción de metanación. Los procesos anteriores de adsorción de CO₂ y H₂O se han estudiado en sucesivas etapas de adsorción y desorción. Sin embargo, hasta donde alcanza mi conocimiento, el estudio del mecanismo del proceso conjunto de adsorción de CO₂ y reacción in situ a CH₄ considerando las posibles interacciones por la presencia de H₂O aún no ha sido estudiado.

En la operación de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ en ciclos consecutivos, la composición de la corriente de gas alimentada al reactor se modifica en cada etapa. Durante la etapa de almacenamiento, se alimenta una corriente que contiene CO₂, mientras que durante la etapa de hidrogenación se alimenta H₂. Este hecho, hace que el proceso tenga una naturaleza transitoria, y por lo tanto, las concentraciones de reactivos y productos a la salida del reactor

varían con el tiempo. En este contexto, la medición temporal y estudio de la evolución de las concentraciones de reactivos y productos es de vital importancia para entender el proceso cíclico de adsorción e hidrogenación y determinar el mecanismo de la operación. Por otro lado, también es fundamental la determinación de las especies adsorbidas durante las diferentes etapas, la cual se realiza comúnmente por espectroscopia infrarroja.

La determinación del mecanismo a través del cual transcurre la reacción es una etapa previa indispensable para plantear las ecuaciones cinéticas que describen la formación/desaparición de reactivos y productos, así como la formación/descomposición de compuestos adsorbidos. A partir de las reacciones propuestas en este Capítulo, se propondrán ecuaciones cinéticas para modelizar ciclos de adsorción de CO_2 e hidrogenación a CH_4 en el Capítulo 7.

En este Capítulo se estudia por espectroscopía infrarroja la formación y descomposición de especies durante el proceso cíclico de adsorción e hidrogenación. Se analiza la dinámica de la operación dual y se muestra la evolución de reactivos y productos en dos ciclos completos para DFMs basados en un 4% de rutenio como fase metálica y en un 10% de óxido de calcio (Ru10Ca) o carbonato de sodio (Ru10Na) como adsorbentes. En base a la evolución temporal de reactivos y productos, se propone un mecanismo de reacción completo. En este Capítulo, también se cuantifica la cantidad de CO_2 almacenada y las cantidades producidas de CH_4 , CO y H_2O , así como se detalla su procedimiento de cálculo.

3.1. IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES ADSORBIDAS POR FT-IR DURANTE LAS ETAPAS DE ADSORCIÓN DE CO_2 E HIDROGENACIÓN A CH_4

La identificación de especies adsorbidas sobre materiales con función dual (DFMs) durante las etapas de adsorción de CO_2 e hidrogenación a CH_4 se realiza por espectroscopía infrarroja. Para ello, se realizan experimentos admitiendo

una corriente de 500 ppm de CO₂/N₂ (500 ml min⁻¹) durante 10 minutos. A continuación, se elimina el CO₂ de la alimentación y se purga la celda con N₂ puro durante 10 minutos. En la última etapa se alimenta un 5% de H₂/N₂ a la celda durante 10 min. Durante todo el experimento la temperatura se mantiene en 400 °C.

La Figura 3.1 recoge la evolución de los espectros tomados durante la etapa de adsorción (a, d) purga (b, e) e hidrogenación (c, f) para los DFMs 4% Ru 10% CaO/γ-Al₂O₃ (izquierda) y 4%Ru 10%Na₂CO₃/γ-Al₂O₃ (derecha). Los espectros se toman cada minuto, por lo tanto, se recogen 10 espectros en cada etapa. Nótese que el sentido de la evolución durante los 10 minutos de la etapa de hidrogenación es de arriba hacia abajo para facilitar la correcta visualización de los espectros. Durante la adsorción con 500 ppm de CO₂/N₂ rápidamente se aprecian 3 bandas de adsorción a 1581, 1348 y 1065 cm⁻¹, en ambos DFMs (Figura 3.1a y Figura 3.1d). Las bandas se asignan a carbonatos polidentados y bidentados [63, 66]. A continuación, las bandas incrementan su intensidad proporcionalmente entre sí con el transcurso de la etapa de adsorción. El incremento de la intensidad de las bandas es más notable para tiempos cortos de contacto, mientras que la intensidad de las bandas correspondientes a los espectros adquiridos a tiempos largos no varía. Por lo tanto, los 10 minutos de adsorción son suficientes para saturar la muestra por completo de CO₂.

Posteriormente, se elimina el CO₂ de la alimentación y se alimenta N₂ puro a la celda durante 10 minutos (Figura 3.1b y Figura 3.1e). La intensidad de las bandas asignadas a los carbonatos disminuye muy ligeramente durante este período. Este hecho indica que los carbonatos formados son estables en atmósfera inerte y confirma la capacidad de los DFMs sintetizados para la adsorción de CO₂. Finalmente, en la última etapa, se alimenta un 5% de H₂/N₂ a la celda durante 10 min (Figura 3.1c y Figura 3.1f). En la etapa de hidrogenación tiene lugar la descomposición de los carbonatos superficiales y su posterior metanación. Al igual que lo observado durante la adsorción, en esta etapa

también, la intensidad de las bandas se reduce proporcionalmente para ambos DFMs. Este hecho indica que los tres tipos de carbonatos formados son igual de reactivos, tanto para su formación como para su descomposición.

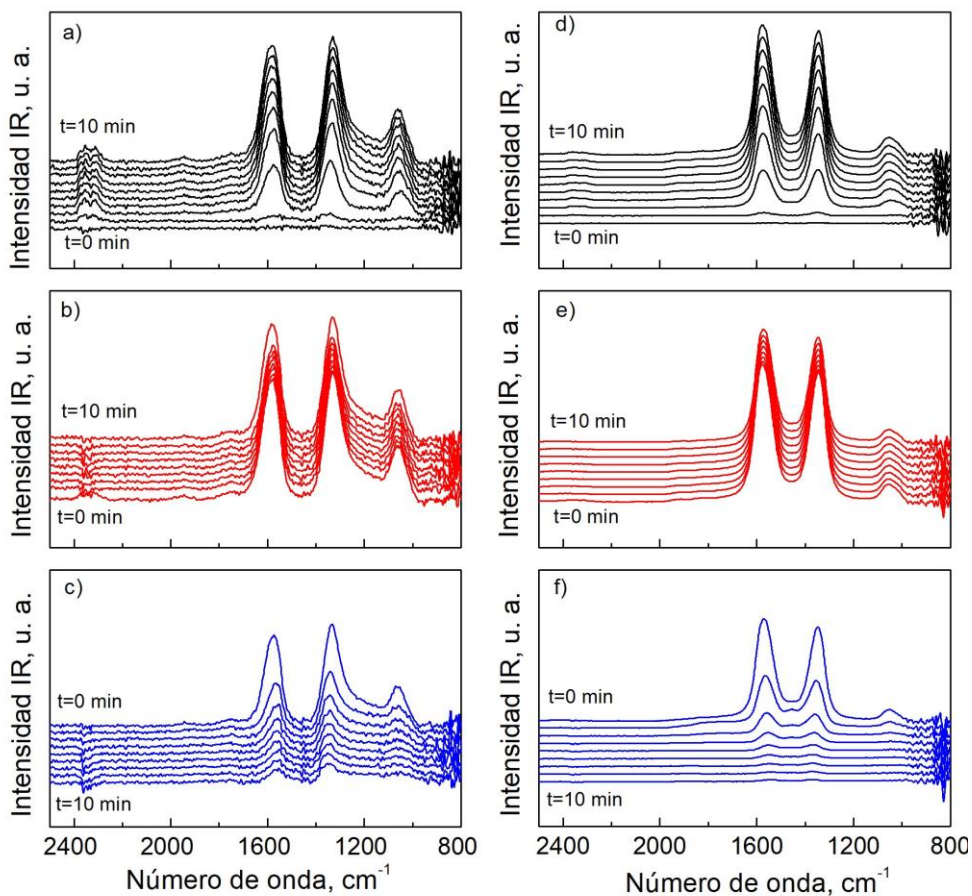


Figura 3.1. Espectros FTIR para el DFM Ru10Ca (izquierda) y para el DFM Ru10Na (derecha) tomados cada minuto. Durante la etapa de adsorción con CO₂ (a y d, líneas negras), durante la etapa de purga con N₂ (b y e, líneas rojas) y durante la etapa de reducción con H₂ (c y f, líneas azules) a 400 °C. La duración de todas las etapas es de 10 minutos.

Comparando los espectros entre los dos adsorbentes utilizados, se observan algunas diferencias. En primer lugar, una vez transcurridos los 10 minutos de la etapa de hidrogenación, en el último espectro de la muestra Ru10Na (Figura 3.1f) las bandas de los carbonatos llegan a desaparecer completamente. Por el contrario, para la muestra Ru10Ca (Figura 3.1c), se reduce notablemente su intensidad, pero no llegan a desaparecer. Este hecho indica que la estabilidad de los carbonatos es mayor para el CaO en comparación con el Na₂CO₃. Por otro lado, la intensidad relativa de la banda centrada en 1065 cm⁻¹, que se asigna a la vibración de elongamiento del enlace C-O [63], es significativamente superior para el DFM Ru10Ca.

Una vez analizada la cinética de formación y descomposición de los carbonatos a 400 °C, ahora se analiza el efecto de la temperatura. La evolución temporal de los espectros es análoga a la mostrada en la Figura 3.1. Por lo tanto, únicamente se comparan los espectros al finalizar las etapas de adsorción, purga e hidrogenación transcurridos 10 minutos. La Figura 3.2 muestra los espectros FTIR transcurridos los 10 minutos de cada etapa, a 200, 300 y 400 °C, para los DFMs Ru10Ca (a) y Ru10Na (b). En la parte superior se recogen los espectros durante la etapa de adsorción, en la parte central durante la purga y en la parte inferior durante la etapa de hidrogenación. Se aprecian las mismas bandas de adsorción de carbonatos polidentados y bidentados (1581, 1348 y 1065 cm⁻¹) en todas las temperaturas y para ambos DFMs.

En la etapa de adsorción en una atmósfera con 500 ppm de CO₂, según se incrementa la temperatura de operación la intensidad máxima de las bandas se ve reducida (partes superiores Figura 3.2a y Figura 3.2b). Este hecho se asigna a una menor estabilidad de los carbonatos causada por el incremento de la temperatura. Del mismo modo, durante la etapa de purga el incremento de la temperatura reduce la intensidad de las bandas (partes centrales Figura 3.2a y Figura 3.2b). Como se ha comentado anteriormente, el incremento de la temperatura reduce la estabilidad de los carbonatos y, por lo tanto, durante la purga a temperaturas altas se desorbe una mayor cantidad de CO₂. Por último,

el efecto de la temperatura es muy notable durante la etapa de hidrogenación (partes inferiores Figura 3.2a y Figura 3.2b). A 200 °C en una atmósfera reductora las bandas de adsorción apenas se ven reducidas, mientras que con el aumento de la temperatura se reducen drásticamente. Por lo tanto, se puede concluir que tanto el incremento de la temperatura, como la presencia de una atmósfera reductora, disminuyen la estabilidad de los carbonatos.

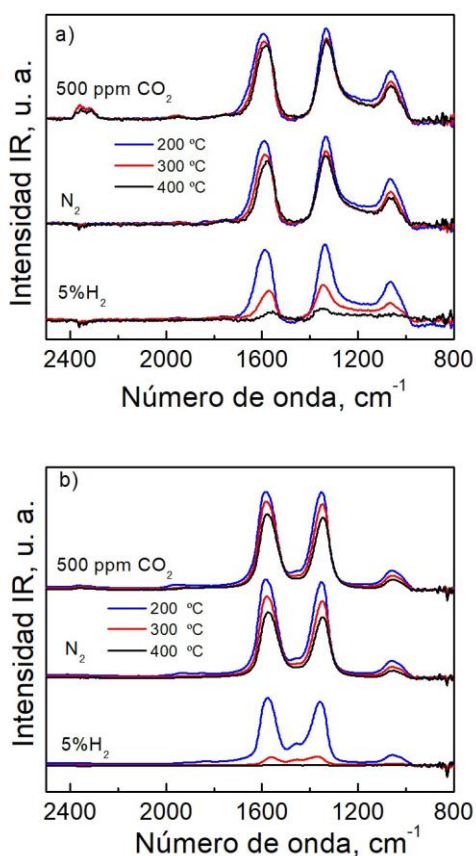


Figura 3.2. Espectros FTIR para el DFM Ru10Ca (a) y para el DFM Ru10Na (b) tras la adsorción con CO₂ (10 minutos), después de la purga con N₂ (10 minutos) y tras la reducción en H₂ (10 minutos) a 200, 300 y 400 °C.

Comparando nuevamente los DFMs basados en CaO y Na₂CO₃, se observan las mismas diferencias a todas las temperaturas. La estabilidad de los carbonatos es mayor para el CaO en comparación con el Na₂CO₃ y la banda centrada en 1065 cm⁻¹, que se asigna a la vibración de alargamiento del enlace C-O es superior para el DFM basado en CaO.

3.2. DINÁMICA GLOBAL DE LA OPERACIÓN DE ADSORCIÓN DE CO₂ E HIDROGENACIÓN A CH₄

Los ciclos de adsorción e hidrogenación se realizan alimentando al reactor una corriente de gas compuesta por 1,4% de CO₂/Ar durante 1 minuto. Posteriormente, el reactor se purga con Ar durante 2 minutos. Finalmente, la etapa de hidrogenación se lleva a cabo con una corriente de gas compuesta por 10% H₂/Ar durante 2 minutos y otra purga con Ar durante 1 minuto para acabar el ciclo y dar comienzo al siguiente. Por lo tanto, la duración total de cada ciclo es de 6 minutos.

La Figura 3.3 muestra los perfiles de concentración de CO₂, H₂O, CH₄ y CO a la salida del reactor para 6 ciclos consecutivos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄. La operación se realiza con la muestra compuesta por un 10% de CaO y un 4% de Ru (Ru10Ca), operando a 370 °C. Los ciclos de la Figura 3.3 se delimitan por líneas discontinuas para una mejor interpretación.

En cada ciclo, se aprecia un pico de CO₂ durante la etapa de adsorción, un pico de CH₄ durante la etapa de hidrogenación y dos picos de H₂O, uno en cada etapa. También se detecta una muy pequeña cantidad de CO. Nótese que la escala del eje Y es 40 veces menor. Por otro lado, comparando los ciclos entre sí, se aprecia que son casi idénticos, por lo que se confirma que el proceso es cíclico y repetitivo. La repetividad y la reproducibilidad de la operación ya ha sido demostrada en la sección 2.4.2 del Capítulo materiales, métodos y equipos.

En primer lugar, se resalta que el DFM sintetizado, basado en un 10% de CaO y en un 4% de Ru, produce metano durante la etapa de hidrogenación a

partir de CO_2 capturado en la anterior etapa de adsorción. Por lo tanto, se demuestra que es posible producir gas natural sintético (GNS) operando con etapas alternas de adsorción e hidrogenación. Este hecho, como se ha desarrollado ampliamente en la introducción de esta Tesis Doctoral, permite la eliminación de la etapa costosa de purificación del CO_2 previa a la metanación. Para el DFM Ru10Na también se obtienen ciclos repetitivos y una evolución de reactivos y productos análoga. Por lo tanto, también se demuestra que es

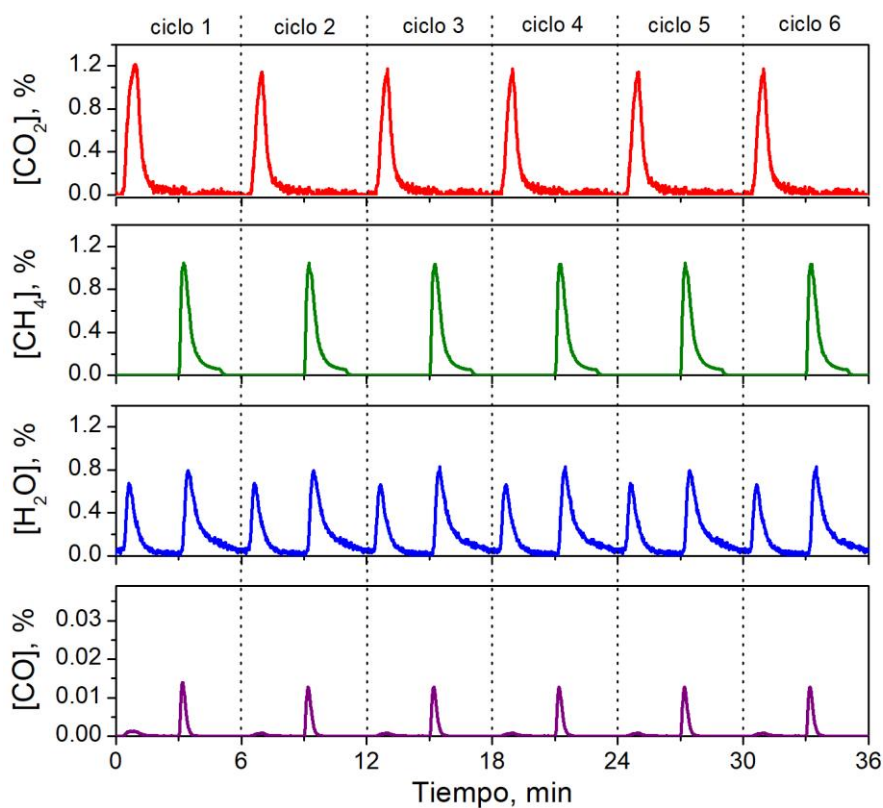


Figura 3.3. Perfiles de concentración de CO_2 , H_2O , CH_4 y CO durante la realización de 6 ciclos de adsorción de CO_2 e hidrogenación a CH_4 a $370\text{ }^\circ\text{C}$ con el DFM Ru10Ca.

posible producir CH₄ a partir de CO₂ adsorbido con el material basado en un 10% de Na₂CO₃ y en un 4% de Ru.

Una vez se ha explicado la dinámica de la operación global, en las siguientes secciones se analiza el mecanismo del proceso de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄. Para ello, se estudia el mecanismo en la etapa de adsorción y en la etapa de hidrogenación por separado. También se distinguen entre DFM's basados en Ru-CaO/Al₂O₃ y Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃.

3.3. MECANISMO DE ADSORCIÓN DE CO₂ SOBRE Ru-CaO/Al₂O₃

En esta sección se estudia el mecanismo de la etapa de adsorción para un DFM basado en un 4% de rutenio como fase metálica y en un 10% de CaO como fase adsorbente. Una vez demostrado el comportamiento cíclico de la operación, la Figura 3.4 recoge únicamente un ciclo compuesto por una etapa de adsorción y una etapa de hidrogenación delimitadas con líneas punteadas. Concretamente, se representa el ciclo número 5 de la Figura 3.3. La Figura 3.4 muestra la evolución de la concentración de CO₂, H₂O, CH₄ y CO a la salida del reactor durante un ciclo de adsorción e hidrogenación operando a 370 °C para la muestra Ru10Ca. El perfil de concentración de CO₂ a la entrada del reactor también se incluye en la Figura 3.4. Para ello, la corriente procedente del sistema de alimentación se conduce directamente hacia el analizador. Este perfil corresponde a la entrada real de CO₂ que se alimenta al reactor, se denomina bypass de CO₂ y se recoge en color gris en la Figura 3.4.

A partir de la evolución de la concentración de CO₂ y H₂O, mostrada en la Figura 3.4, es posible calcular la cantidad de CO₂ adsorbida en el DFM y la cantidad de H₂O liberada. En concreto, la cantidad de CO₂ adsorbida se calcula mediante la Ec. (2.1). En primer lugar, se determina la cantidad alimentada a partir de la integración de la señal de entrada (bypass) y la cantidad que abandona el reactor a partir de la integración de la señal de salida (línea roja). La cantidad de CO₂ adsorbida, por tanto, se calcula por diferencia entre la

Tabla 3.1. Cantidad de CO₂ almacenada y H₂O liberada durante el período de adsorción para el DFM Ru10Ca operando a 370 °C.

Muestra	Período de adsorción		Período de purga	
	CO ₂ adsorbido ^a , μmol g ⁻¹	H ₂ O liberada ^b , μmol g ⁻¹	CO ₂ liberado ^c , μmol g ⁻¹	CO ₂ almacenado ^d , μmol g ⁻¹
Ru10Ca	351	195	84	267

^a CO₂ adsorbido durante el período de adsorción de CO₂

^b H₂O liberada durante la adsorción de CO₂ y la purga

^c CO₂ liberado durante la etapa de purga con Ar entre los períodos de adsorción e hidrogenación

^d CO₂ almacenado antes del período de hidrogenación

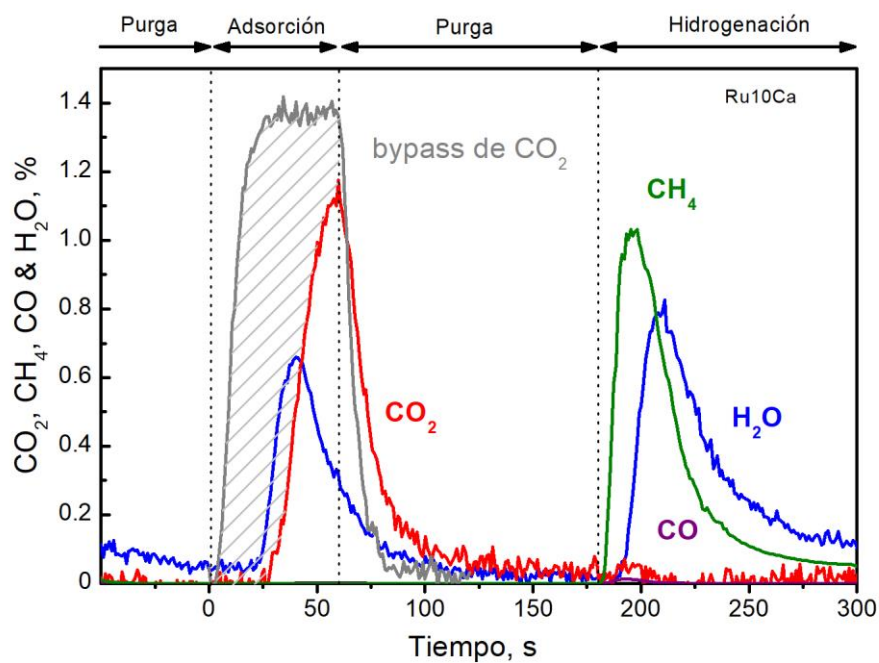


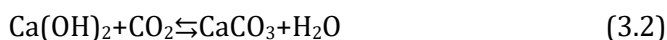
Figura 3.4. Evolución de la concentración de CO₂, H₂O, CH₄ y CO durante un ciclo de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ a 370 °C con el DFM Ru10Ca.

cantidad alimentada y la cantidad a la salida del reactor (Ec. 2.1). De forma gráfica, la cantidad adsorbida se corresponde con el área rayada en la Figura 3.4 y su cuantificación numérica se recoge en la Tabla 3.1. Durante el período de almacenamiento, se adsorben 351 μmol de CO₂. Por otro lado, la cantidad de H₂O producida se obtiene directamente de la integración de la señal de H₂O durante el período de almacenamiento (línea azul Figura 3.4) a través de la Ec. (2.4). Durante la etapa de almacenamiento de CO₂ se detecta la presencia de 195 μmol de H₂O a la salida del reactor (Tabla 3.1).

En la Figura 3.4 se observa que la concentración de CO₂ a la salida del reactor es insignificante al comienzo de la etapa de almacenamiento, lo que indica que el CO₂ alimentado se adsorbe en los centros básicos del catalizador. Este proceso de adsorción se ha verificado por espectroscopía infrarroja mediante la formación de carbonatos sobre la superficie del DFM. Por lo tanto, en los primeros 25 segundos de la etapa de almacenamiento, la adsorción de CO₂ es completa. El proceso de adsorción de CO₂ sobre óxido de calcio se ha descrito habitualmente mediante la siguiente reacción [117, 118]:



Una vez transcurridos 25 segundos, comienza a detectarse CO₂ en la corriente de salida del reactor, revelando que los centros de adsorción se saturan progresivamente y parte del CO₂ comienza a abandonar el reactor sin ser almacenado. Por otro lado, se detecta H₂O a la salida del reactor con un retraso similar respecto al inicio de la etapa de almacenamiento. La aparición de H₂O en esta etapa únicamente se puede achacar a la desorción de H₂O de los centros de almacenamiento. La adsorción de CO₂ acompañada de la liberación de agua se puede explicar considerando la carbonatación del óxido de calcio hidratado, de la siguiente manera:



Por lo tanto, las evidencias experimentales sugieren que especies de CaO y de Ca(OH)₂ coexisten en la superficie del catalizador y que ambos son centros

activos para el almacenamiento de CO_2 . Además, debido a que no se detecta H_2O al inicio del período de almacenamiento, se puede concluir que la adsorción de CO_2 ocurre preferentemente sobre CaO a través de la Ec. (3.1). A continuación, una vez que los centros de CaO están ocupados, la adsorción puede continuar a través de la Ec. (3.2) mediante la adsorción de CO_2 sobre especies de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con la consiguiente liberación de H_2O .

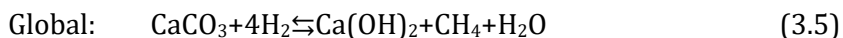
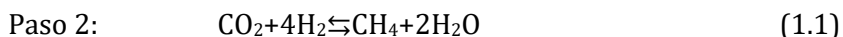
Después del período de almacenamiento, se retira el CO_2 de la corriente de alimentación y se purga el reactor con Ar durante dos minutos. Nótese que el perfil de entrada (bypass) no es cero al comienzo de la etapa de purga. Este hecho se debe a que el proceso de cierre del másico no es un escalón perfecto. En la Figura 3.4 se aprecia que la concentración de CO_2 a la salida del reactor presenta valores superiores en comparación con el bypass lo que sugiere la descomposición de parte de los carbonatos para dar lugar a CO_2 en la fase gas. Por espectroscopía infrarroja se ha demostrado que una vez saturada la superficie con CO_2 , el cambio a una atmósfera inerte provoca una leve descomposición de los carbonatos.

La cuantificación de la cantidad desorbida se puede llevar a cabo de la siguiente forma. En primer lugar, se determina la cantidad alimentada durante la etapa de purga por integración de la concentración a la entrada al reactor (bypass). Análogamente, se determina la cantidad que abandona el reactor por integración de la concentración a la salida del reactor. La cantidad de CO_2 a la salida del reactor es mayor que la cantidad de CO_2 alimentada. Este hecho confirma que parte del CO_2 débilmente adsorbido se desorbe durante los dos minutos de purga con Ar. Durante el período de purga se liberan $84 \mu\text{mol}$ de CO_2 , en consecuencia, la cantidad de CO_2 almacenada se reduce a $267 \mu\text{mol}$ (Tabla 3.1).

3.4. MECANISMO DE HIDROGENACIÓN DE CO₂ ALMACENADO SOBRE Ru-CaO/Al₂O₃

El período de hidrogenación se inicia alimentando una corriente de gas compuesta por un 10% de H₂/Ar con una duración de 2 minutos. La presencia de H₂ en la corriente de gas reduce la estabilidad de los carbonatos y favorece su descomposición y posterior conversión a CH₄ en los centros de Ru tal y como se ha observado por espectroscopía infrarroja. La Figura 3.4 muestra que la formación de CH₄ se detecta inmediatamente después del inicio de la etapa de hidrogenación, mientras que la formación de H₂O se encuentra retrasada 20 segundos. Las cantidades de CH₄ y H₂O producidas durante la etapa de hidrogenación se obtienen por integración de las señales correspondientes. Concretamente a partir de la Ec. (2.2) para CH₄ y la Ec. (2.4) para H₂O y los valores se recogen en la Tabla 3.2. Por otro lado, también se produce una muy pequeña cantidad de CO a través de la reacción RWGS (CO₂+H₂⇌CO+H₂O) durante la etapa de hidrogenación de CO₂. La cantidad de CO producida se obtiene de la integración del perfil de concentración (Ec. 2.3) y el valor también se incluye en la Tabla 3.2.

La evolución temporal de CH₄ y H₂O, para las muestras con CaO, se puede describir mediante el siguiente esquema de reacción:



Primero, el carbonato de calcio se descompone para formar CO₂ (Ec. 3.3, reacción inversa Ec. 3.1). Luego, el CO₂ reacciona con el hidrógeno para formar metano y agua (Ec. 1.1). Finalmente, el agua se adsorbe sobre CaO para formar Ca(OH)₂ (Ec. 3.4). Téngase en cuenta que la reacción de hidrogenación de CO₂ (Ec. 1.1) produce 2 moléculas de H₂O por molécula de CH₄. Sin embargo, se

Tabla 3.2. Cantidades producidas de CH₄, H₂O y CO durante el período de hidrogenación a 370 °C para el DFM Ru10Ca.

Muestra	Período de hidrogenación			P. purga
	CH ₄ , μmol g ⁻¹	H ₂ O, μmol g ⁻¹	CO, μmol g ⁻¹	H ₂ O, μmol g ⁻¹
Ru10Ca	272	287	2	64

detectan experimentalmente cantidades comparables de CH₄ y H₂O a la salida del reactor durante la etapa de hidrogenación (Tabla 3.2). Este hecho, junto con el retraso en la detección de H₂O con respecto al CH₄ (Figura 3.4), sugiere fuertemente que el agua está siendo adsorbida en los centros de almacenamiento (Ec. 3.4) según se forma a través de la hidrogenación de CO₂. La hidratación de CaO en presencia de agua para formar Ca(OH)₂ ya ha sido descrita en la literatura [119, 120].

Por tanto, el proceso de hidrogenación global puede describirse mediante la Ec. (3.5), que implica la reacción de CaCO₃ con H₂ para producir Ca(OH)₂, CH₄ y H₂O. Este mecanismo es consistente con la cantidad de CO₂ y H₂O detectada a la salida del reactor durante la etapa de hidrogenación. De hecho, se producen 272 μmol de CH₄ y 287 μmol de H₂O con el DFM Ru10Ca. La relación experimental H₂O/CH₄ resulta en 1,05, muy cercana a la predicha por la estequiometría de la Ec. (3.5), que valida la reacción propuesta para describir la descomposición e hidrogenación del CO₂.

3.5. MECANISMO DE ADSORCIÓN DE CO₂ SOBRE Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃

La Figura 3.5 muestra los perfiles de concentración de CO₂, H₂O, CH₄ y CO a la salida del reactor durante las etapas de adsorción e hidrogenación a 370 °C para el DFM Ru10Na. La cantidad de CO₂ adsorbida y el agua liberada durante el almacenamiento, se calculan a partir de la Ec. (2.1) y la Ec. (2.4), respectivamente, y los valores se recogen en la Tabla 3.3. El DFM adsorbe

Tabla 3.3. Cantidad de CO₂ almacenada y H₂O liberada durante el período de adsorción para el DFM Ru10Na operando a 370 °C.

Muestra	Período de adsorción		Período de purga	
	CO ₂ adsorbido ^a , μmol g ⁻¹	H ₂ O liberada ^b , μmol g ⁻¹	CO ₂ liberado ^c , μmol g ⁻¹	CO ₂ almacenado ^d , μmol g ⁻¹
Ru10Na	420	259	29	391

^a CO₂ almacenado durante el período de adsorción de CO₂

^b H₂O liberada durante la adsorción de CO₂ y la purga

^c CO₂ liberado durante la etapa de purga con Ar entre los períodos de adsorción e hidrogenación

^d CO₂ almacenado antes del período de hidrogenación

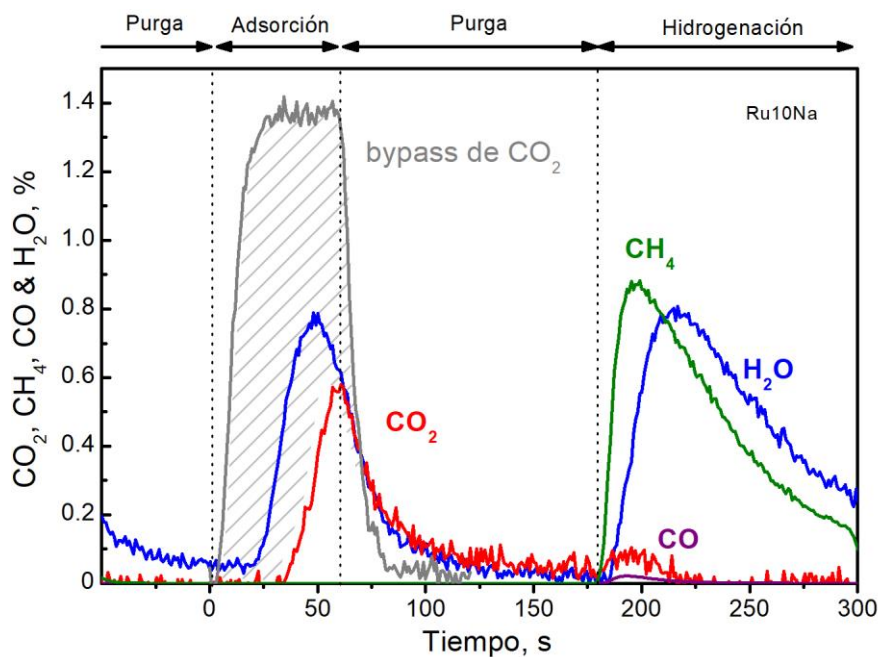


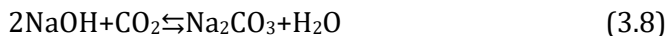
Figura 3.5. Evolución de la concentración de CO₂, H₂O, CH₄ y CO durante un ciclo de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ a 370 °C con el DFM Ru10Na.

420 μmol de CO_2 (área rayada Figura 3.5). Esta cantidad es mayor que la observada con el DFM Ru10Ca, lo que implica una mayor capacidad de adsorción de CO_2 para el compuesto básico de sodio con respecto al de calcio. En los Capítulos 4 y 5 se profundizará en las diferencias fisicoquímicas entre DFMs basados en CaO y Na_2CO_3 y su implicación durante la adsorción de CO_2 .

La química de la adsorción de CO_2 para el carbonato de sodio no ha sido tan ampliamente estudiada como para el calcio. Como ya se ha observado para el DFM basado en óxido de calcio, al comienzo del período de almacenamiento la concentración de CO_2 es insignificante. En este período de tiempo, la adsorción de CO_2 es completa y no se observa H_2O en el efluente gaseoso. Las siguientes reacciones pueden describir la adsorción de CO_2 sin la liberación de H_2O para DFMs que contienen sodio:



La Ec. (3.6) describe la adsorción de CO_2 sobre óxido de sodio para formar carbonato de sodio, mientras que la Ec. (3.7) produce bicarbonato de sodio a través de la carbonatación de óxido de sodio hidratado. Una vez transcurridos 30 segundos de la etapa de almacenamiento, la adsorción de CO_2 tiene lugar con la liberación de H_2O . La siguiente reacción puede describir la adsorción de CO_2 acompañada de la liberación de H_2O :



Como la liberación de H_2O solo se observa durante tiempos de adsorción superiores a 30 s, la extensión de la Ec. (3.8) es insignificante para tiempos anteriores. En consecuencia, como las especies de Na_2O son más activas en comparación con las NaOH, se puede concluir que la extensión de la Ec. (3.7) también será insignificante para tiempos de adsorción cortos. Por lo tanto, se propone la Ec. (3.6) como la única reacción posible para describir el almacenamiento de CO_2 sin la liberación de H_2O durante el comienzo de la etapa de almacenamiento. Para tiempos de almacenamiento más largos, una vez que

la Ec. (3.8) está teniendo lugar y el H₂O y el CO₂ están conjuntamente presentes en la corriente de gas, el almacenamiento de CO₂ podría continuar mediante la siguiente reacción:



donde la adsorción conjunta de CO₂ y H₂O sobre un carbonato de sodio produce un bicarbonato de sodio. La combinación de la Ec. (3.8) y Ec. (3.9) da como resultado la Ec. (3.7), que describe la adsorción de CO₂ sin la liberación de H₂O. El H₂O formada a través de la Ec. (3.8) se podría readsorber para formar un bicarbonato de sodio a través de la Ec. (3.9). Sin embargo, como se observa H₂O a la salida del reactor, la Ec. (3.9) se descarta para describir la adsorción de CO₂ en DFMs que contienen sodio. Nótese que por espectroscopía infrarroja únicamente se han apreciado bandas correspondientes a carbonatos.

En resumen, el almacenamiento de CO₂ se realiza sobre especies de Na₂O y de NaOH. La presencia de especies de Na₂O, en muestras con alúmina como soporte, ya ha sido reportada por Nguyen y cols. [65]. En primer lugar, las especies de Na₂O más reactivas adsorben el CO₂ a través de la Ec. (3.6) para formar Na₂CO₃. A continuación, cuando las especies de Na₂O están completamente carbonatadas, el almacenamiento de CO₂ tiene lugar sobre las especies de NaOH a través de la Ec. (3.8), que da como resultado la formación de Na₂CO₃ y la liberación de H₂O. La formación de bicarbonatos de sodio (NaHCO₃) en la superficie del catalizador a través de la Ec. (3.7) y Ec. (3.9) no se puede descartar, aunque la extensión de esas reacciones es limitada con respecto a la Ec. (3.6) y Ec. (3.8), que son las reacciones principales para describir el proceso de adsorción de CO₂ basado en la evolución temporal de los reactivos y productos que se muestran en la Figura 3.5. De hecho, la presencia de bicarbonatos de sodio solo ha sido confirmada por FTIR a temperatura ambiente en muestras con bajo contenido de Na₂CO₃ (<3% en peso) [66, 121]. Parece que esos bicarbonatos se descomponen fácilmente a Na₂CO₃ a temperaturas más altas a través de la ecuación inversa (Ec. 3.9).

Después del período de almacenamiento, el CO_2 se retira de la corriente de alimentación y el reactor se purga con Ar durante dos minutos. En la Figura 3.5 la concentración de CO_2 disminuye progresivamente hasta prácticamente cero, tanto en la corriente de salida, como en el bypass. La concentración de CO_2 a la salida del reactor presenta valores superiores en comparación con el bypass, lo que vuelve a verificar la desorción de una parte de los carbonatos. Este hecho también se ha observado por espectroscopía infrarroja en una atmósfera inerte para el DFM basado en Na_2CO_3 . Durante el período de purga se liberan $29 \mu\text{mol}$ de CO_2 , en consecuencia, la cantidad de CO_2 almacenada se reduce a $391 \mu\text{mol}$ (Tabla 3.3).

Por último, en la Figura 3.6 se resume gráficamente el mecanismo propuesto durante la etapa de adsorción independientemente del adsorbente (CaO o Na_2CO_3). Se grafica el soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) como un rectángulo, sobre el que se han depositado partículas de rutenio y de adsorbente. Las moléculas de CO_2 se corresponden con los círculos rojos y las de H_2O con los círculos azules. Los centros libres para la adsorción (CaO o Na_2O), se representan como círculos huecos con el contorno rallado. Los centros ocupados por CO_2 (carbonatos) se

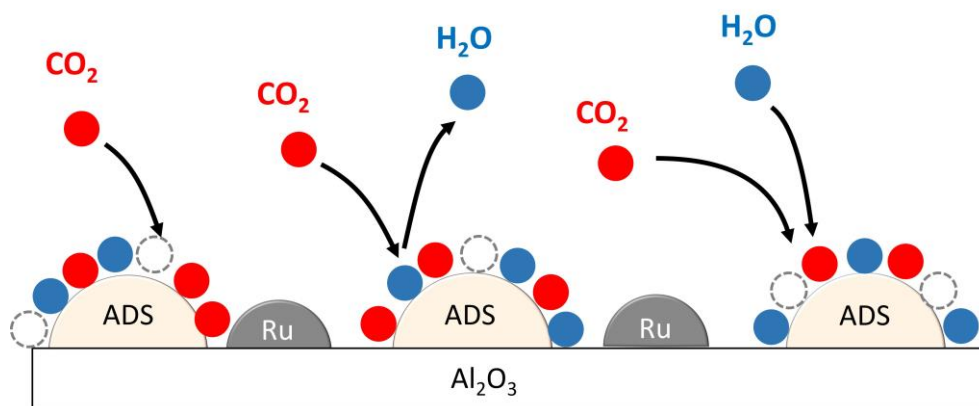
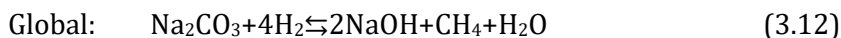
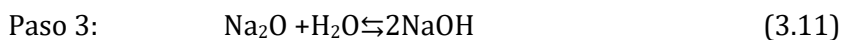
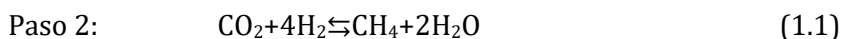
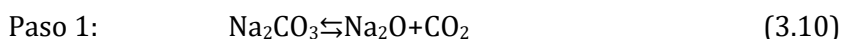


Figura 3.6. Mecanismo propuesto para la adsorción de CO_2 junto con las interacciones de las moléculas de H_2O para ambos adsorbentes (ADS= $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{CO}_3$).

representan con un círculo rojo sobre la partícula de adsorbente, y los centros ocupados por H₂O (hidróxidos) con un círculo azul, también sobre el adsorbente. En este contexto, el CO₂ se puede adsorber sobre un centro libre (CaO o Na₂O) para formar el carbonato (parte izquierda Figura 3.6). Alternativamente, el CO₂ también puede adsorberse sobre un centro hidratado (hidróxido) desplazando el H₂O y formando el carbonato (parte central Figura 3.6). Además, no es descartable la formación de pequeñas cantidades de bicarbonatos. Para ello, sobre un centro carbonatado, se deben adsorber simultáneamente una molécula de CO₂ y una de H₂O, como se representa en la parte derecha de la Figura 3.6.

3.6. MECANISMO DE HIDROGENACIÓN DE CO₂ ALMACENADO SOBRE Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃

El período de hidrogenación se inicia alimentando una corriente de gas compuesta por un 10% de H₂/Ar con una duración de 2 minutos. La Figura 3.5 muestra la formación instantánea de CH₄ y la formación de H₂O retardada con respecto al inicio de la etapa de hidrogenación. También se consigue deducir un esquema de reacción similar para la descomposición e hidrogenación de Na₂CO₃, que también es consistente con los datos experimentales:



La descomposición de los carbonatos a CO₂ y la formación de CH₄ son ligeramente más lentas para los catalizadores que contienen Na₂CO₃. Téngase en cuenta que la formación de CH₄ alcanza su punto máximo a concentraciones más bajas y se ensancha con respecto a los catalizadores que contienen CaO. La

Tabla 3.4. Cantidades producidas de CH₄, H₂O y CO durante el período de hidrogenación a 370 °C para el DFM Ru10Na.

Muestra	Período de hidrogenación			P. purga
	CH ₄ , μmol g ⁻¹	H ₂ O, μmol g ⁻¹	CO, μmol g ⁻¹	H ₂ O, μmol g ⁻¹
Ru10Na	398	455	4	75

cinética de formación de CH₄ más lenta tendría implicaciones prácticas para la aplicación industrial y precisaría el ajuste del tiempo del período de hidrogenación para un uso eficiente del agente reductor. Estos aspectos operacionales de la reacción se trataran en profundidad en el Capítulo 7.

La Tabla 3.4 recoge las cantidades producidas durante el período de hidrogenación para el DFM Ru10Na. Se producen 398 μmol de CH₄ y 454 μmol de H₂O durante la etapa de hidrogenación. La relación H₂O/CH₄ resulta en 1,14, que también está cerca de la estequiometría de la Ec. (3.12), y vuelve a validar el mecanismo propuesto para describir la adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ con muestras que contienen Na₂CO₃.

Por último, en la Figura 3.7 se resume gráficamente el mecanismo propuesto durante la etapa de hidrogenación independientemente del adsorbente. Se grafica el soporte (γ-Al₂O₃) como un rectángulo, sobre el que se han depositado partículas de rutenio y de adsorbente. Las moléculas de CO₂, H₂O, CH₄ e H₂, se corresponden con los círculos rojos, azules, verdes y amarillos, respectivamente. De la misma manera que para la Figura 3.6, los centros ocupados por CO₂ (carbonatos) y por H₂O (hidróxidos) se representan con los círculos rojos o azules sobre la partícula de adsorbente. Como se ha detallado anteriormente, la presencia de H₂ descompone los carbonatos y el CO₂ desborda hacia los centros metálicos de rutenio. En el centro metálico, reacciona con el H₂ para producir CH₄. Por cada molécula producida de CH₄, se producen dos de H₂O, pudiéndose producir la adsorción de H₂O sobre los centros libres aguas abajo formando especies hidróxido como se aprecia en la Figura 3.7. Además,

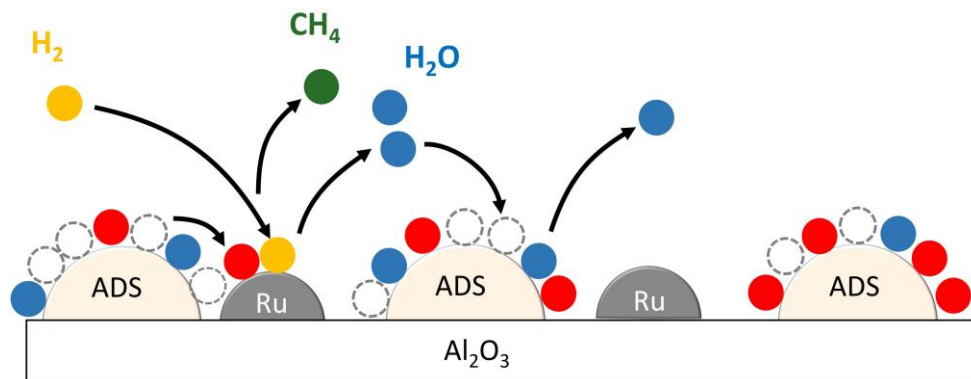


Figura 3.7. Mecanismo propuesto para la etapa de hidrogenación junto con las interacciones de las moléculas de H_2O para ambos adsorbentes (ADS= $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{CO}_3$).

algunos de los hidróxidos formados también se pueden descomponer. Nótese que los esquemas de reacción propuestos son reacciones reversibles.

3.7. BALANCE DE CARBONO Y RELACIÓN $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$

Hasta ahora se ha realizado un análisis por separado de las etapas individuales de almacenamiento e hidrogenación, sin embargo, en este apartado se realiza un análisis conjunto considerando ambas etapas. Si se consideran conjuntamente los períodos de adsorción de CO_2 e hidrogenación a CH_4 , la combinación de la Ec. (3.1) ($\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$) y de la Ec. (3.5) ($\text{CaCO}_3 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) para catalizadores que contienen CaO y la combinación de la Ec. (3.8) ($2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) y la Ec. (3.12) ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) para catalizadores con Na_2CO_3 , da como resultado la reacción de hidrogenación de CO_2 (Ec. 1.1, $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$).

Recuérdese que se ha detectado la formación de H_2O tanto en el período de almacenamiento (por desplazamiento del centro de adsorción) como en el período de hidrogenación (por la formación de agua a través de la reacción de

Sabatier). Si se integra la formación de H₂O en ambos períodos el resultado obtenido es de 546 y 789 μmol de H₂O para catalizadores que contienen CaO y Na₂CO₃, respectivamente. Estos valores se corresponden con las sumas de las cantidades de H₂O producidas en las etapas individuales de adsorción (Tabla 3.1 y Tabla 3.3) e hidrogenación (Tabla 3.2 y Tabla 3.4). Por tanto, la relación H₂O/CH₄ resulta en 2,01 y 1,98, cerca del valor de 2 predicho por la estequiometría de la reacción de hidrogenación de CO₂ (Ec. 1.1). Para una interpretación más sencilla, la Figura 3.8 representa las cantidades de CO₂ almacenadas y las producciones de CH₄ y H₂O en la totalidad del ciclo para ambos DFMs.

Con el DFM basado en CaO, se almacenan 267 μmol de CO₂ durante el período de adsorción mientras que se producen 272 μmol de CH₄ y 2 μmol de CO durante la hidrogenación de CO₂, lo que cierra el balance de carbono en un 102%. El cálculo del balance de carbono se detalla en el apartado 2.4 del Capítulo de materiales, métodos y equipos. La formación de otros productos a

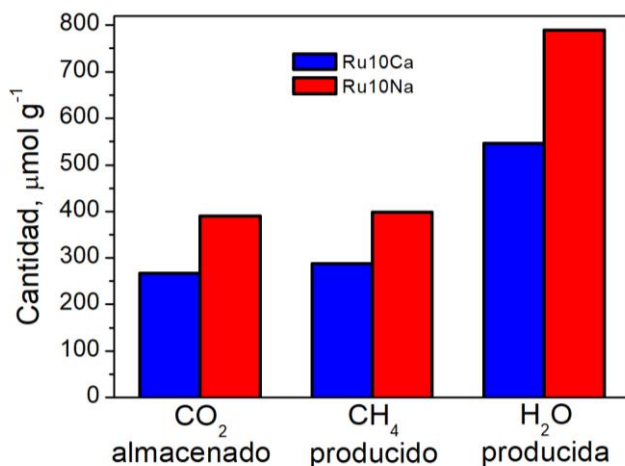


Figura 3.8. Cantidad de CO₂ almacenada y producciones de CH₄ y H₂O en un ciclo de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ a 370 °C para los DFMs Ru10Ca y Ru10Ca.

base de carbono distintos de CH₄ o CO, como C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂ o CH₂O ha sido descartada experimentalmente por el analizador FTIR. Para el DFM basado en Na₂CO₃, se almacenan 391 μmol de CO₂ y se producen 398 μmol de CH₄ y 4 μmol de CO, lo que cierra el balance de carbono en un 103%.

Por último, se extiende el estudio del balance de carbono y la relación H₂O/CH₄ a los 6 ciclos consecutivos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ mostrados en el Figura 3.3. La Figura 3.9 muestra la evolución del balance de carbono y de la relación H₂O/CH₄ de esos 6 ciclos. En ambas ocasiones se obtienen valores muy próximos a 1 para el balance de carbono y a 2 para la relación H₂O/CH₄, oscilando en ambos casos, entre valores ligeramente superiores e inferiores.

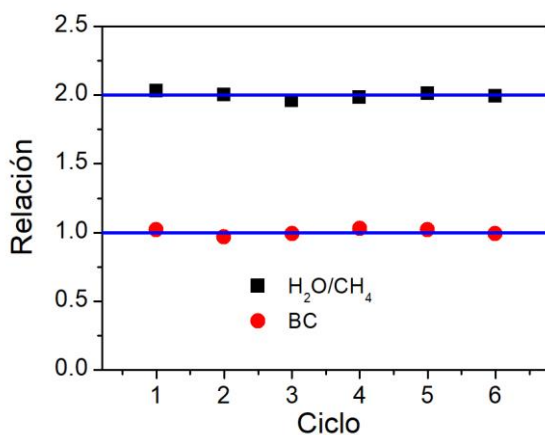


Figura 3.9. Valores de la relación H₂O/CH₄ y del balance de carbono en tanto por uno de 6 ciclos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ a 370 °C con el DFM Ru10Ca.

3.8. VISIÓN GLOBAL Y CONCLUSIONES

Se certifica la aparición de carbonatos por espectroscopía infrarroja sobre los centros de adsorción de los DFM. Los carbonatos son altamente estables en

una atmósfera inerte, sin embargo a temperaturas moderadas (300-400 °C) en presencia de un 5% H₂/N₂ se descomponen progresivamente. Por otro lado, se monitoriza el almacenamiento de CO₂ e hidrogenación a CH₄ en ciclos sucesivos. Se propone un esquema de reacción completo que describe el proceso de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ y es consistente con los resultados de espectroscopía infrarroja. Se observa adsorción total de CO₂ al comienzo del período de almacenamiento y posteriormente, la adsorción de CO₂ continúa con la liberación de H₂O. Se identifican las especies de CaO y Ca(OH)₂ como centros de adsorción para los DFMs basados en CaO. La adsorción se produce preferentemente sobre especies de CaO y una vez que esos centros están ocupados, la adsorción puede continuar sobre especies de Ca(OH)₂ con la liberación de H₂O. Lo mismo se aplica a los catalizadores que contienen Na₂CO₃. El CO₂ se adsorbe preferentemente sobre especies de Na₂O y la adsorción continúa sobre las especies de NaOH con la liberación de H₂O.

Tras la etapa de almacenamiento se elimina el CO₂ de la corriente de alimentación y se purga el reactor con Ar durante dos minutos, observándose que la concentración de CO₂ disminuye progresivamente hasta prácticamente cero. A continuación, se da comienzo a la etapa de hidrogenación-metanación, incluyendo en la alimentación H₂, el cual favorece la descomposición de los carbonatos y su posterior conversión a metano sobre los centros metálicos. Durante este proceso se observa la producción de CH₄ y H₂O a la salida del reactor, así como una pequeña cantidad de CO.

La detección de H₂O se encuentra retrasada con respecto al comienzo del período de hidrogenación, lo que sugiere que el H₂O formada a través de la hidrogenación de CO₂ se adsorbe en los centros de almacenamiento. Atendiendo a la estequiometría de la reacción de Sabatier, la cantidad de H₂O formada es el doble de la de CH₄. Sin embargo, se observa experimentalmente una cantidad de agua muy inferior a la salida del reactor durante el proceso de hidrogenación. Este hecho indica, una vez más, que parte del H₂O producida se adsorbe sobre los centros de almacenamiento durante la etapa de

hidrogenación-metanación. De hecho, si se integra la señal de agua producida en la etapa de adsorción y en la etapa de hidrogenación, sí que se observa que la producción de agua es el doble de la de metano, cumpliéndose así la estequiometría de la reacción.

La formación de CO es menor independientemente de la naturaleza del adsorbente, lo que destaca la alta selectividad de los DFMs preparados hacia la formación de CH₄. Por último, el balance de carbono se cierra para ambas muestras con un error menor al 5%.

Capítulo 4

EFFECTO DE LA CARGA DE ADSORBENTE EN DFMs Ru-CaO/Al₂O₃ y Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃

Chapter 4

EFFECT OF ADSORBENT LOADING ON DFMs Ru-CaO/Al₂O₃ AND Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃

ABSTRACT

This chapter presents an extensive study on the variation of the physicochemical properties of DFMs Ru-CaO/Al₂O₃ and Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃. The effect of increasing adsorbent loadings (5, 10 and 15%) is studied, with the aim of obtaining the optimal loading for each adsorbent. The presence of CaO or Na₂CO₃ provides the DFM with basic sites, with increasing strength for higher loadings. Specifically, carbonates with less stability are formed on Na-based DFMs compared to Ca-based ones, therefore, decomposition and subsequent hydrogenation occurs at lower temperatures. Increasing the adsorbent loading also promotes the CO₂ adsorption and hydrogenation to CH₄. A maximum CH₄ production of 414 μmol g⁻¹ is observed for the DFM Ru15Ca at 400 °C, given the greater stability of the carbonates. On the other hand, the greater dispersion of Ru together with a lower stability of the carbonates in the DFM Ru10Na, promotes the formation of CH₄ (383 μmol g⁻¹) at a notably lower temperature, 310 °C. Therefore, the DFM Ru10Na is considered more suitable for CO₂ adsorption and in situ hydrogenation to CH₄.

Capítulo 4

EFECTO DE LA CARGA DE ADSORBENTE EN DFMs Ru-CaO/Al₂O₃ Y Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃

RESUMEN

En este capítulo se presenta un estudio extenso sobre la variación de las propiedades fisicoquímicas de DFMs Ru-CaO/Al₂O₃ y Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃. Se estudia el efecto de cargas de adsorbente crecientes (5, 10 y 15%), con el objetivo de obtener la carga óptima para cada adsorbente. La presencia de CaO o Na₂CO₃ proporciona al DFM centros básicos, con fuerza creciente con el incremento de la carga. Específicamente, se forman carbonatos con menor estabilidad sobre los DFMs basados en Na en comparación con los basados en Ca, por lo tanto, la descomposición y su posterior hidrogenación se produce a temperaturas más bajas. El incremento de la carga de adsorbente también promueve el almacenamiento de CO₂ y su hidrogenación a CH₄. Se observa una producción máxima de CH₄ de 414 μmol g⁻¹ para el DFM Ru15Ca a 400 °C, dada la mayor estabilidad de los carbonatos. Por otro lado, la mayor dispersión de Ru junto con una menor estabilidad de los carbonatos en el DFM Ru10Na, promueve la formación de CH₄ (383 μmol g⁻¹) a una temperatura notablemente más baja, 310 °C. Por tanto, el DFM Ru10Na se considera más adecuado para el almacenamiento de CO₂ y la hidrogenación in situ a CH₄.

4. EFECTO DE LA CARGA DE ADSORBENTE EN DFMs Ru-CaO/Al₂O₃ Y Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃

La valorización de CO₂ mediante el almacenamiento de CO₂ e hidrogenación in situ a CH₄ es una estrategia novedosa de operación que ha sido publicada por primera vez en el año 2015 [73]. Esta estrategia de operación requiere el uso de un material con función dual (DFM) que habilite los procesos de captura de CO₂ y conversión a CH₄. Ambos procesos de captura y conversión pueden operar a la misma temperatura (300-500 °C) lo que permite trabajar con lechos paralelos alternando ciclos de almacenamiento e hidrogenación. A partir de 2015, las publicaciones relativas a la metanación en ciclos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ han crecido exponencialmente, tal y como queda reflejado en una reciente revisión realizada por Melo Bravo y cols. [60]. En la sección 1.4 del Capítulo de introducción se han revisado los trabajos publicados hasta la fecha. En todas las publicaciones, los DFMs contienen un metal alcalino o alcalinotérreo que adsorbe CO₂ y un metal noble para promover la reacción de metanación.

En el Capítulo anterior se ha estudiado la evolución temporal de reactivos y productos en la operación cíclica alternado etapas de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄. Se ha desarrollado un mecanismo completo para muestras basadas en rutenio y en CaO o Na₂CO₃ como adsorbente. Del mismo modo, se ha demostrado su viabilidad para la operación cíclica alternado etapas de adsorción e hidrogenación.

En el presente Capítulo, se preparan materiales duales utilizando un 4% de rutenio como fase activa y óxido de calcio (CaO) y carbonato de sodio (Na₂CO₃) como adsorbentes. Se selecciona un 4% de rutenio en base a estudios previos realizados por el grupo de investigación [23]. Los DFMs utilizados en el Capítulo anterior y los nuevos sintetizados para este Capítulo se caracterizan ampliamente. Se estudia el efecto de cargas de adsorbente crecientes (5, 10 y 15%), con el fin de obtener la carga óptima de cada uno de los compuestos

adsorbentes (CaO o Na₂CO₃), así como las diferencias entre ambos adsorbentes. Para ello, se presenta un estudio extenso de las propiedades fisicoquímicas de muestras Ru-CaO/Al₂O₃ y Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃ con cargas de adsorbente crecientes. La nomenclatura utilizada es Ru5Ca, Ru10Ca y Ru15Ca para los DFMs basados en CaO y Ru5Na, Ru10Na y Ru15Na para los basados en Na₂CO₃. Por último, se analiza la actividad en ciclos de adsorción e hidrogenación, y las diferencias en la actividad se correlacionan con las variaciones en las propiedades fisicoquímicas.

4.1. PROPIEDADES TEXTURALES E IDENTIFICACIÓN DE LAS FASES

La composición y la superficie específica de los DFMs preparados se resumen en la Tabla 4.1. La carga de adsorbente se expresa en función de la naturaleza química, es decir, óxido (CaO o Na₂O), carbonato (CaCO₃ o Na₂CO₃) y

Tabla 4.1. Carga nominal de adsorbente expresada en función de la naturaleza química del adsorbente y valores de superficie BET de los DFMs Ru-CaO/Al₂O₃ y Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃, la muestra Ru/Al₂O₃ de referencia y la alúmina.

Muestra	Adsorbente wt.%	S _{BET} , m ² g ⁻¹
Al ₂ O ₃	-	217,3
Ru/Al ₂ O ₃	-	198,6
Ru5CaO	5% CaO/8,9% CaCO ₃	193,2
Ru10CaO	10% CaO/17,9% CaCO ₃	170,9
Ru15CaO	15% CaO/26,8% CaCO ₃	148,4
Ru5Na ₂ CO ₃	2,9% Na ₂ O/5% Na ₂ CO ₃ /7,9% NaHCO ₃	194,2
Ru10Na ₂ CO ₃	5,8% Na ₂ O/10% Na ₂ CO ₃ /15,8% NaHCO ₃	164,7
Ru15Na ₂ CO ₃	8,8% Na ₂ O/15% Na ₂ CO ₃ /23,8% NaHCO ₃	119,6

bicarbonato en el caso del sodio (NaHCO₃). Los materiales de referencia para la adsorción de CO₂ se consideran CaO y Na₂CO₃, y por lo tanto, los contenidos de adsorbente (5, 10 y 15%) se refieren a estas especies. La γ -Al₂O₃ utilizada como soporte presenta una elevada superficie específica de 217,3 m² g⁻¹. La incorporación del adsorbente y del rutenio, disminuye significativamente la superficie específica de los DFMs preparados. Este hecho se debe principalmente a que la superficie específica de los adsorbentes y del rutenio es insignificante en comparación con la alúmina. Analizando el contenido de adsorbente, este tiene un impacto notable en la superficie específica. Cuanto mayor es la carga de adsorbente, menor es la superficie. En concreto, el carbonato de sodio penaliza en mayor medida el área BET con respecto al óxido de calcio, 119,6 m² g⁻¹ frente a 148,4 m² g⁻¹, respectivamente, para un contenido de adsorbente del 15%.

La Figura 4.1 muestra la superficie BET de las muestras dividida entre la contribución específica de la γ -Al₂O₃. La contribución de la alúmina se

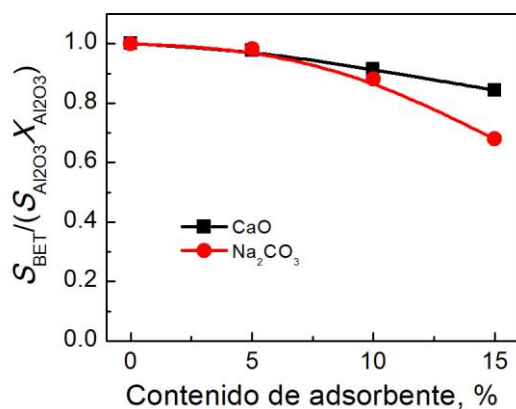


Figura 4.1. Evolución del cociente entre la superficie BET de las muestras dividida entre la contribución específica de la γ -Al₂O₃ para los DFMs Ru-CaO/Al₂O₃ y Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃ con cargas de adsorbente crecientes.

determina multiplicando la fracción unitaria en peso de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por la superficie BET de esta ($217,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). El valor del cociente disminuye según se incrementa la carga de adsorbente y la disminución es más pronunciada para los DFMs con Na_2CO_3 como adsorbente. Por lo tanto, se evidencia un taponamiento parcial de los poros al incorporar el adsorbente, tal y como observaron Gruene y cols. [63] para muestras de $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. El taponamiento es mayor en las muestras con Na_2CO_3 como también se ha observado en la Tabla 4.1.

La Figura 4.2 muestra los espectros de difracción de rayos X de los DFMs con un 10% de adsorbente. En la Figura 4.2 también se incluyen los espectros correspondientes a la alúmina, a una muestra con únicamente metal noble

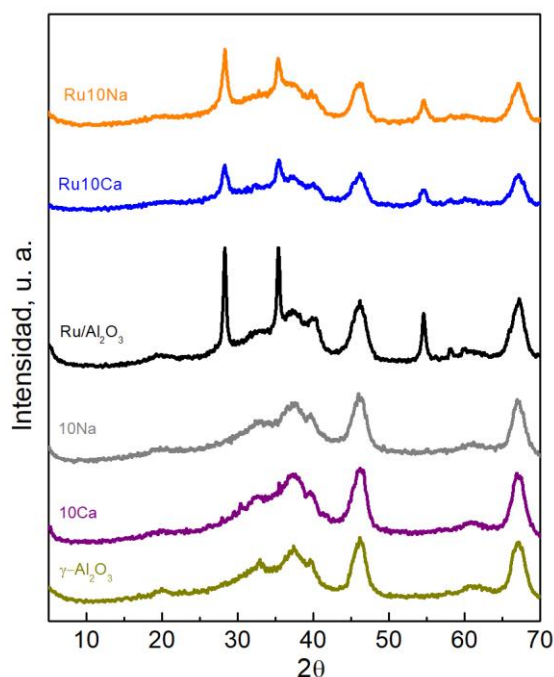


Figura 4.2. Espectros de difracción de los DFMs con un 10% de adsorbente (Ru10Ca y Ru10Na) junto con las muestras de referencia.

(Ru/Al₂O₃) y dos muestras con un 10% de adsorbente (10Ca y 10Na) sin la presencia de fase metálica. Todas las muestras presentan un fondo con picos de difracción amplios de baja intensidad, característicos de la γ -Al₂O₃. Los espectros de las muestras 10Ca y 10Na son muy similares a los de la alúmina. Este hecho indica que los adsorbentes están bien dispersos y no forman una estructura cristalina sobre el soporte de alúmina. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Zhao y cols. [122] quienes no detectaron picos de Na₂CO₃ hasta un 25% en peso y por Pasupulety y cols. [123] que tampoco detectaron picos asignables al calcio para la muestra 20%CaO/Al₂O₃. Por el contrario, sí se distinguen tres picos intensos en 28,0, 35,1 y 54,2° 2 θ asignables a RuO₂ en la muestra Ru/Al₂O₃ como también informaron Tada y cols. [124]. En todos los DFMs sintetizados, también aparecen los 3 picos característicos del RuO, pero dada la similitud de los espectros en la Figura 4.2 únicamente se recogen los de los DFMs Ru10Ca y Ru10Na.

4.2. DISPERSIÓN DE RUTENIO

La dispersión de rutenio se estima mediante quimisorción de H₂ considerando una estequiometría de quimisorción de H/Ru=1 [125]. La Tabla 4.2 recoge los valores de dispersión obtenidos. A partir de los valores de dispersión, se estima un tamaño de partícula que también se incluye en la Tabla 4.2. Para los catalizadores que contienen CaO como adsorbente, se obtiene una dispersión máxima de Ru de 13,1% para la muestra Ru5Ca. La dispersión de Ru se reduce progresivamente mientras aumenta la carga de adsorbente, lo que da como resultado un 11,5% y un 9,5% para cargas de CaO de 10% y 15% en peso, respectivamente. Por el contrario, para los catalizadores que contienen Na₂CO₃ se obtiene una dispersión máxima de Ru de 19,3% para la muestra con la carga más alta de adsorbente, es decir, Ru15Na. La dispersión de Ru se reduce a 18,7% y 11,6% para cargas de Na₂CO₃ de 10% en peso y 5% en peso, respectivamente. Por tanto, aunque las cargas crecientes de Na₂CO₃ penalizan el área superficial expuesta (Tabla 4.1), se favorece la dispersión de Ru.

Tabla 4.2. Dispersión metálica y tamaños de partícula estimados por quimisorción de H₂ y TEM para los DFMs Ru-CaO/Al₂O₃ y Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃.

Muestra	D_m , %	d_c (quimi), nm	d_c (TEM), nm
Ru5Ca	13,1	10,1	9,2
Ru10Ca	11,5	11,5	9,6
Ru15Ca	9,5	13,9	10,8
Ru5Na	11,6	11,5	9,7
Ru10Na	18,7	7,1	8,2
Ru15Na	19,3	6,9	7,7

Se emplea microscopía electrónica de transmisión (TEM) para corroborar el tamaño de las partículas de rutenio determinado por quimisorción de H₂. En la Figura 4.3 se recogen las imágenes TEM de los DFMs preparados. Las áreas más oscuras de la micrografía con forma circular corresponden a rutenio [126, 127], confirmado por EDX. El tamaño de partícula promedio de las partículas de Ru se estima midiendo al menos 100 partículas y los resultados también se recogen en la Tabla 4.2. Los tamaños de partícula medidos por TEM siguen la misma tendencia que los tamaños de partícula determinados por quimisorción de H₂. El tamaño de las partículas de Ru tiende a aumentar con el contenido de CaO, aumentando la heterogeneidad y promoviendo la formación de agregados más grandes. Se observa el efecto opuesto para el Na₂CO₃, el tamaño de partícula se reduce con la carga de adsorbente y no se detectan agregados de Ru. Por tanto, las imágenes TEM confirman que la carga de CaO penaliza la dispersión de Ru mientras que la carga de Na₂CO₃ actúa como promotor.

4.3. EXPERIMENTOS A TEMPERATURA PROGRAMADA CON CO₂ E H₂

La basicidad de las muestras preparadas se determina mediante desorción de CO₂ a temperatura programada (CO₂-TPD). El experimento se resume en las

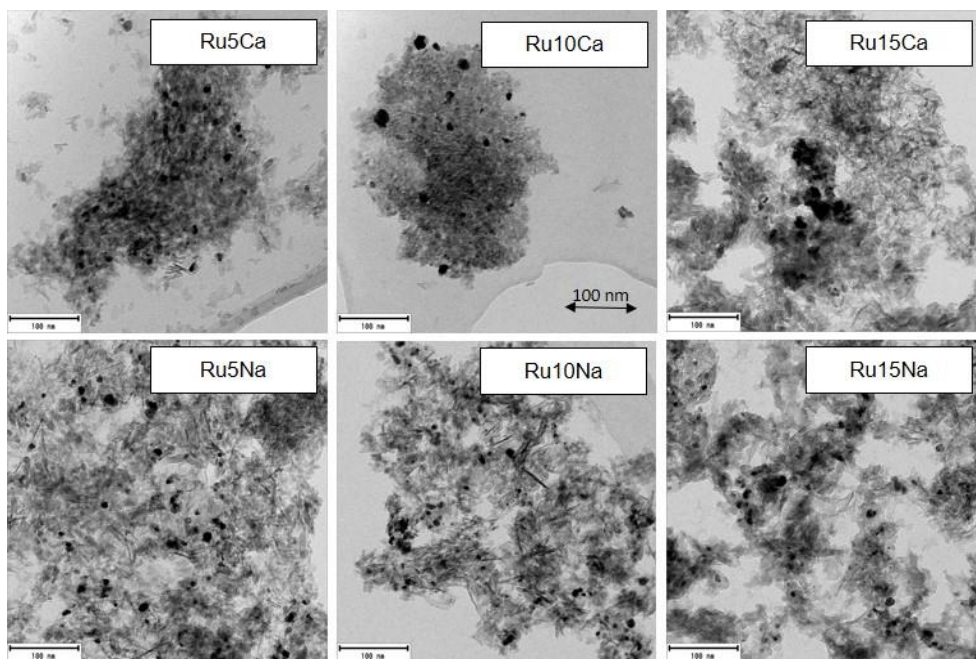


Figura 4.3. Imágenes TEM de los DFMs Ru-CaO/Al₂O₃ y Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃ con cargas crecientes de adsorbente.

siguientes etapas: en un primer lugar, las muestras se saturan con una corriente compuesta por 5% CO₂/He a 50 °C. A continuación, el reactor se purga con una corriente inerte. Por último, se aumenta la temperatura de forma controlada (10 °C min⁻¹) mientras se monitoriza la desorción de CO₂ mediante la evolución de la señal m/e=44 en un espectrómetro de masas. En la sección 2.2.7.2 del Capítulo materiales, métodos y equipos se especifican más detalles sobre el procedimiento experimental.

La Figura 4.4 recoge la evolución de la señal de CO₂ en función de la temperatura durante los experimentos de CO₂-TPD para los DFMs y para la muestra Ru/Al₂O₃. La muestra Ru/Al₂O₃ de referencia (sin adsorbente) presenta un único pico de desorción a baja temperatura. El perfil de desorción cambia notablemente con la adición del adsorbente. Los DFMs con un bajo contenido de adsorbente (5% en peso), ya sea CaO o Na₂CO₃, muestran un único

pico de desorción de CO_2 a baja temperatura, pero de mayor intensidad en comparación con la muestra $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Por otro lado, las muestras con mayor carga de adsorbente (10% en peso y 15% en peso) presentan dos picos de desorción de CO_2 a baja y alta temperatura. El pico de desorción a baja temperatura se asigna al CO_2 adsorbido débilmente o físicamente en la superficie del catalizador. El pico de desorción a alta temperatura se asigna al CO_2 fuertemente adsorbido formando carbonatos estables [128]. En este contexto, se denomina basicidad débil al CO_2 liberado por debajo de $400\text{ }^\circ\text{C}$, basicidad fuerte al liberado a temperaturas superiores y basicidad total a la suma de ambas.

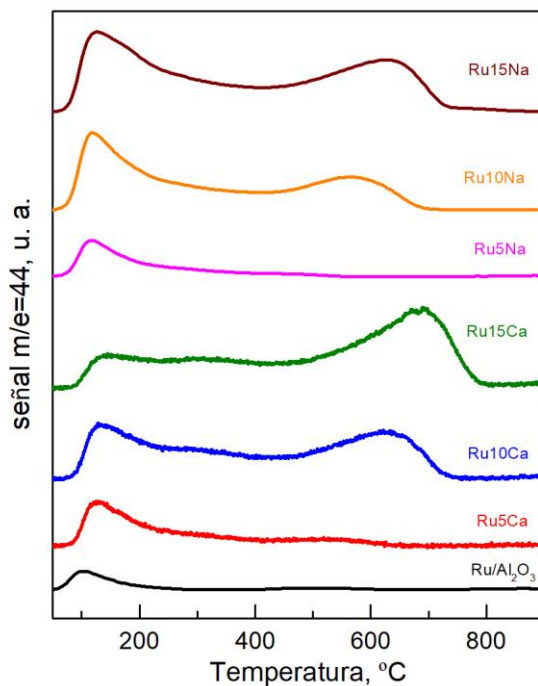


Figura 4.4. Evolución de la desorción de CO_2 a temperatura programada para los DFMs $\text{Ru}-\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ru}-\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y la muestra $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de referencia.

El aumento de la carga de adsorbente, además de provocar un incremento de la basicidad total, desplaza progresivamente el pico de la basicidad fuerte a temperaturas más altas. Este pico se detecta a 520, 630 y 680 °C para el CaO y 480, 560 y 640 °C para el Na₂CO₃ (Figura 4.4). El desplazamiento a temperaturas más altas indica un aumento de la fortaleza de los centros de adsorción según se incrementa la carga de adsorbente. Comparando los adsorbentes, el pico de desorción de CO₂ a alta temperatura se detecta a temperaturas más bajas para el Na₂CO₃. Este hecho indica una menor fortaleza de la basicidad fuerte para los DFMs basado en Na₂CO₃.

La Figura 4.5 muestra la evolución de la basicidad débil, fuerte y total en $\mu\text{mol de CO}_2 \text{ g}^{-1}$ durante los experimentos CO₂-TPD en función de la carga de adsorbente para DFMs Ru-CaO/Al₂O₃ y Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃. La basicidad débil (Figura 4.5a) presenta un máximo para la carga del 10% de CaO, mientras que para el Na₂CO₃ presenta una tendencia ascendente con la carga de adsorbente. Por otro lado, la basicidad fuerte (Figura 4.5b) y la basicidad total (Figura 4.5c) presentan una tendencia ascendente para ambos adsorbentes.

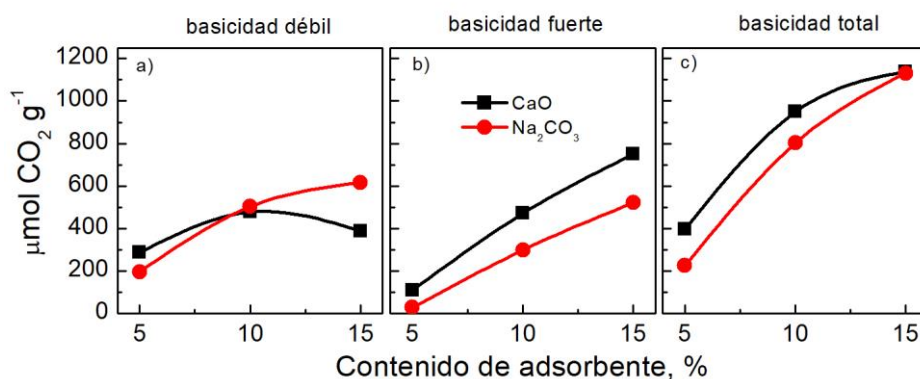


Figura 4.5. Evolución de la basicidad débil (a), fuerte (b) y total (c) en $\mu\text{mol de CO}_2 \text{ g}^{-1}$ en función de la carga de adsorbente para DFMs Ru-CaO/Al₂O₃ y Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃.

El incremento de la carga de adsorbente conlleva una mayor cantidad de CO_2 liberada. El primer incremento (5→10%) provoca un mayor aumento que el segundo (10→15%), dado que se dispone de una mayor superficie en la cual acomodar el adsorbente. Comparando ambos adsorbentes, el CaO presenta una mayor basicidad total que el Na_2CO_3 (Figura 4.5c). Por otro lado, la incorporación de cargas crecientes de Na_2CO_3 aumenta tanto la basicidad débil como la fuerte. Sin embargo, la incorporación de cargas crecientes de CaO promueve la basicidad fuerte y limita la débil. Comparando nuevamente los adsorbentes entre sí, de forma general, la contribución de la basicidad débil es notablemente mayor para el Na_2CO_3 . Téngase en cuenta que incluso para la carga de adsorbente más alta, predomina la basicidad débil (Figura 4.5).

La reducibilidad de las muestras preparadas se determina mediante reducción con H_2 a temperatura programada (H_2 -TPR). La Figura 4.6 muestra la evolución del consumo de H_2 durante los experimentos de H_2 -TPR de los DFMs preparados junto con la muestra de referencia sin adsorbente. Se observa un solo pico de reducción para la muestra de referencia (4% Ru/ Al_2O_3) a 200 °C, asignado a la reducción de la especie Ru_xO_y a Ru^0 . Las muestras con adsorbente (tanto CaO como Na_2CO_3) presentan también un pico de reducción con un hombro, pero se desplazan progresivamente a temperaturas más altas al aumentar la carga de adsorbente. También se observa un aumento progresivo del área de los picos a medida que aumenta la carga de adsorbente. Considerando que la única especie reducible en el catalizador es el rutenio y que el contenido de metal noble es el mismo para todas las muestras preparadas, se evidencia un fenómeno que contribuye al aumento del consumo de hidrógeno observado.

Para explicar el aumento del consumo de H_2 (áreas bajo las curvas, Figura 4.6), el gas efluente del experimento H_2 -TPR se analiza con un FT-IR, y los resultados se recogen en la Figura 4.7. Se observa la producción de CH_4 , NO y NH_3 . También se aprecia una mínima cantidad de CO, cuyo perfil no se incluye. El monóxido de nitrógeno (NO) es el primer producto detectado para

temperaturas superiores a 160 °C (Figura 4.7a y Figura 4.7d). La formación de NO está relacionada con la descomposición de nitratos residuales pertenecientes al adsorbente y precursores de metales nobles que no se han descompuesto completamente durante la etapa de calcinación.

El inicio de la formación NH₃ se detecta a temperaturas más altas. La formación de NH₃ requiere que el metal noble esté en su estado metálico y, por lo tanto, la formación de NH₃ puede usarse como una forma indirecta para determinar la temperatura a la que el rutenio comienza a reducirse. La carga de adsorbente influye en la temperatura a partir de la cual comienza a detectarse NH₃ y, por tanto, en la reducción de Ru. Se detecta NH₃ a 220 °C para la muestra

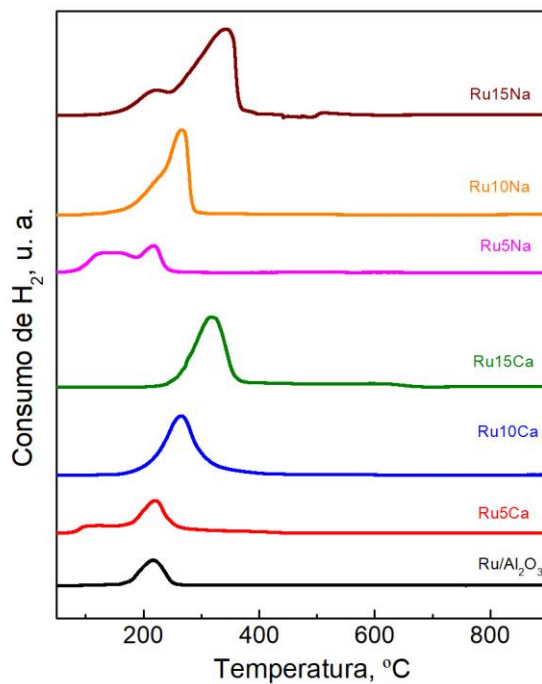


Figura 4.6. Evolución del consumo de H₂ a temperatura programada para los DFMs Ru-CaO/Al₂O₃ y Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃ y la muestra Ru/Al₂O₃ de referencia.

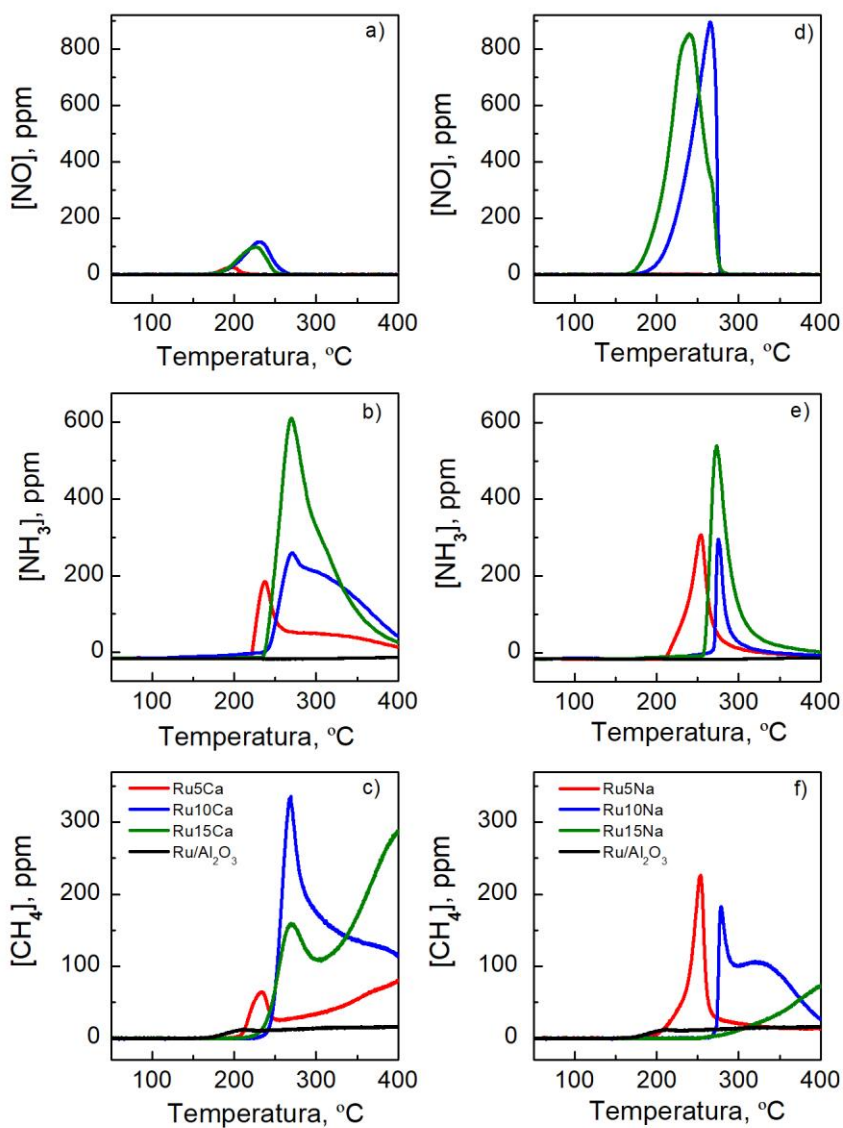


Figura 4.7. Perfiles de concentración de NO (a y d), NH₃ (b y e) y CH₄ (c y f), a la salida del experimento H₂-TPR medidos por el FT-IR para los DFMs Ru-CaO/Al₂O₃ y Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃ y la muestra Ru/Al₂O₃ de referencia.

con un 5% de CaO, mientras que se necesitan temperaturas más altas, alrededor de 240 °C, para las muestras que contienen un 10 y 15% de CaO (Figura 4.7b). Por lo tanto, se puede concluir que la reducción de rutenio se ve penalizada por la presencia de cargas crecientes de CaO. Esta conclusión también se puede aplicar a las muestras que contienen Na₂CO₃ como adsorbente (Figura 4.7e).

La formación de metano también se detecta durante el experimento H₂-TPR (Figura 4.7c y 4.7f). La formación de CH₄ se atribuye a la hidrogenación del CO₂ adsorbido en las muestras, debido a la exposición al medio ambiente antes del experimento. La formación de CH₄ por hidrogenación de CO₂ requiere la presencia de rutenio metálico. Por lo tanto, la temperatura de inicio para la detección de CH₄ coincide con la de NH₃. La formación de CH₄ se retrasa a temperaturas más altas con el aumento de la carga de adsorbente, lo que confirma que la reducción de rutenio se ve obstaculizada progresivamente al aumentar las cargas de adsorbente.

Con esta información adicional, se pueden interpretar correctamente los perfiles de consumo de hidrógeno mostrados en la Figura 4.6 para los DFMs. El consumo de H₂ se relaciona con la reducción del metal noble ($\text{Ru}_x\text{O}_y + y\text{H}_2 \rightarrow x\text{Ru} + y\text{H}_2\text{O}$), la reducción de nitratos residuales ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 8\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CaO} + 5\text{H}_2\text{O}$) y la hidrogenación de carbonatos ($\text{CaCO}_3 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$). Por lo tanto, el aumento progresivo del consumo de H₂ con la carga de adsorbente se asigna a una mayor producción de metano, debido al CO₂ preadsorbido en las muestras, así como a una mayor producción de NH₃.

Teniendo en cuenta que para la muestra libre de adsorbente 4% Ru/Al₂O₃ no se detectan productos que contienen nitrógeno o carbono durante el experimento H₂-TPR, el consumo de H₂ está exclusivamente relacionado con la reducción del metal noble. Después de integrar y cuantificar el consumo de hidrógeno, la relación H₂/Ru resulta en 2,0. Este resultado está de acuerdo con un estado de oxidación de Ru⁺⁴, es decir, RuO₂ ($\text{RuO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Ru} + 2\text{H}_2\text{O}$). El estado de oxidación del rutenio para las muestras que contienen adsorbente se

determina por XPS. La Figura 4.8 muestra los espectros de fotoelectrones de rayos X de las regiones Ru 3d_{3/2} y Ru 3d_{5/2} de los catalizadores preparados. En esa zona también se superpone la región C 1s, que se presenta con una línea discontinua [129]. La posición de la banda Ru 3d_{5/2} comprendida entre 280,4 y 280,9 eV se corresponde con Ru⁺⁴ en la estructura RuO₂ [124]. La presencia de Ru⁺⁴ también se confirma por la separación de 4-4,2 eV entre ambas regiones [130].

En resumen, el rutenio se encuentra como RuO₂ después de la calcinación en todas las muestras estudiadas. El consumo de H₂ durante el experimento H₂-TPR (Figura 4.6) se desplaza hacia temperaturas más altas con el incremento de la carga de adsorbente, como se ha comentado anteriormente.

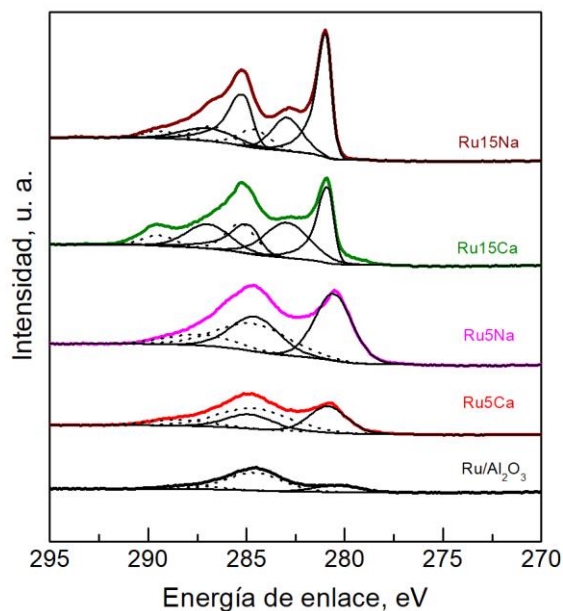


Figura 4.8. Espectros de fotoelectrones de rayos X de las regiones Ru 3d_{3/2} y Ru 3d_{5/2} de los DFMs con la carga de adsorbente mínima (5%) y la máxima (15%) para ambos adsorbentes (CaO y Na₂CO₃) y para la muestra de referencia.

Aun así, en ningún caso se aprecia consumo de H₂ por encima de los 350 °C, temperatura a la cual se reducen las muestras antes de reacción. Por lo tanto, en base a los resultados de los experimentos H₂-TPR se puede confirmar que durante el pretratamiento con hidrógeno se reduce por completo el rutenio. Los DFMs se encuentran en las fases deseadas, descomponiéndose por completo los nitratos residuales durante el pretratamiento.

4.4. REACCIÓN SUPERFICIAL DE CO₂ PREADSORBIDO CON H₂ A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR)

Se realizan ensayos de reacción superficial a temperatura programada (TPSR) para estudiar con más profundidad el proceso de descomposición e hidrogenación de CO₂ a CH₄. Para ello, la muestra se satura con CO₂, y a continuación, se hace pasar una corriente con H₂ mientras la temperatura se aumenta con una rampa de 10 °C min⁻¹ hasta 600 °C. Durante el experimento, los gases de salida del reactor se miden de forma continua mediante un analizador FTIR.

La Figura 4.9 muestra la evolución de la producción de CH₄ con la temperatura para los DFMs basados en CaO y Na₂CO₃. Los DFMs que contienen CaO como adsorbente (Figura 4.9a) presentan dos regiones de temperatura diferentes para la descomposición e hidrogenación de los carbonatos. La producción de CH₄ a baja temperatura se atribuye a la metanación del CO₂ adsorbido en centros de almacenamiento básicos débiles, mientras que la producción a alta temperatura se atribuye a la hidrogenación del CO₂ adsorbido en centros básicos fuertes que forman carbonatos muy estables. Estos resultados están en consonancia con los obtenidos en los experimentos CO₂-TPD mostrados en la Figura 4.4 y en la Figura 4.5. Por otro lado, los DFMs que contienen Na₂CO₃ como adsorbente (Figura 4.9b) presentan una única región de temperatura para la descomposición de carbonatos y la producción de CH₄.

La cantidad de CH_4 producida, aumenta claramente con la carga de adsorbente, tanto para el CaO , como para el Na_2CO_3 . La utilización del adsorbente se evalúa como la relación CH_4/Y ($\text{Y}=\text{CaO}$ o Na_2CO_3). En este contexto, si todo el adsorbente estuviera disponible para adsorber CO_2 y a continuación hidrogenarlo, la utilización sería 1. La utilización del adsorbente se reduce ligeramente mientras se aumenta la carga para el CaO , resultando en 0,33, 0,32 y 0,26 para las cargas de 5, 10 y 15% respectivamente. Por el

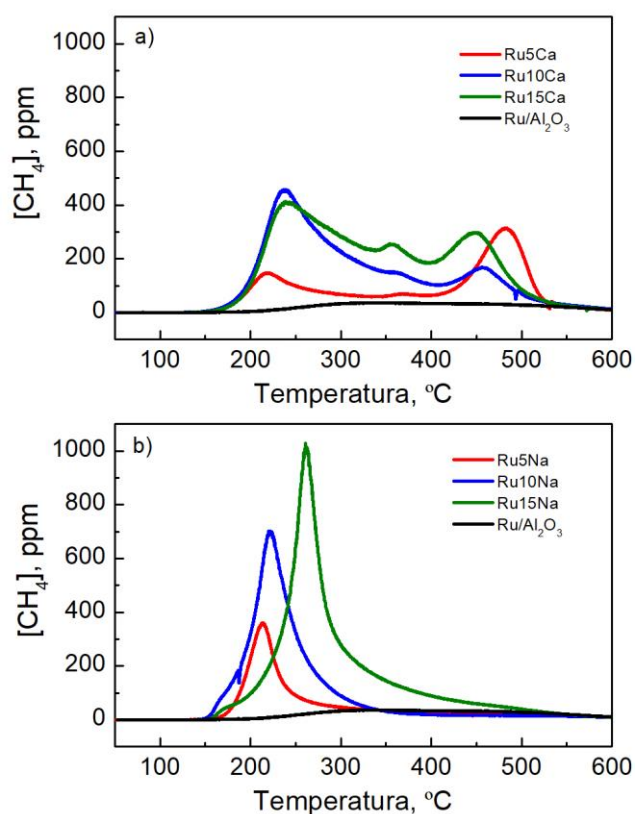


Figura 4.9. Evolución de la producción de CH_4 durante los experimentos de reacción superficial a temperatura programada para los DFMs Ru-CaO/Al₂O₃ y Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃ y la muestra Ru/Al₂O₃ de referencia.

contrario, la carga más alta de Na₂CO₃, es decir el 15%, presenta la relación máxima (0,41), en comparación con la carga de 10% (0,38) y de 5% (0,29). Nótese que para los DFMs basados en CaO, según se incrementa la carga de adsorbente se obtienen partículas de rutenio más grandes. Sin embargo, para los basados en Na₂CO₃ se obtienen partículas más pequeñas. Por lo tanto, el estrecho contacto entre el componente de almacenamiento y el metal noble se considera un factor clave para descomponer y reducir eficientemente los compuestos adsorbidos, como se observa en la tecnología de almacenamiento y reducción de NO_x con catalizadores de Pt-BaO/Al₂O₃ [131, 132].

4.5. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE DFMs Ru-CaO/Al₂O₃ Y Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃ EN CICLOS SUCESIVOS DE ADSORCIÓN DE CO₂ E HIDROGENACIÓN A CH₄

En las secciones anteriores se ha mostrado una amplia caracterización de los DFMs basados en un 4% de rutenio como fase metálica y en cargas crecientes de CaO o Na₂CO₃ como fases adsorbentes. En esta sección, se presenta el efecto de la temperatura y de la carga de adsorbente en la actividad catalítica para la adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ en ciclos sucesivos. Los resultados de actividad se relacionarán con las propiedades físico químicas detalladas en las secciones anteriores.

Se realizan ciclos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ con todas las muestras preparadas en el rango de temperatura de 280-400 °C. En la etapa de almacenamiento, la concentración de CO₂ a la entrada del reactor, a diferencia del Capítulo 3, se establece en un 10% para ajustarse al contenido típico de CO₂ presente en un gas efluente de una instalación de combustión. La Figura 4.10 muestra la evolución de la concentración de CO₂, H₂O, CH₄ y CO durante un ciclo de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ a 370 °C con los DFMs basados en CaO (columna izquierda) y los basados en Na₂CO₃ (columna derecha). La evolución temporal de los reactivos y productos es cualitativamente similar a

las del Capítulo 3 y el mecanismo propuesto es completamente válido para su descripción. El incremento de la carga de adsorbente modifica la evolución de la concentración de los reactivos y productos. De forma general, el incremento de la carga de adsorbente, retrasa ligeramente la ruptura de CO_2 (Figura 4.10a y Figura 4.10e) e incrementa las cantidades producidas de CH_4 (Figura 4.10b y Figura 4.10f), H_2O (Figura 4.10c y Figura 4.10g) y CO (Figura 4.10d y Figura 4.10h).

Para realizar un análisis cuantitativo y estudiar el efecto de la carga de adsorbente, a partir de la evolución temporal de reactivos y productos mostrada en la Figura 4.10, se determina la cantidad de CO_2 almacenado y las producciones de CH_4 y CO . De la misma manera, para estudiar el efecto de la temperatura de operación se determinan los parámetros catalíticos a partir de

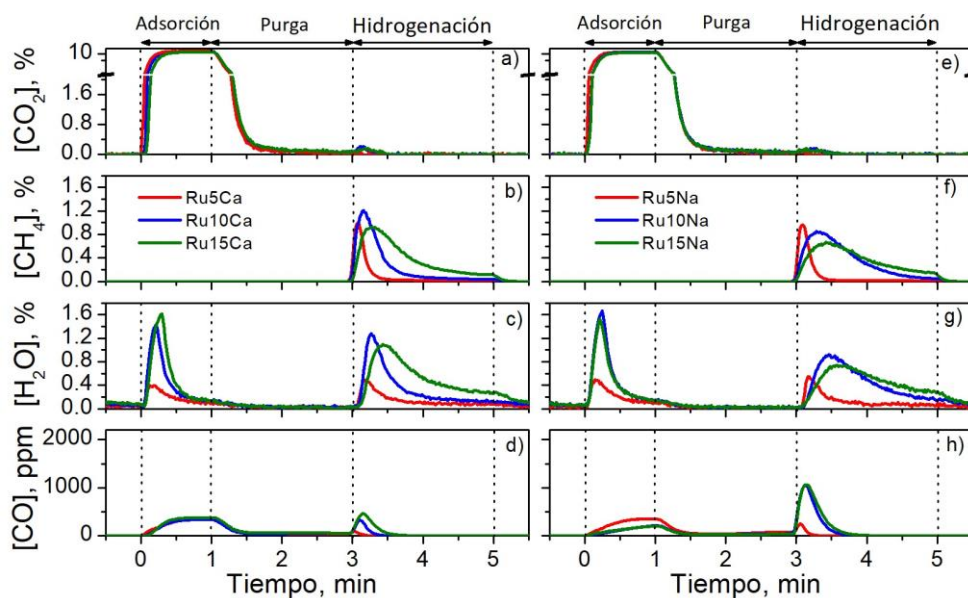


Figura 4.10. Evolución de la concentración de CO_2 , H_2O , CH_4 y CO durante un ciclo de adsorción e hidrogenación de CO_2 a 370°C con los DFMs basados en CaO (a-d) y los basados en Na_2CO_3 (e-h).

las evoluciones tomadas en el resto de temperaturas estudiadas (280-400 °C). El procedimiento de cálculo de los parámetros catalíticos, se detalla en el apartado 2.4 del Capítulo materiales, métodos y equipos.

La Figura 4.11 muestra la evolución del almacenamiento de CO₂ y las producciones de CH₄ y CO con la temperatura de operación para los DFMs basados en CaO y Na₂CO₃ con diferentes cargas de adsorbente. Como tendencia general, la cantidad de CH₄ producida durante la etapa de hidrogenación (Figura 4.11b) es muy cercana a la cantidad de CO₂ almacenada durante la etapa de adsorción (Figura 4.11a). Si se le suma la pequeña cantidad de CO producida (Figura 4.11c) el balance de carbono para todos los experimentos se cierra dentro de ± 5%.

Para los DFMs con bajo contenido de adsorbente (Ru5Ca y Ru5Na) el almacenamiento de CO₂ y la producción de CH₄ se encuentran favorecidos a baja temperatura. Un aumento de la temperatura disminuye progresivamente la capacidad de captura de CO₂ y metanación del catalizador. Estos resultados se pueden explicar atendiendo a la basicidad de las muestras. De hecho, los experimentos de CO₂-TPD han revelado que la basicidad débil es la principal contribución a la basicidad total y que la basicidad fuerte es casi insignificante en el caso de muestras con una carga de adsorbente baja (Figura 4.4). Por tanto, la capacidad de adsorción de CO₂ es mayor a baja temperatura porque la basicidad débil participa en el almacenamiento de CO₂. Por el contrario, la capacidad de adsorción de CO₂ es menor a temperaturas más altas porque los centros de almacenamiento débiles no tienen suficiente fuerza para capturar CO₂ y no existen centros de almacenamiento fuertes. El almacenamiento máximo de CO₂ y la producción de CH₄ es ligeramente mayor para los DFMs que contienen Na₂CO₃ (Figura 4.11d) en todo el rango de temperatura estudiado.

El aumento de la carga de adsorbente al 10% y al 15% da como resultado una clara promoción del almacenamiento de CO₂ (Figura 4.11a y Figura 4.11d) y la producción de CH₄ (Figura 4.11b y Figura 4.11e). Sin embargo, se observan algunas diferencias entre los distintos tipos de adsorbentes. En el caso del CaO,

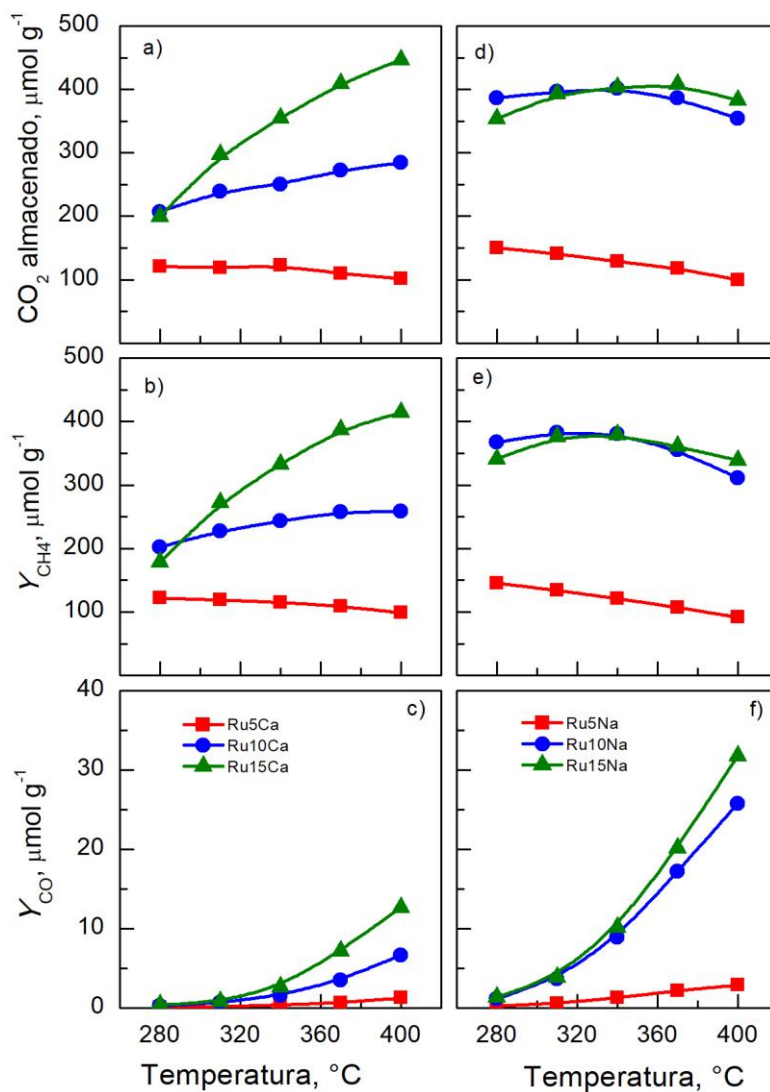


Figura 4.11. Evolución del almacenamiento de CO₂ y las producciones de CH₄ y CO con temperatura para los DFMs Ru-CaO/Al₂O₃ (a, b, c, respectivamente) y Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃ (d, e, f, respectivamente) con diferentes contenidos de adsorbente.

el almacenamiento de CO₂ y la producción de CH₄ aumentan claramente con la temperatura, contrario a lo observado para la muestra con bajo contenido de adsorbente. De hecho, el almacenamiento de CO₂ y la producción de CH₄ son máximos a la mayor temperatura de estudio (400 °C). Téngase en cuenta que el aumento de la carga de adsorbente al 10 o al 15% promueve progresivamente la formación de centros básicos fuertes, tal y como se ha observado en los experimentos CO₂-TPD (Figura 4.4). Así, la adsorción de CO₂ puede continuar a altas temperaturas en centros básicos fuertes que dan como resultado la formación de carbonatos estables. De hecho, los experimentos de TPSR revelaron que la formación de CH₄ se prolongaba hasta los 500 °C, es decir, se necesitaba una temperatura alta para descomponer completamente los carbonatos. Por tanto, el aumento de la temperatura de reacción facilita progresivamente una regeneración más profunda del DFM y, en consecuencia, aumenta la disponibilidad de centros de almacenamiento para capturar CO₂ en el período de adsorción posterior. Por lo tanto, una basicidad fuerte junto con temperaturas altas de operación para favorecer la regeneración de los centros activos maximiza la capacidad de adsorción de CO₂ y su conversión a CH₄. De acuerdo con la explicación anterior, la producción máxima de CH₄ de 259 μmol y 414 μmol se observa a la temperatura más alta (400 °C) para cargas de adsorbente de 10 y 15%, respectivamente. En resumen, la producción de CH₄ se favorece para altas cargas de adsorbente y temperaturas elevadas en el caso del CaO.

El efecto de la temperatura no es tan notable en la producción de CH₄ para DFMs que contienen 10% y 15% de Na₂CO₃ (Ru10Na y Ru15Na). Se ha observado mediante experimentos CO₂-TPD que los centros básicos fuertes no son tan abundantes y la fuerza de esos centros es menor en el caso del Na₂CO₃ con respecto al CaO (Figura 4.4 y Figura 4.5). Además, los experimentos TPSR revelaron que la regeneración de los centros de almacenamiento puede obtenerse a una temperatura mucho más baja, con un pico de producción de CH₄ situado en torno a los 300 °C (Figura 4.9). Así, la descomposición de los carbonatos no es un factor limitante y se observa una alta capacidad de

adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ incluso a baja temperatura, al contrario que los catalizadores que contienen CaO como adsorbente. La producción máxima de CH₄ se observa a temperatura intermedia (340 °C), lo que podría atribuirse a una regeneración ligeramente más profunda de los centros de almacenamiento. Entonces, un aumento adicional de la temperatura penaliza la producción de CH₄ porque se reduce el número de centros de almacenamiento básicos con suficiente fuerza para participar en la adsorción de CO₂. La mayor dispersión de Ru para las muestras que contienen Na₂CO₃ también tiene un efecto positivo en la producción de CH₄, especialmente a bajas temperaturas, con respecto a los DFMs que contienen CaO.

La formación de CO es siempre mucho menor con respecto al CH₄ independientemente de la temperatura de reacción y la naturaleza y carga del adsorbente. La formación de CO tiende a aumentar con la temperatura de reacción debido a la promoción de la RWGS ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) durante la etapa de hidrogenación de CO₂. Para todas las muestras, la selectividad a CH₄ es superior al 92% en todo el rango de temperatura estudiado. Más concretamente, a la temperatura óptima para la producción de CH₄ de la muestra Ru15Ca (400 °C), la selectividad a CH₄ es del 97,0%. Por otro lado, a la temperatura óptima para la producción de CH₄ de la muestra Ru10Na (340 °C), la selectividad a CH₄ es del 97,7%. Por lo tanto, se puede concluir que los DFMs son altamente selectivos a CH₄ y además, en las condiciones que se maximiza la producción de CH₄ (producto deseado), se promueve la selectividad.

Adicionalmente, se estudia la viabilidad de la muestra de Ru10Na durante la adsorción de CO₂ e hidrogenación CH₄ a largo plazo. La Figura 4.12 muestra 15 ciclos consecutivos de adsorción e hidrogenación a 400 °C para la muestra Ru10Na. Se obtiene una evolución de CO₂, CH₄ y H₂O repetitiva durante los 15 ciclos consecutivos. La producción de CH₄ se cuantifica con precisión mediante la integración de la concentración (Ec. 2.2), revelando que se mantiene constante entre los ciclos de adsorción de CO₂ e hidrogenación CH₄. Por último, se caracterizan las muestras después de los ensayos de actividad. Se

Tabla 4.3. Valores de dispersión metálica de rutenio estimados por quimisorción de H₂ para los DFMs basados en rutenio después de los ensayos de actividad.

Muestra	D _m , %	Muestra	D _m , %
Ru5Ca	13,0	Ru5Na	10,4
Ru10Ca	9,4	Ru10Na	19,4
Ru15Ca	9,2	Ru15Na	18,4

selecciona la dispersión metálica como parámetro de control de las propiedades fisicoquímicas. La Tabla 4.3 recoge los valores de dispersión de rutenio, estimados mediante quimisorción de H₂ después de los ensayos de

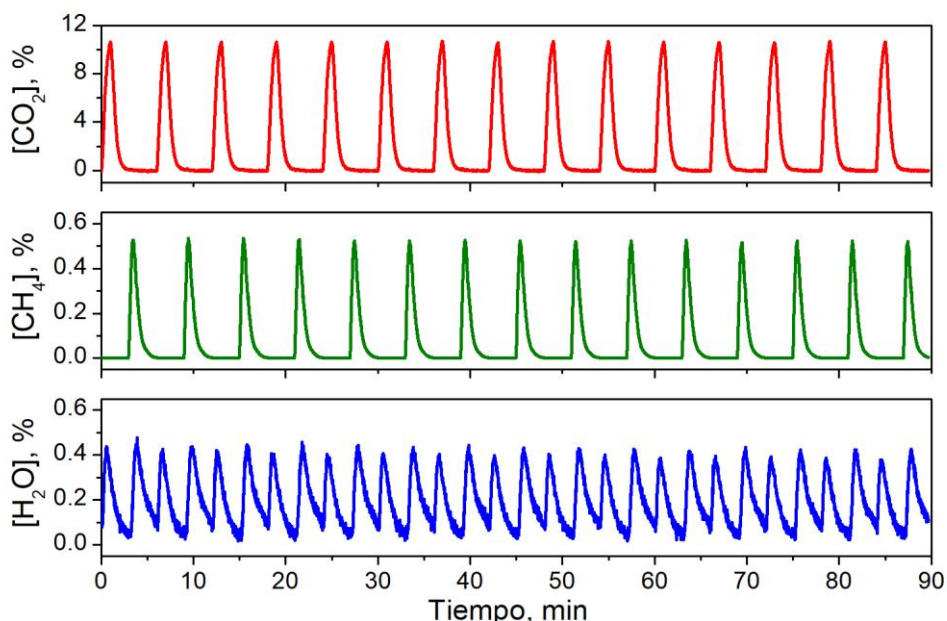


Figura 4.12. Evolución de la concentración de CO₂, CH₄ y H₂O durante 15 ciclos consecutivos de adsorción e hidrogenación a 400 °C para el DFM Ru10Na.

actividad. Se obtienen valores muy similares con respecto a los determinados para las muestras frescas (Tabla 4.2). Por lo tanto, se puede concluir que los DFMs basados en rutenio son altamente estables para la operación en ciclos sucesivos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄.

4.6. VISIÓN GLOBAL Y CONCLUSIONES

Se sintetizan materiales con función dual Ru-CaO/Al₂O₃ y Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃ con diferentes cargas de adsorbente, es decir, 5, 10 y 15%, para el almacenamiento de CO₂ e hidrogenación in situ a CH₄. A medida que aumenta el contenido de adsorbente, disminuye la superficie específica de los DFMs. Además, en el caso del CaO, dificulta la correcta dispersión del metal noble, por lo que se obtiene una menor dispersión de Ru para altos contenidos de adsorbente, comprobado por quimisorción de H₂ y microscopía TEM. Esta tendencia es contraria a la observada para los DFMs que contienen Na₂CO₃, ya que mayores contenidos tienen un efecto promotor y facilitan la dispersión de Ru.

La basicidad total de las muestras se promueve aumentando la carga de adsorbente. La basicidad débil es predominante para cargas de adsorbente bajas, mientras que la basicidad fuerte se convierte en principal para contenidos más altos. Además, la fortaleza de la basicidad fuerte aumenta con la carga de adsorbente debido a la formación de carbonatos altamente estables. Específicamente, la fortaleza de la basicidad fuerte es mayor para el CaO con respecto al Na₂CO₃. En consecuencia, se requieren temperaturas de reducción más altas durante los experimentos TPSR para promover la descomposición e hidrogenación del CO₂ adsorbido sobre CaO. De hecho, la formación de CH₄ se observa hasta 500 °C. Por otro lado, una temperatura de 300 °C es suficiente para promover la descomposición de carbonatos y la formación de CH₄ en el caso de catalizadores que contienen Na₂CO₃. Además, la dispersión de Ru también facilita la descomposición de carbonatos y la formación de CH₄.

La capacidad de almacenamiento de CO₂ y la producción de CH₄ se penalizan con el aumento de la temperatura de reacción para DFMs con baja carga de adsorbente, ya sea CaO o Na₂CO₃. Esos DFMs solo presentan basicidad débil, por lo tanto, la capacidad de almacenar CO₂ disminuye al aumentar la temperatura. Las cargas de adsorbente más altas promueven la adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄. Se observan algunas diferencias entre la adsorción de CO₂ y el rendimiento de hidrogenación para DFMs basados en CaO y Na₂CO₃. En el caso del CaO, la formación de carbonatos estables requiere temperaturas más altas para regenerar adecuadamente el DFM durante la etapa de hidrogenación. En consecuencia, la formación de CH₄ se promueve con la temperatura. Por otro lado, la estabilidad de los carbonatos es menor para el Na₂CO₃, promoviendo la formación de CH₄ a temperaturas intermedias. La producción máxima de CH₄ de 414 μmol g⁻¹ se obtiene con el DFM Ru15Ca a 400 °C, dada la mayor estabilidad de los carbonatos. Por otro lado, la mayor dispersión de Ru junto con una menor estabilidad de los carbonatos en el DFM Ru10Na, promueve la formación de CH₄ (383 μmol g⁻¹) a una temperatura notablemente más baja, 310 °C. Por tanto, se considera un DFM más adecuado para el almacenamiento de CO₂ y la hidrogenación in situ a CH₄.

Capítulo 5

EFECTO DE LA CARGA DE Ni EN DFMs Ni-CaO/Al₂O₃ Y Ni-Na₂CO₃/Al₂O₃

Chapter 5

EFFECT OF NICKEL LOADING ON DFMs Ni-CaO/Al₂O₃ AND Ni-Na₂CO₃/Al₂O₃

ABSTRACT

In this chapter, different formulations of nickel-based DFMs ($x\text{Ni-ADS/Al}_2\text{O}_3$) are analysed, in which the influence of the adsorbent nature ($\text{ADS}=15\% \text{ CaO}$ or $10\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$), the metallic loading ($x = 5, 10$ and 15%) and the impregnation sequence (sequential or coimpregnation) are studied. The reducibility of nickel species increases in the presence of the adsorbent and with increasing Ni loading. CH_4 formation also increases with Ni loading. Among the DFMs with CaO, the maximum formation of CH_4 ($142 \mu\text{mol g}^{-1}$) is obtained for the DFM 15NiCa at $520 \text{ }^\circ\text{C}$. On the other hand, among the DFMs based on Na_2CO_3 , the DFM 10NiNa presents the maximum production of CH_4 ($185 \mu\text{mol g}^{-1}$). It is noted that the DFM based on Na_2CO_3 operates at a lower temperature ($400 \text{ }^\circ\text{C}$) compared to the one based on CaO ($520 \text{ }^\circ\text{C}$). In addition, it contains a lower amount of nickel. Regarding the impregnation sequence, in the samples with Na_2CO_3 it does not present significant influence, while for the samples with CaO, the sequential impregnation results in a higher catalytic activity.

Subsequently, the nickel-based DFMs are compared with the ruthenium-based ones, and the analysis is extended for similar DFMs reported in the literature. Ruthenium-based DFMs have significantly higher CH_4 production than nickel-based ones. On the other hand, the DFMs of this Thesis present a CH_4 production per unit of time an order of magnitude higher than those of the bibliography. In addition, they also present a higher H_2 conversion.

Capítulo 5

EFECTO DE LA CARGA DE NÍQUEL EN DFMS Ni-CaO/Al₂O₃ Y Ni-Na₂CO₃/Al₂O₃

RESUMEN

En el presente capítulo se analizan diferentes formulaciones de DFMs basados en níquel ($x\text{Ni-yADS}/\text{Al}_2\text{O}_3$), en los cuales se estudia la influencia de la naturaleza adsorbente ($\text{ADS}=15\% \text{CaO}$ o $10\% \text{Na}_2\text{CO}_3$), la carga metálica ($x=5, 10$ y 15%) y la secuencia de impregnación utilizada (secuencial o coimpregnación). La reducibilidad de las especies de níquel aumenta en presencia del adsorbente y al aumentar la carga de Ni. La formación de CH_4 también aumenta con la carga de Ni. Entre los DFMs con CaO , se obtiene la formación máxima de CH_4 ($142 \mu\text{mol g}^{-1}$) para el DFM 15NiCa a 520°C . Por otro lado, entre los DFMs basados en Na_2CO_3 , el DFM 10NiNa presenta la máxima producción de CH_4 ($185 \mu\text{mol g}^{-1}$). Se destaca que el DFM basado en Na_2CO_3 opera a una temperatura más baja (400°C) en comparación con el basado en CaO (520°C). Además, contiene una menor cantidad de níquel. En cuanto a la secuencia de impregnación, en las muestras con Na_2CO_3 no presenta influencia significativa, mientras que para las muestras con CaO , la impregnación secuencial resulta en una mayor actividad catalítica.

Posteriormente, se comparan los DFMs basados en níquel de este capítulo con los del capítulo anterior basados en rutenio, asimismo, ambos se comparan con DFMs similares de la bibliografía. Los DFMs basados en rutenio presentan una producción de CH_4 notablemente superior a los basados en níquel. Por otro lado, los DFMs de esta Tesis presentan una producción de CH_4 por unidad de tiempo un orden de magnitud superior a los de la bibliografía, además, presentan también una mayor conversión de H_2 .

5. EFECTO DE LA CARGA DE NÍQUEL EN DFMs Ni-CaO/Al₂O₃ Y Ni-Na₂CO₃/Al₂O₃

El rutenio y el níquel son dos metales ampliamente utilizados en las publicaciones que estudian la hidrogenación de CO₂ a CH₄ [133]. El Ru es el metal más activo para la metanación, mientras que el Ni se utiliza por su buena relación entre la actividad y el coste. Nótese que el coste de rutenio por unidad de masa, es 725 veces superior al del níquel (Bolsa de Londres 03/05/2021). En el Capítulo 4, se han estudiado DFMs basados en rutenio con óxido de calcio (CaO) y carbonato de sodio (Na₂CO₃) como adsorbentes, en los que se ha variado el contenido de adsorbente. Se han obtenido DFMs activos y selectivos, y se ha concluido que las cargas óptimas de adsorbente son 15% para el CaO y 10% para el Na₂CO₃.

En este Capítulo, partiendo de las cargas óptimas de adsorbente determinadas en el Capítulo anterior, se analiza la viabilidad de DFMs basados en níquel. Dada la menor actividad intrínseca de este metal [23], se van a preparar una serie de materiales con cargas de níquel del 5, 10 y 15% — superiores a las cargas de rutenio— para analizar sus propiedades y prestaciones como materiales DFM. La nomenclatura utilizada es 5NiCa, 10NiCa y 15NiCa para los DFMs con cargas crecientes de Ni y CaO como material adsorbente. En el caso de los DFMs basados en Na₂CO₃, la nomenclatura utilizada es 5NiNa, 10NiNa y 15NiNa. Además, para identificar los cambios producidos en las propiedades fisicoquímicas por la incorporación específica del adsorbente, se preparan tres muestras de referencia Ni/Al₂O₃. Las muestras de referencia (sin adsorbente) tienen los mismos contenidos de Ni que los DFMs, es decir, 5, 10 y 15%, y su nomenclatura es 5Ni, 10Ni y 15Ni, respectivamente. Por otro lado, para identificar la secuencia de incorporación más adecuada de las fases activas se preparan materiales con dos secuencias de impregnación: una impregnación secuencial con incorporación del adsorbente en primer lugar y, a continuación, el níquel; y coimpregnación del adsorbente y

del metal de forma simultánea. Se prepara una única muestra por cada adsorbente, con composición 10% Ni 15% CaO/Al₂O₃ y 10%Ni 10% Na₂CO₃/Al₂O₃ y se denotan como 10NiCa* y 10NiNa*.

En el presente Capítulo, por consiguiente, se presenta una extensa caracterización de los materiales con función dual basados en níquel en los que se varía la carga metálica o la secuencia de impregnación. Se analiza la actividad en ciclos sucesivos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄, y las diferencias en la actividad se correlacionan con las variaciones en las propiedades fisicoquímicas. Por último, la actividad de los DFMs basados en níquel se compara con respecto a los que utilizan rutenio como fase activa.

5.1. PROPIEDADES TEXTURALES E IDENTIFICACIÓN DE FASES

Los valores de superficie específica (S_{BET}) para la γ -Al₂O₃, las muestras Ni/Al₂O₃ de referencia y los DFMs se recogen en la Tabla 5.1. La γ -Al₂O₃ estabilizada a 600 °C presenta una superficie de 197,1 m² g⁻¹ y la incorporación de cargas crecientes de níquel de 5, 10 y 15%, reduce la superficie a 178,9, 166,4 y 156,5 m² g⁻¹, respectivamente. La Figura 5.1 muestra la superficie BET de las muestras Ni/Al₂O₃ de referencia dividida entre la contribución específica de la γ -Al₂O₃ a dicha superficie. La contribución de la alúmina se determina

Tabla 5.1. Superficie BET de los DFMs basados en níquel y las muestras de referencia.

Muestra	S_{BET} , m ² g ⁻¹	Muestra	S_{BET} , m ² g ⁻¹	Muestra	S_{BET} , m ² g ⁻¹
γ -Al ₂ O ₃	197,1	5NiCa	132,6	5NiNa	153,2
5Ni	178,9	10NiCa	107,9	10NiNa	128,5
10Ni	166,4	10NiCa*	93,5	10NiNa*	135,2
15Ni	156,5	15NiCa	97,8	15NiNa	110,4

multiplicando la fracción unitaria en peso de la γ -Al₂O₃ por la superficie BET de esta (197,1 m² g⁻¹, Tabla 5.1). Si la disminución de la S_{BET} fuera causada exclusivamente por la reducción de la proporción de alúmina con respecto al níquel (cuya superficie específica es despreciable), se obtendría un cociente de uno para todas las cargas de níquel. Sin embargo, la incorporación de un 5% de níquel (5Ni) obtiene un cociente de 0,87, indicando que la disminución de la superficie específica no solo está relacionada con la disminución de la proporción de alúmina. La contribución de la alúmina a la superficie de la muestra 5Ni sería de 187,2 m² g⁻¹ atendiendo a su composición (95% Al₂O₃ en peso). Sin embargo, la superficie de la muestra es inferior, en concreto 178,9 m² g⁻¹ (Tabla 5.1). Esto pone de manifiesto que existe un efecto adicional que hace disminuir la superficie específica de la muestra, que se achaca al taponamiento de los poros de la alúmina por parte del níquel. La adición de cargas de níquel más altas da lugar a un cociente similar, obteniéndose valores de 0,85 tanto para el 10 y 15% de Ni (10Ni y 15Ni). Por lo tanto, el taponamiento de poros no se ve intensificado por el aumento de la carga de níquel.

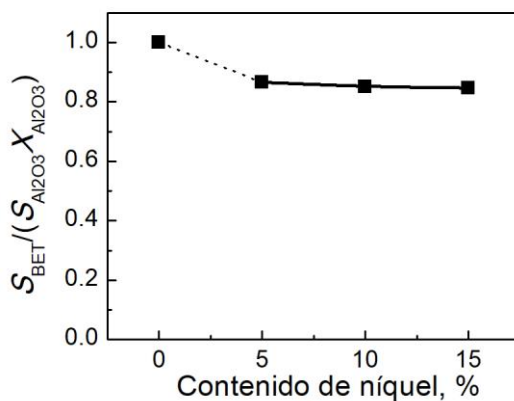


Figura 5.1. Evolución del cociente entra la superficie BET dividida entre la contribución específica de la γ -Al₂O₃ para las muestras Ni/Al₂O₃ de referencia con cargas crecientes de níquel.

Los valores de superficie BET de los DFMs que contienen diferente carga de níquel y diferente tipo de adsorbente, es decir, CaO o Na₂CO₃, varían de 93,5 a 153,2 m² g⁻¹ (Tabla 5.1). Siguiendo la tendencia ya observada para las muestras de referencia, cuanto mayor es la carga de níquel menor es la S_{BET}. Para una carga de níquel dada los DFMs con Na₂CO₃ presentan mayor superficie BET que los basados en CaO, debido a que la carga de adsorbente es menor en el caso de los DFMs basados en CaO (10%) con respecto a los de Na₂CO₃ (15%).

Con respecto a la secuencia utilizada para la incorporación del adsorbente y del níquel, de forma secuencial o coimpregnación, se observan tendencias opuestas para los DFMs que contienen CaO y Na₂CO₃. Por un lado, la coimpregnación para el DFM basado en sodio (10NiNa*) da como resultado una S_{BET} más alta con respecto a la impregnación secuencial (10NiNa). Por otro lado, la coimpregnación para el DFM que contiene CaO (10NiCa*) da como resultado una S_{BET} inferior con respecto a la impregnación secuencial (10NiCa).

La Figura 5.2 muestra los espectros de difracción de rayos X de los DFMs. En la Figura 5.2 no se incluyen los espectros de difracción de las muestras de referencia 5Ni, 10Ni y 15Ni ya que son idénticos a los observados para los DFMs. En todos los espectros se aprecia un fondo característico de la γ -Al₂O₃ y no se observan picos correspondientes a compuestos de calcio o sodio. Por otro lado, en todos los espectros XRD se detectan tres picos correspondientes a óxido de níquel (NiO) a 37,3, 43,3 y 62,9° 2 θ [134], cuya intensidad aumenta progresivamente a medida que lo hace el contenido metálico.

El tamaño de cristal del NiO se estima aplicando la ecuación de Scherrer al pico situado a 43,3° 2 θ (Figura 5.2), y los valores se recogen en la Tabla 5.2. No se puede estimar el tamaño del cristal de NiO para las muestras con 5% de Ni (5NiCa y 5 NiNa) porque el pico de NiO no está suficientemente definido. Como tendencia general, cuanto mayor es la carga de níquel, mayor es el tamaño de cristal. La declaración anterior es fácilmente observable para muestras que contienen CaO; el tamaño del cristal de la muestra 10NiCa es de 20,6 nm y aumenta hasta 38,0 nm para la muestra 15NiCa. Sin embargo, el aumento del

tamaño del cristal de NiO no es tan pronunciado en el caso de los DFMs que contienen Na₂CO₃, aumentando ligeramente de 18,3 nm a 19,2 nm para las muestras 10NiNa y 15NiNa, respectivamente. Téngase en cuenta que independientemente de la carga de níquel, el tamaño de cristal de NiO es mayor en el caso de los DFMs que contienen CaO con respecto a los que contienen Na₂CO₃. Este fenómeno se observa especialmente para cargas altas de níquel (38,0 nm para 15NiCa vs 19,2 nm para 15NiNa, Tabla 5.2). En cuanto al orden de impregnación, en el caso del CaO, la muestra impregnada secuencialmente (10NiCa) presenta un tamaño de cristal de NiO mayor (20,6 nm) que la muestra preparada por coimpregnación (10NiCa*, 16,9 nm). Por otro lado, en el caso de muestras que contienen Na₂CO₃, el tamaño del cristal de NiO no se ve influenciado por la secuencia de incorporación de las fases activas.

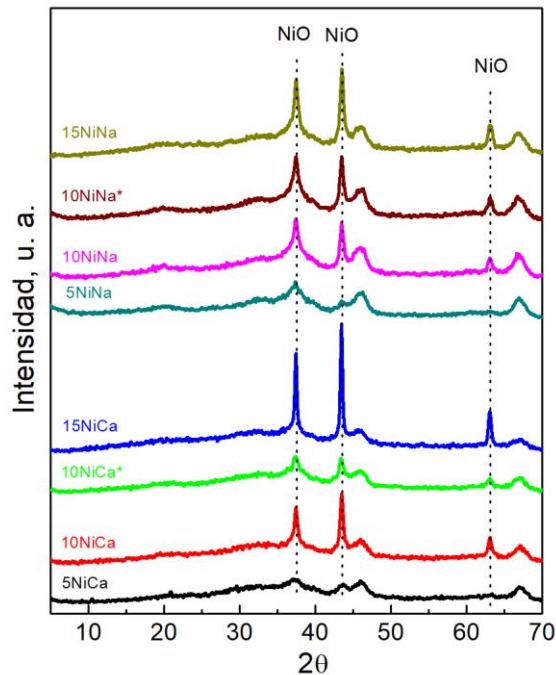


Figura 5.2. Espectros de difracción de los DFMs basados en níquel.

Tabla 5.2. Propiedades fisicoquímicas de los DFMs basados en níquel y las muestras de referencia.

Muestra	Cont. Ni, %	d_c (XRD), nm	d_c (TEM), nm	D_m , %
Al ₂ O ₃	-	-	-	-
5Ni	4,4	-	-	4,0
10Ni	9,5	15,4	-	6,8
15Ni	14,1	16,4	-	5,1
5NiCa	5,4	-	6,8	5,0
10NiCa	11,8	20,6	10,2	2,2
10NiCa*	10,0	16,9	10,4	2,3
15NiCa	16,7	38,0	17,8	1,7
5NiNa	5,7	-	8,7	3,7
10NiNa	11,9	18,3	9,8	2,9
10NiNa*	11,3	18,2	11,1	2,4
15NiNa	16,8	19,2	11,8	3,0

5.2. CONTENIDO Y DISPERSIÓN DE NÍQUEL

La carga real de Ni de las muestras preparadas se incluye en la Tabla 5.2, observándose que los valores reales se encuentran cerca de los valores nominales en todos los casos. La Tabla 5.2 recoge también los valores de dispersión de níquel, estimados mediante quimisorción de H₂. Entre los materiales de referencia (sin adsorbente) 5Ni, 10Ni y 15Ni, la muestra con 10% de Ni presenta el valor de dispersión más alto (6,8%). La muestra 5Ni, presenta una menor dispersión (4,0%) probablemente debido a una mayor interacción entre el níquel y la alúmina [135] (como se verá más adelante mediante H₂-TPR), lo que evita la reducción del níquel y, por tanto, disminuye la cantidad de H₂ quimisorbido. La muestra 15Ni también presenta una menor dispersión

(5,1%) debido a la mayor carga de Ni que favorece la aglomeración de la fase metálica. Los valores de dispersión para los DFMs se encuentran entre 1,7 y 5,0%. Para los DFMs basados en CaO, el incremento de la carga de níquel conlleva una reducción notable de la dispersión, mientras que la disminución de la dispersión con el aumento de la carga de níquel no es tan pronunciada para los DFMs basados en Na₂CO₃.

La dispersión de los DFMs también se determina por TEM, obteniéndose una buena correlación con respecto a los resultados obtenidos por quimisorción de H₂ y XRD. La Figura 5.3 muestra las imágenes TEM de los DFMs preparados, donde las áreas más oscuras con forma circular corresponden al níquel [136], aspecto verificado por EDX. Contando al menos 100 partículas, se estima un tamaño medio de partícula y se incluye en la Tabla 5.2. De forma general, cuanto mayor es la carga de níquel, se obtienen tamaños de partícula más grandes. De acuerdo con los resultados de XRD, el aumento del tamaño de partícula de Ni con la carga de metal es más pronunciado para muestras que contienen CaO. El DFM 5NiCa presenta un tamaño de partícula estimado por TEM de 6,8 nm y el incremento de la carga de níquel al 15% (15NiCa) aumenta significativamente el tamaño a 17,8 nm. Sin embargo, para las muestras que contienen Na₂CO₃, solo se presenta un ligero aumento de 8,7 nm (5NiNa) a 11,8 nm (15NiNa).

Comparando los adsorbentes entre sí, en el caso de muestras con baja carga de níquel, se observan partículas de Ni más grandes para las muestras que contienen Na₂CO₃. Nótese que la dispersión de la muestra 5NiCa (5,0%) es mayor que la de la muestra 5NiNa (3,7%). De manera opuesta, se observan partículas más pequeñas para la muestra que contiene Na₂CO₃ y la carga más alta de Ni (15%). Por último, respecto a la metodología de preparación utilizada para la incorporación de las fases activas, es decir, impregnación secuencial o coimpregnación, no se observan cambios significativos en el tamaño de partícula de Ni.

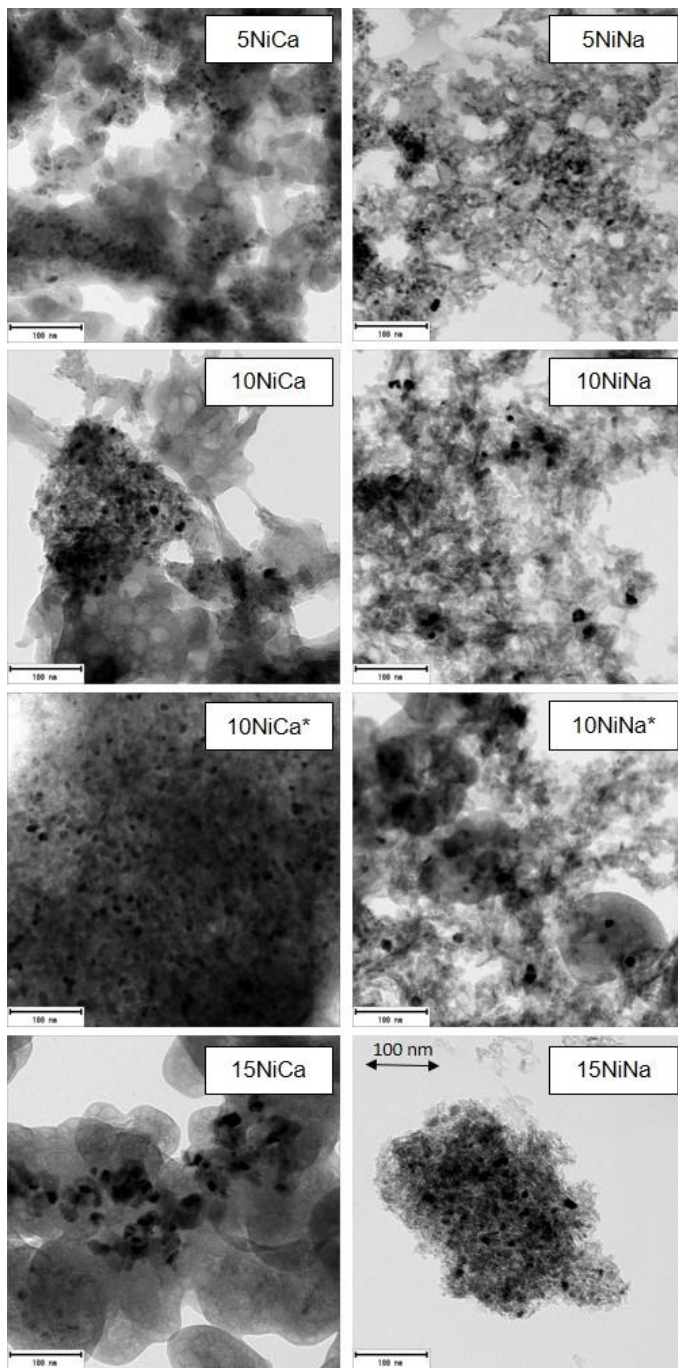


Figura 5.3. Imágenes TEM de los DFMs basados en níquel.

5.3. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS)

La Figura 5.4 muestra los espectros de fotoelectrones de rayos X de las regiones Ni 2p_{3/2} y Ni 2p_{1/2} para las muestras 5Ni y 15Ni de referencia, los DFMs con un 5 y 15% de níquel y los DFMs preparados por coimpregnación. Las muestras 5Ni y 15Ni presentan dos contribuciones en la región Ni 2p_{3/2} correspondientes al pico principal (alrededor de 856 eV) y su satélite (alrededor de 862 eV). La presencia de una sola contribución para el pico principal indica que una única especie de níquel está presente en la muestra. La diferencia en la energía de enlace de la transición Ni 2p_{3/2} y el satélite es de 6,1 eV para ambas muestras de referencia. Además, la diferencia en la energía de enlace de las transiciones Ni 2p_{3/2} y Ni 2p_{1/2} resulta de 16,0 y 17,5 eV (inferior a 18,6 eV) para las muestras 5Ni y 15Ni, respectivamente. Todos estos resultados sugieren que el Ni se encuentra como aluminato de níquel (NiAl₂O₄) a nivel superficial [137, 138].

Los espectros de los DFMs presentan las mismas características que las muestras 5Ni y 15Ni, es decir, i) dos contribuciones en la región Ni 2p_{3/2}; ii) una diferencia entre la energía de enlace de la transición Ni 2p_{3/2} y el satélite de 6,0 ± 0,1 eV; y iii) una diferencia en la energía de enlace de las transiciones Ni 2p_{3/2} y Ni 2p_{1/2} de 16,0-17,9 eV. Por lo tanto, los DFMs también presentan NiAl₂O₄ a nivel superficial, a excepción de la muestra 15NiCa. A diferencia de los otros DFMs, el fotopico principal se divide en dos contribuciones para el DFM 15NiCa. En concreto, el espectro obtenido para esta muestra es similar a los reportados para el óxido de níquel no soportado [139, 140]. Adicionalmente, la muestra 15NiCa presenta una separación de 19,0 eV entre las transiciones Ni 2p_{3/2} y Ni 2p_{1/2}, lo que confirma la presencia NiO como principal especie de níquel a nivel superficial.

En presencia de un 15% de CaO, se sugiere que la superficie de la alúmina está mayoritariamente cubierta por el adsorbente. En esa situación, solo hay superficie disponible para incorporar un 5% de Ni, que tras la calcinación da

lugar a una fuerte interacción con la alúmina conduciendo a especies de tipo aluminato de níquel. Sin embargo, cuando se agregan cargas de níquel más altas, no hay suficiente superficie de alúmina disponible para acomodar el Ni sobre la alúmina, lo que lleva a la aglomeración de Ni y la formación de especies de NiO. Por otro lado, las muestras que contienen Na_2CO_3 como adsorbente siempre presentan especies de aluminato que interactúan fuertemente con la alúmina, probablemente debido a la menor carga de adsorbente (10% en peso), que deja libre una mayor superficie de alúmina para acomodar el níquel. Nótese que el 10% de Na_2CO_3 se corresponde a un 5,8% de Na_2O .

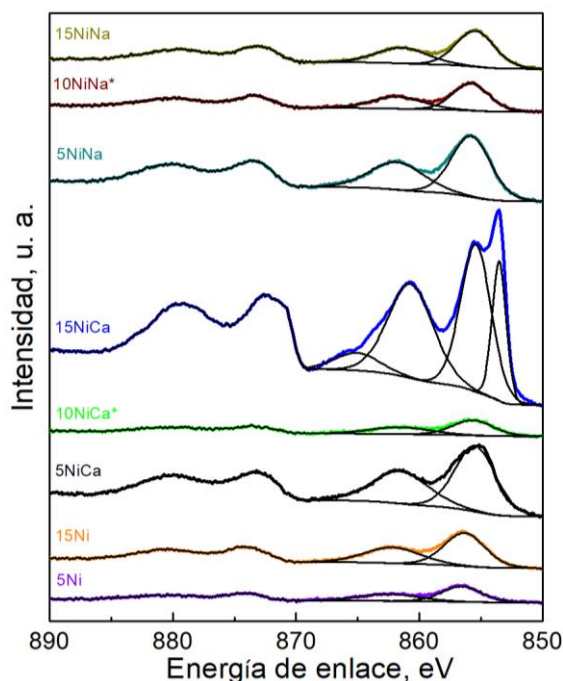


Figura 5.4. Espectros de fotoelectrones de rayos X de las regiones Ni 2p_{3/2} y Ni 2p_{1/2} de los DFMs basados en níquel y las muestras de referencia.

Por último, se comparan las posiciones de las bandas para las muestras de referencia y los DFMs (Figura 5.4). La posición de las bandas Ni 2p_{3/2} y Ni 2p_{1/2} cambian a energías de ligadura más bajas en presencia del adsorbente. Por ejemplo, la transición Ni 2p_{3/2} se observa a 856,6 eV para la muestra 5Ni sin adsorbente. En presencia del adsorbente, esta transición se observa a 855,5 y 855,8 eV para las muestras 5NiCa y 5NiNa, respectivamente. La disminución de la energía de enlace se debe a una menor interacción entre la alúmina y el níquel provocada por la presencia del adsorbente.

5.4. EXPERIMENTOS A TEMPERATURA PROGRAMADA CON CO₂ E H₂

La basicidad de las muestras preparadas se determina mediante experimentos de desorción de CO₂ a temperatura programada. En primer lugar, las muestras se saturan con CO₂, se purgan en atmósfera inerte y, por último, se aplica una rampa de temperatura controlada. Durante la rampa de temperatura se sigue la intensidad de la señal 44 con un espectrómetro de masas. En la sección 2.2.7.2 del Capítulo materiales, métodos y equipos se encuentra el procedimiento experimental explicado con mayor profundidad.

La Figura 5.5 recoge la evolución de la señal de CO₂ en función de la temperatura durante los experimentos CO₂-TPD para los DFMs basados en níquel, la alúmina y la muestra 10Ni de referencia. La alúmina solo presenta un pequeño pico de desorción centrado en 100 °C. La muestra de referencia 10Ni presenta un perfil de desorción similar, por lo que se deduce que la incorporación de níquel no induce cambios relevantes en la basicidad de las muestras. La desorción de CO₂ para la Al₂O₃ y para la muestra de referencia (10Ni) se asigna a la descomposición de bicarbonatos. Los bicarbonatos resultan de la interacción entre el CO₂ y los grupos hidroxilos superficiales de la alúmina [141].

La incorporación de un adsorbente, ya sea CaO o Na₂CO₃, aumenta noblemente la cantidad de CO₂ desorbida (Figura 5.5). En este punto,

dependiendo de la temperatura de desorción se distinguen centros básicos débiles, medios y fuertes [141]. Los centros básicos débiles son inestables y se descomponen fácilmente por debajo de 250 °C. Los centros básicos con resistencia media se descomponen entre 250 y 700 °C y los centros básicos fuertes son altamente estables y no se descomponen hasta los 700 °C. Como tendencia general, las muestras que incluyen CaO presentan centros básicos débiles, medios y fuertes. Por otro lado, las muestras que incluyen Na₂CO₃ presentan solo centros de fuerza débil y media.

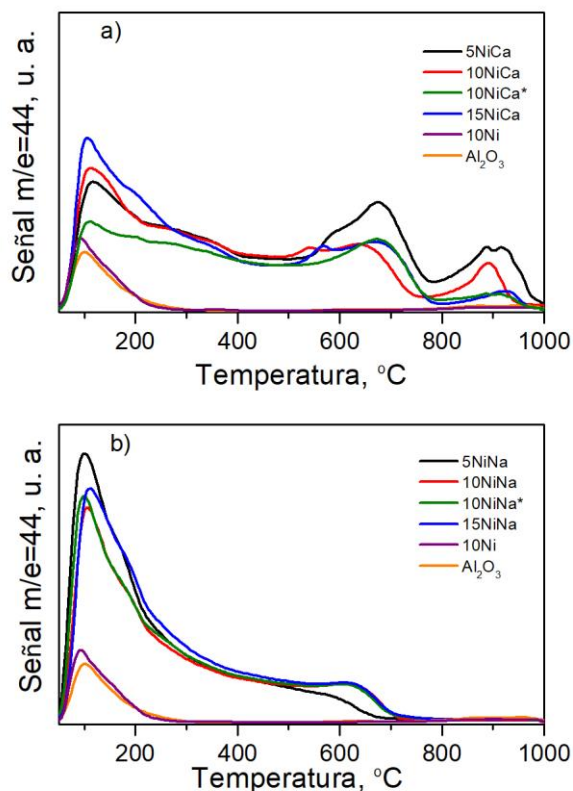


Figura 5.5. Evolución de la desorción de CO₂ a temperatura programada para los DFMs basados en níquel (a-CaO y b-Na₂CO₃), la alúmina y la muestra 10Ni de referencia.

El incremento de la carga de níquel en los DFMs que contienen CaO modifica notablemente la evolución de la desorción de CO₂, mientras que la influencia de la carga de Ni en la basicidad de las muestras que contienen Na₂CO₃ no es tan notable. Como se puede observar en la Figura 5.5, la evolución de la desorción de CO₂ para los DFMs con Na₂CO₃ es casi idéntica independientemente de la carga de níquel. De hecho, la basicidad débil, media y fuerte y, por consiguiente, la basicidad total, resultan muy similares para muestras con diferente carga de Ni. Por otro lado, para una mejor interpretación de la influencia de la carga de níquel en los DFMs con CaO, se cuantifica la cantidad de CO₂ desorbido. Para ello se integra la evolución de la desorción de CO₂ con el tiempo. La Figura 5.6 muestra la evolución de la basicidad débil, media y fuerte, así como la basicidad total con respecto a la carga de níquel para los DFMs basados en CaO. La basicidad débil aumenta progresivamente con la carga de Ni, mientras que la basicidad media y fuerte disminuye. De forma general, cuanto mayor es la carga de níquel, menor es la basicidad total. Así, se puede concluir que la incorporación de níquel promueve la descomposición de los carbonatos a temperaturas más bajas, promoviendo la basicidad débil a expensas de la basicidad media y fuerte. Además, la

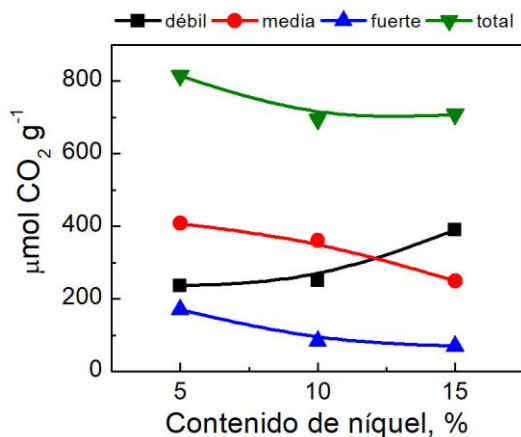


Figura 5.6. Evolución de la basicidad débil, media, fuerte y total en μmol de CO₂ g⁻¹ en función de la carga de níquel para los DFMs Ni-CaO/Al₂O₃.

basicidad total tiende a disminuir con la carga de Ni. La impregnación de cantidades crecientes de Ni sobre $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (atendiendo al protocolo de impregnación secuencial) podría cubrir y bloquear progresivamente la accesibilidad del CO_2 al adsorbente conduciendo a una reducción de la basicidad total de la superficie.

Las muestras preparadas por co-impregnación de Ni y el adsorbente presentan resultados diferentes nuevamente (Figura 5.5). En el caso del CaO , la muestra 10NiCa*, preparada por coimpregnación, presenta una basicidad total menor con respecto a su análoga preparada por impregnación secuencial (10NiCa). Por otro lado, en el caso del Na_2CO_3 la basicidad total para la muestra preparada por coimpregnación (10NiNa*) es similar con respecto a la preparada por impregnación secuencial (10NiNa).

Las diferentes especies de níquel reducibles se caracterizan por experimentos de reducción a temperatura programada con H_2 (H_2 -TPR). Las especies reducibles de Ni^{2+} se clasifican generalmente como: α -NiO, β -NiO y γ -NiO [142]. Las especies tipo α -NiO están relacionadas con especies de NiO libres y fácilmente reducibles. Las especies β -NiO se reducen a temperaturas intermedias y están relacionadas con las especies Ni^{2+} que no están completamente integradas en la estructura de la espinela del aluminato de níquel. Finalmente, la reducción de las especies γ -NiO se produce a temperaturas superiores, relacionadas con el Ni que se integra en la estructura del aluminato de níquel.

La Figura 5.7 muestra la evolución del consumo de H_2 con el aumento de la temperatura durante los experimentos H_2 -TPR para todas las muestras preparadas. La Figura 5.7a incluye el perfil de consumo de H_2 para las muestras 5Ni, 10Ni y 15Ni. El consumo de hidrógeno se puede deconvolucionar en tres contribuciones principales asignadas a las especies α -NiO, β -NiO y γ -NiO (líneas punteadas en la Figura 5.7a). La Tabla 5.3 muestra el consumo de hidrógeno total y deconvolucionado para las muestras de referencia. De forma general, a medida que aumenta la carga de níquel, aumenta el consumo total de

hidrógeno. Respecto a los consumos deconvolucionados, las especies de níquel γ -NiO son predominantes para la muestra 5Ni. Con el aumento progresivo de la carga de níquel, la cantidad de especies α -NiO y β -NiO tiende a volverse predominante. Así, se sugiere una progresiva aglomeración de la fase de Ni al aumentar la carga de éste. Incluso el pico de las especies β -NiO para la muestra 15Ni se desdobra en dos contribuciones. Algunos autores distinguen especies β_1 -NiO y β_2 -NiO, cuando el Ni o Al son más abundantes en la estructura de la espinela, respectivamente [143]. Por último, la Tabla 5.3 también recoge la relación H₂/Ni para las muestras de referencia. Para las tres muestras se obtiene un valor próximo a 1. Este hecho indica que el níquel se encuentra como Ni²⁺, ya sea como NiO, NiAl₂O₄ o una mezcla de ambos. Estas especies se reducen a níquel metálico según las siguientes reacciones: NiO+H₂↔Ni+H₂O y NiAl₂O₄+H₂↔Ni+Al₂O₃+H₂O, con estequiometría Ni/H₂=1.

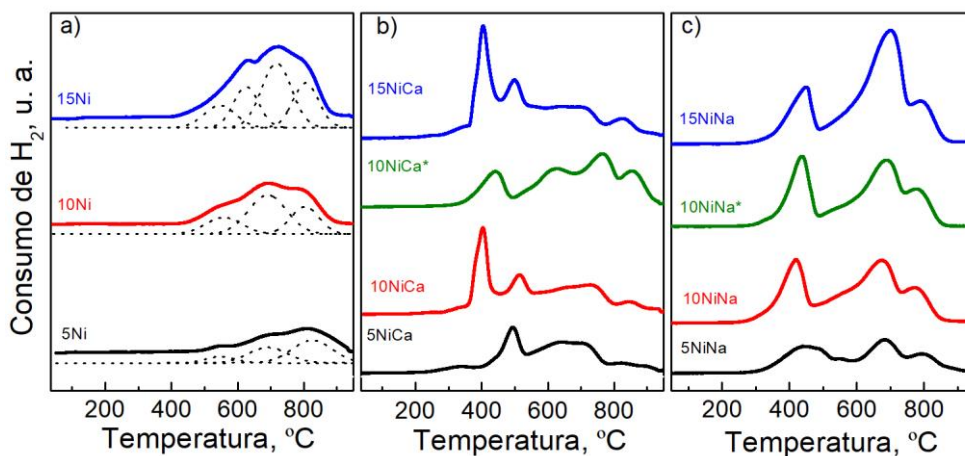


Figura 5.7. Evolución del consumo de H₂ a temperatura programada para las muestras de referencia (a) y los DFMs basados en níquel con CaO (b) y Na₂CO₃ (c) como adsorbentes.

Tabla 5.3. Consumos de hidrógeno deconvolucionados y relaciones H₂/Ni para las muestras de Ni/Al₂O₃ de referencia durante los H₂-TPRs.

Muestra	Total, ml g ⁻¹	α-NiO, ml g ⁻¹	β-NiO, ml g ⁻¹	γ-NiO, ml g ⁻¹	Relación
5Ni	20,1	2,1	7,2	10,7	1,22
10Ni	32,9	6,9	17,1	8,9	1,01
15Ni	56,8	8,3	12,1/22,9	13,6	1,16

La señal del experimento H₂-TPR se modifica significativamente después de la incorporación del adsorbente (Figura 5.7b y 5.7c). El hecho más significativo es que el consumo de hidrógeno se desplaza a temperaturas más bajas. En línea con los resultados de XPS, se sugiere que la presencia del adsorbente impide un contacto íntimo entre el níquel y la Al₂O₃, debilitando la interacción entre ambas fases y favoreciendo la formación de especies de NiO más fácilmente reducibles. Por otro lado, el consumo total de H₂ aumenta notablemente con respecto a las muestras sin adsorbente. El gas efluente del experimento H₂-TPR se analiza con un FT-IR y se observa la producción de CH₄, CO, NO y NH₃ del mismo modo que para los DFMs basados en rutenio del Capítulo 4. Así, el consumo de H₂ no solo se relaciona con la reducción del metal noble, sino también con la reducción de nitratos residuales y con la hidrogenación de carbonatos.

El perfil de consumo de H₂ para la muestra 5NiCa presenta un solo pico a baja temperatura alrededor de los 500 °C. Se atribuye a la formación conjunta de CH₄ y NH₃ junto con la reducción de α-NiO. De hecho, la reducción de níquel facilita la disociación del H₂ y el derrame a los carbonatos adyacentes, donde se consume H₂ para producir CH₄. El consumo de H₂ observado a temperaturas superiores a 600 °C está relacionado con la reducción de las especies β-NiO y γ-NiO. Por otro lado, se observan dos picos principales a baja temperatura centrados en 400 y 500 °C para los DFMs 10NiCa y 15NiCa. El primer pico se atribuye a la formación de CH₄, junto con la reducción de especies α-NiO a Ni

metálico. El segundo pico de consumo de H₂ centrado en 500 °C se atribuye a la formación de NH₃. El consumo de H₂ observado a temperaturas superiores a 600 °C nuevamente está relacionado con la reducción de las especies β-NiO y γ-NiO.

Las muestras que contienen Na₂CO₃ presentan un pico único de consumo de H₂ en la región de baja temperatura, ubicado entre 350 y 500 °C, el cual se atribuye a la formación conjunta de CH₄ y NH₃ junto con la reducción de especies α-NiO. La influencia de la carga de Ni en las propiedades redox de las muestras que contienen Na₂CO₃ no es tan notable con respecto a las que contienen CaO.

Con respecto a la metodología de incorporación de las fases activas, el consumo de H₂ a baja temperatura disminuye y el consumo de H₂ se desplaza a temperaturas más altas para la muestra 10NiCa* preparada por coimpregnación con respecto a la preparada por impregnación secuencial (10NiCa). La coimpregnación favorece un contacto más íntimo entre el níquel y la alúmina favoreciendo la formación de especies β-NiO y γ-NiO. La metodología de incorporación de fases activas no induce diferencias relevantes en las propiedades redox de las muestras 10NiNa y 10NiNa*. Se sugiere que la alúmina todavía presenta superficie disponible después de la incorporación de un 10% de Na₂CO₃ (5,8% Na₂O). En consecuencia, las interacciones Ni-Al son similares para el DFM impregnado secuencialmente y para el coimpregnado.

5.5. REACCIÓN SUPERFICIAL DE CO₂ PREADSORBIDO CON H₂ A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR)

La Figura 5.8 muestra la evolución de la formación de CH₄ con la temperatura durante los experimentos TPSR para los DFMs preparados. Estos experimentos se realizan reduciendo en primer lugar la muestra a 550 °C con un 5% de H₂/Ar. A continuación, la muestra se satura con un 25% CO₂/Ar a 50 °C, y finalmente se introduce una corriente de 5% H₂/Ar mientras se

aumenta la temperatura en rampa hasta 600 °C. La formación de CH₄ comienza a detectarse alrededor de los 200 °C, independientemente de la naturaleza del adsorbente (Figura 5.8). El hecho de que se observe la formación de CH₄ a la misma temperatura sugiere que la descomposición e hidrogenación de los carbonatos está gobernada por la fase de Ni y no por el tipo de carbonato, es decir, CaCO₃ o Na₂CO₃. Los DFMs que contienen CaO como adsorbente presentan dos regiones de temperatura diferentes para la descomposición de carbonatos y la producción de CH₄, mientras que los catalizadores que

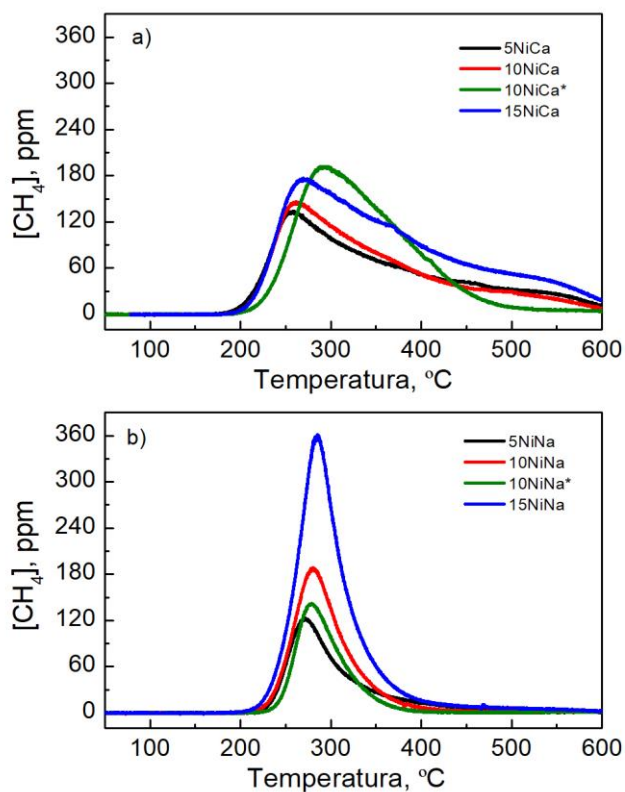


Figura 5.8. Evolución de la producción de CH₄ durante los experimentos de reacción superficial a temperatura programada para los DFMs basados en níquel (a-CaO y b-Na₂CO₃).

contienen Na₂CO₃ solamente presentan una única región. En los experimentos CO₂-TPD (Figura 5.5), los DFMs basados en Na₂CO₃ presentan carbonatos adsorbidos en centros básicos de fuerza débil y media. Por lo tanto, en la Figura 5.8 solo se observa CH₄ en un rango de temperatura estrecho (200-400 °C). Por otro lado, los DFMs basados en CaO presentan carbonatos muy estables con temperaturas de descomposición superiores a 800 °C en los experimentos CO₂-TPD (Figura 5.5). Estos carbonatos se pueden descomponer en un ambiente reductor a menores temperaturas. Aun así, la producción de CH₄ en los experimentos TPSR se prolonga hasta los 600 °C (Figura 5.8a), temperatura muy superior a la observada con DFMs basados en Na₂CO₃, en consonancia con la mayor fortaleza de los centros básicos (Figura 5.8b).

La señal de formación de CH₄ se integra para calcular la formación total de metano durante el experimento TPSR. La Tabla 5.4 recoge las cantidades de CH₄ por gramo producidas para los DFMs basados en níquel. Como tendencia general, cuanto mayor es la carga de Ni, mayor es la producción de CH₄. A medida que aumenta la carga de Ni, aumenta el contacto entre los centros de almacenamiento (carbonatos) y los centros de reducción (Ni), lo que facilita las reacciones de descomposición e hidrogenación.

La cantidad de CO₂ adsorbida por DFMs que contienen Ca o Na no difiere en gran medida. Nótese que en los experimentos CO₂-TPD (Figura 5.5) la

Tabla 5.4. Cantidad de CH₄ producida durante los experimentos TPSR para los DFMs basados en níquel.

Muestra	CH ₄ , μmol g ⁻¹	Muestra	CH ₄ , μmol g ⁻¹
5NiCa	223	5NiNa	93
10NiCa	225	10NiNa	125
10NiCa*	261	10NiNa*	84
15NiCa	361	15NiNa	234

basicidad total (área bajo la curva) es similar para los DFMs basados en CaO y Na₂CO₃. Sin embargo, la cantidad de CH₄ producida durante los experimentos TPSR (Tabla 5.4) es significativamente mayor en el caso de DFMs basados en CaO. Este resultado se puede explicar por la mayor estabilidad de los carbonatos de calcio, cuya descomposición durante los experimentos TPSR se retrasa a temperaturas más altas, cuando el DFM ya es activo para la metanación de CO₂. Por otro lado, debido a la menor estabilidad de los carbonatos de sodio, durante los experimentos TPSR se libera una cantidad significativa de CO₂ por debajo de 200 °C, donde el DFM no es lo suficientemente activo como para promover la formación de CH₄. Téngase en cuenta nuevamente, que en los experimentos CO₂-TPD (Figura 5.5) la cantidad de CO₂ liberado por debajo de 200 °C es notablemente superior para los DFMs basados en Na₂CO₃.

5.6. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE DFMS Ni-CaO/Al₂O₃ Y Ni-Na₂CO₃/Al₂O₃ EN CICLOS SUCESIVOS DE ADSORCIÓN DE CO₂ E HIDROGENACIÓN A CH₄

En esta sección, se estudia la actividad catalítica de DFMs basados en CaO o Na₂CO₃ con cargas crecientes de níquel. Se realizan ciclos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ con todos los DFMs preparados en el rango de temperatura de 280-520 °C. A diferencia del Capítulo anterior, el rango de temperatura se amplía hasta 520 °C, dado que los DFMs se calcinan a una temperatura superior (550 °C) en comparación a los basados en rutenio (400 °C).

En la etapa de adsorción, la concentración de CO₂ a la entrada del reactor se establece en un 10% para ajustarse a la concentración de CO₂ que normalmente se observa en un gas efluente de un proceso de combustión. La concentración de H₂ también se fija en un 10%, y los tiempos de las etapas de adsorción e hidrogenación se fijan en 1 y 2 minutos, respectivamente. Se mide

la evolución temporal de reactivos y productos para analizar el comportamiento de los DFMs en la adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄.

La Figura 5.9 muestra la evolución de la concentración de CO₂, CH₄, H₂O y CO durante un ciclo de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ operando a 400 °C con los DFMs basados en níquel con CaO o Na₂CO₃ como adsorbentes. La evolución temporal de los reactivos y productos es cualitativamente similar a las mostradas en los Capítulos 3 y 4, y el mecanismo de reacción propuesto en el Capítulo 3 es completamente válido para su descripción. El incremento de la carga de níquel modifica las evoluciones de los reactivos y productos. De forma general, el aumento de la carga de níquel, incrementa las cantidades producidas de CH₄ (Figura 5.9b y Figura 5.9f), H₂O (Figura 5.9c y Figura 5.9g) y CO (Figura 5.9d y Figura 5.9h). La escala utilizada para el CO₂ y la rápida saturación de los

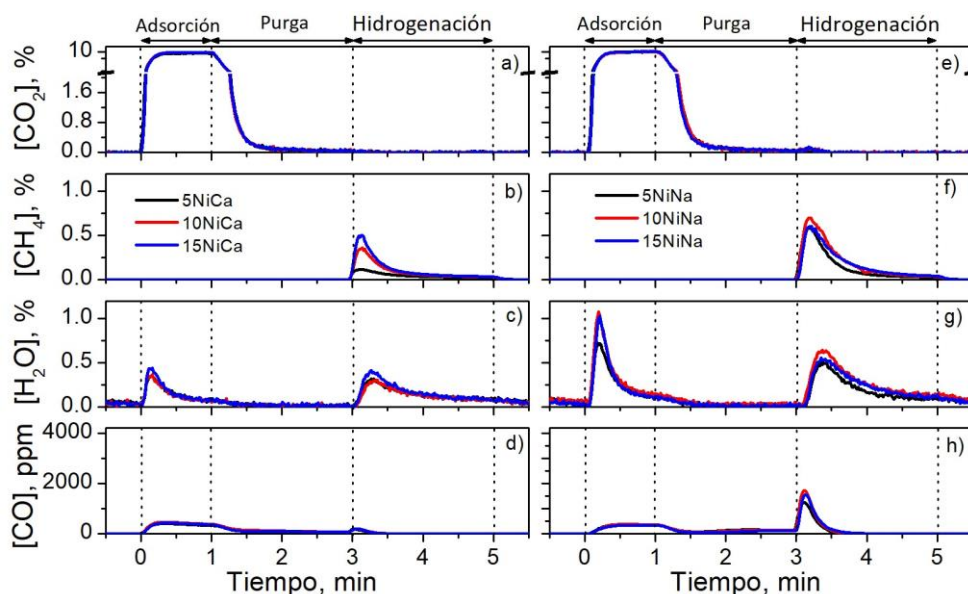


Figura 5.9. Evolución de la concentración de CO₂, H₂O, CH₄ y CO durante un ciclo de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ a 400 °C para los DFMs basados en CaO (a-d) y los basados en Na₂CO₃ (e-h).

DFMs impiden observar visualmente cambios en la evolución de la concentración de CO₂ a la salida del reactor (Figura 5.9a y Figura 5.9e).

Para realizar un análisis cuantitativo y estudiar el efecto de la carga de níquel, se determina la cantidad de CO₂ almacenada y las producciones de CH₄ y CO a partir de la evolución temporal de reactivos y productos mostrada en la Figura 5.9. A partir de experimentos análogos realizados a temperaturas situadas en el rango 280-520 °C se determina la evolución de la cantidad de CO₂ almacenado y las producciones de CH₄ y CO con la temperatura. De la misma manera, para ver el efecto de la secuencia de impregnación se realiza el mismo proceso con las muestras coimpregnadas (10NiCa* y 10NiNa*). El procedimiento de cálculo de los parámetros catalíticos, se ha detallado en el apartado 2.4 del Capítulo materiales, métodos y equipos.

La Figura 5.10 muestra la cantidad de CO₂ almacenada y las producciones por ciclo de CH₄ (Y_{CH_4}) y CO (Y_{CO}) con la temperatura de operación para los DFMs basados en níquel. Se observan diferentes tendencias en la evolución de la capacidad de almacenamiento de CO₂ con la temperatura dependiendo de la naturaleza del adsorbente (Figura 5.10a y Figura 5.10d). El almacenamiento de CO₂ aumenta continuamente con la temperatura para las muestras que contienen CaO. La capacidad máxima de almacenamiento de CO₂ se observa a la temperatura más alta de estudio, es decir, 520 °C (Figura 5.10a). Los carbonatos formados sobre CaO presentan una alta estabilidad, según se ha observado por CO₂-TPD (Figura 5.5), y se requieren altas temperaturas (hasta 600 °C) para la completa descomposición y regeneración de los centros de almacenamiento, según se demuestra por TPSR (Figura 5.8). Así, un aumento progresivo de la temperatura de operación favorece una regeneración más profunda de los centros de almacenamiento y promueve la capacidad de almacenamiento de CO₂ durante el período de adsorción posterior. Por otro lado, la capacidad de almacenamiento de CO₂ presenta un máximo alrededor de 400 °C para muestras que contienen Na₂CO₃. Temperaturas superiores a 400 °C no inducen ningún efecto beneficioso (Figura 5.10d), ya que la regeneración completa de

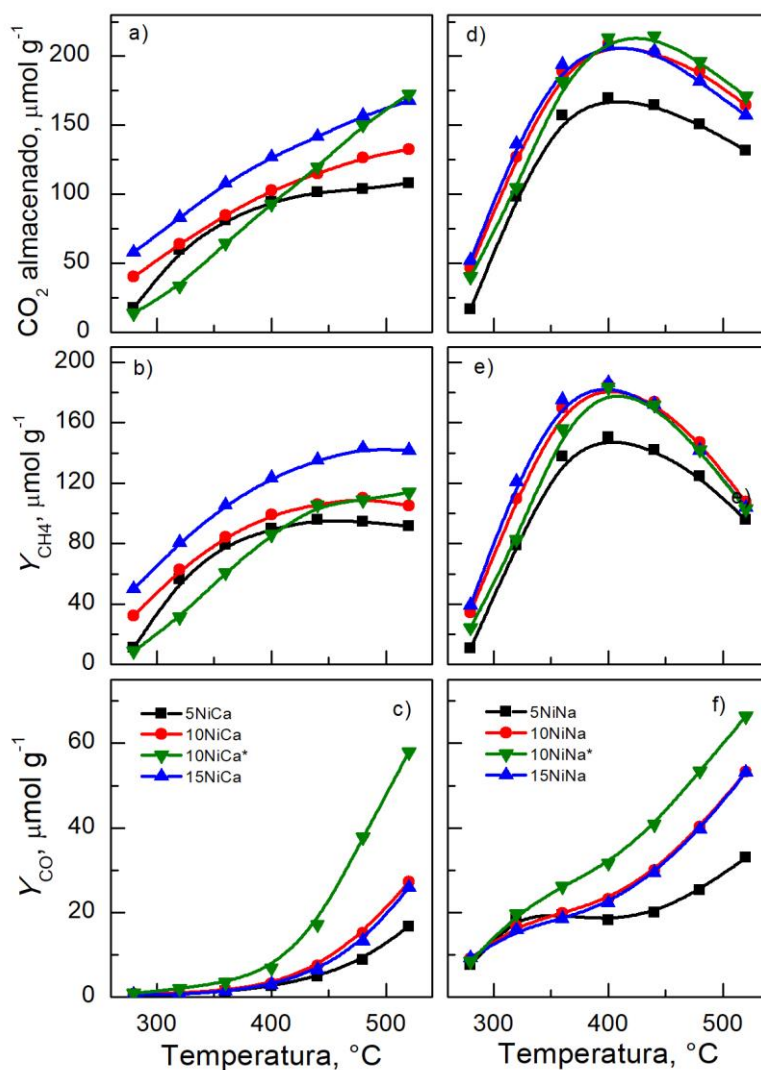


Figura 5.10. Evolución del almacenamiento de CO₂ y las producciones de CH₄ y CO con la temperatura para los DFMs Ni-CaO/Al₂O₃ (a, b, c, respectivamente) y Ni-Na₂CO₃/Al₂O₃ (d, e, f, respectivamente) con diferente contenido de níquel.

los centros de almacenamiento se logra a 400 °C, como se ha observado en los experimentos de TPSR (Figura 5.8). La ausencia de centros básicos fuertes, penaliza la estabilidad de los carbonatos. Por lo tanto, la capacidad de almacenamiento de CO₂ disminuye para temperaturas superiores a 400 °C.

Se observa una tendencia similar para la producción de CH₄ en la Figura 5.9b y en la Figura 5.9e. La evolución de la producción de CH₄ con la temperatura puede explicarse por la estabilidad de los carbonatos y su comportamiento de descomposición durante el período de hidrogenación, como se ha explicado anteriormente para el almacenamiento de CO₂. La producción de CO aumenta continuamente con la temperatura para ambos adsorbentes (Figura 5.10c y Figura 5.10f) y se observa una mayor producción de CO para los catalizadores que contienen Na₂CO₃. Xu y cols. [44] sugirieron que la incorporación de Ca al compuesto mesoporoso ordenado Ni-Al mejora la selectividad a CH₄ al fortalecer la adsorción química del CO₂. Le y cols. [144] también observaron una mayor producción de CO cuando se incorpora Na al catalizador Ni/SiO₂. Por último, el balance de carbono se cierra para todos los catalizadores y temperaturas con un error menor del 5%.

Respecto a la carga de níquel, como tendencia general, su aumento promueve la adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄. En la Figura 5.9a y en la Figura 5.9e no se han apreciado diferencias en la evolución de la concentración de CO₂ dada la escala. Sin embargo, mediante la cuantificación (Figura 5.10a y Figura 5.10d) sí que se observan diferencias en la capacidad de almacenamiento con la carga de níquel. De forma general, la cantidad de CO₂ almacenada aumenta con la carga de níquel. Por otro lado, la producción máxima de CH₄ se observa a 520 °C para las muestras que contienen CaO. A esta temperatura, se producen 91, 105 y 142 μmol de CH₄ g⁻¹ por ciclo para los DFMs 5NiCa, 10NiCa y 15NiCa, respectivamente. En cambio, la producción máxima de CH₄ se observa a 400 °C para las muestras que contienen Na₂CO₃. A esta temperatura, se producen 150, 185 y 186 μmol de CH₄ g⁻¹ por ciclo para los DFMs 5NiNa, 10NiNa y 15NiNa, respectivamente. En línea con los experimentos TPSR (Figura 5.8), la

cantidad de CH₄ producida aumenta con la carga de níquel. El aumento de la carga de Ni facilita un íntimo contacto entre el adsorbente y la fase metálica, promoviendo el almacenamiento de CO₂ y el rendimiento de hidrogenación. Se observa una mayor producción de CH₄ para las muestras que contienen Na₂CO₃.

La incorporación de las fases activas mediante coimpregnación da como resultado un comportamiento de almacenamiento de CO₂ e hidrogenación a CH₄ inferior en el caso de muestras que contienen CaO, mientras que la metodología de incorporación apenas afecta el comportamiento catalítico en el caso de muestras que contienen Na₂CO₃. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos en las secciones de caracterización a lo largo del presente Capítulo. La coimpregnación de un 15% de CaO y un 10% de Ni conlleva una reducción de las propiedades fisicoquímicas. Se obtiene una menor superficie BET (Tabla 5.1), posiblemente por la gran proporción de metales en la coimpregnación con respecto al soporte (1/3). La coimpregnación penaliza también la basicidad del DFM por una disposición más heterogénea de las fases (Figura 5.5). Además, se favorece la interacción entre la Al₂O₃ y el níquel obteniéndose una mayor proporción de aluminato (Figura 5.7), limitando la reducibilidad del níquel. Téngase en cuenta que la fase activa para la metanación es el níquel en estado metálico. Por otro lado, los DFMs basados en sodio (10NiNa y 10NiCa*) presentan unas propiedades fisicoquímicas similares para ambos protocolos de incorporación de las fases activas. Se sugiere que si se incorpora en primer lugar un 10% de Na₂CO₃ (5,8% Na₂O) todavía existe superficie de alúmina disponible. En consecuencia, las interacciones Ni-Al son similares para el DFM impregnado secuencialmente y para el coimpregnado. Por consiguiente, se pueden sintetizar DFMs basados en Na en una sola etapa facilitando y economizando su proceso de producción. Sin embargo, la secuencia de impregnación es notablemente relevante en las propiedades fisicoquímicas para los DFMs Ni-CaO/Al₂O₃, siendo necesaria una impregnación secuencial para su preparación.

Adicionalmente, se estudia la estabilidad de la muestra 10NiNa durante la operación de adsorción de CO_2 e hidrogenación a CH_4 . La Figura 5.11 muestra 20 ciclos consecutivos de adsorción e hidrogenación a $400\text{ }^\circ\text{C}$ para la muestra 10NiNa. Se obtiene una evolución de CO_2 , CH_4 y H_2O repetitiva durante los 20 ciclos consecutivos. Por lo tanto, se puede concluir que la muestra 10NiNa es altamente estable para la operación en ciclos de adsorción de CO_2 e hidrogenación a CH_4 . Por último, se determinan las propiedades fisicoquímicas de los DFMs tras los ensayos de actividad. La dispersión metálica se selecciona como parámetro de control y, se determina de nuevo tras los ensayos de actividad. La Tabla 5.5 recoge los valores de dispersión metálica de níquel, estimados mediante quimisorción de H_2 , después de los ensayos de actividad. Se obtienen valores muy similares con respecto a los determinados para las

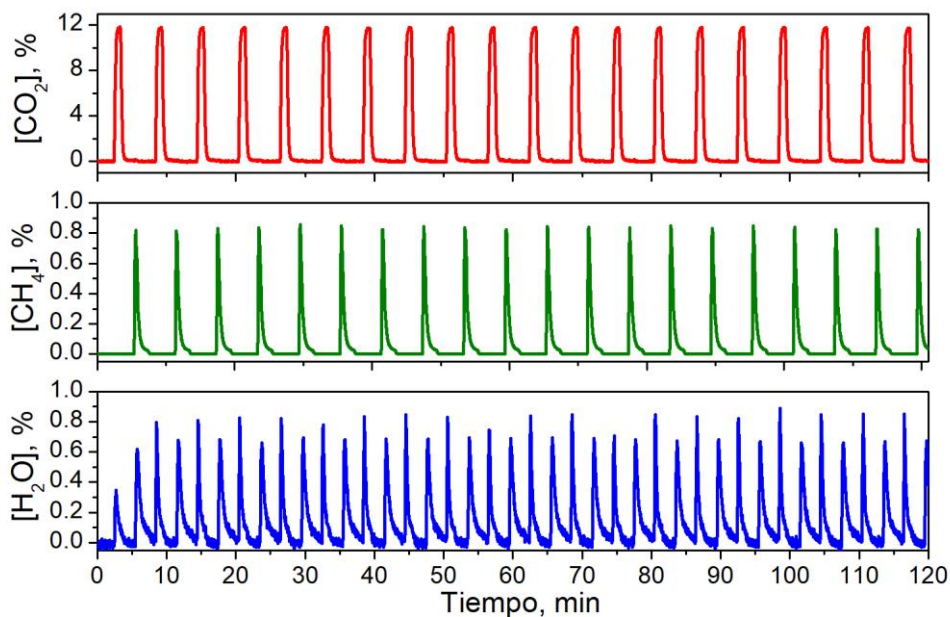


Figura 5.11. Evolución de la concentración de CO_2 , CH_4 y H_2O durante 20 ciclos consecutivos de adsorción e hidrogenación a $400\text{ }^\circ\text{C}$ para el DFM 10NiNa.

Tabla 5.5. Valores de dispersión metálica de rutenio estimados por quimisorción de H₂ para los DFMs basados en níquel después de los ensayos de actividad.

Muestra	<i>D_m</i> , %	Muestra	<i>D_m</i> , %
5NiCa	5,1	5NiNa	3,4
10NiCa	2,1	10NiNa	2,5
10NiCa*	1,9	10NiNa*	2,6
15NiCa	1,5	15NiNa	2,8

muestras frescas (Tabla 5.2). Por lo tanto, se concluye que las muestras son altamente estables y no sufren cambios relevantes en sus propiedades fisicoquímicas tras la realización de ciclos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄.

5.7. COMPARATIVA DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA ENTRE DFMS BASADOS EN Ru Y Ni

En el Capítulo 4 se han estudiado DFMs basados en rutenio, mientras en este Capítulo, se han analizado DFMs basados en níquel. En ambos Capítulos, se han utilizado CaO y Na₂CO₃ como adsorbentes. En este contexto, se presenta en esta sección una comparativa de la actividad catalítica entre DFMs basados en rutenio y níquel. La Figura 5.12 recoge las producciones de CH₄ y CO para los DFMs óptimos basados en rutenio (Ru15Ca y Ru10Na, Capítulo 4) y en níquel (15NiCa y 10NiNa). En primer lugar, como ya se ha comentado anteriormente, los rangos de temperatura estudiados son diferentes. Para los DFMs basados en Ru se analiza la actividad hasta los 400 °C, mientras que para los DFMs basados en níquel se amplía el rango hasta los 520 °C. Nótese que los DFMs basados en níquel se calcinan a una temperatura superior (550 °C) en comparación a los basados en rutenio (400 °C). Las producciones máximas de CH₄ de los DFMs óptimos basados en Na₂CO₃ son 383 y 185 μmol g⁻¹ para los DFMs Ru10Na y

10NiNa. La producción máxima es significativamente superior para el DFM basado en rutenio (Ru10Na), además el máximo se encuentra a menor temperatura (340 frente a 400 °C). Estas diferencias remarcan la mayor actividad intrínseca del rutenio en comparación con el níquel [23]. Por otro lado, las producciones máximas de CH₄ para los DFMs basados en CaO resultan en 414 y 142 μmol g⁻¹ para Ru15Ca y 15NiCa, respectivamente. El DFM basado en rutenio, nuevamente presenta una producción muy superior y en esta ocasión las producciones máximas de CH₄ se encuentran a las temperaturas de estudio más altas probadas para ambos DFMs.

La producción de CO (Figura 5.12b) también presenta diferencias. La muestra 10NiNa produce una cantidad notablemente superior de CO en comparación con el resto de las muestras óptimas. Aun así, a 400 °C (máxima producción de CH₄) la selectividad a CH₄ es del 90%. Por último, si se comparan los DFMs basados en rutenio y en níquel, los basados en Ru son más selectivos.

El balance de carbono se cierra (± 5%) y la cantidad de CO₂ almacenada es similar a la suma de las producciones de CH₄ y CO para los DFMs basados en

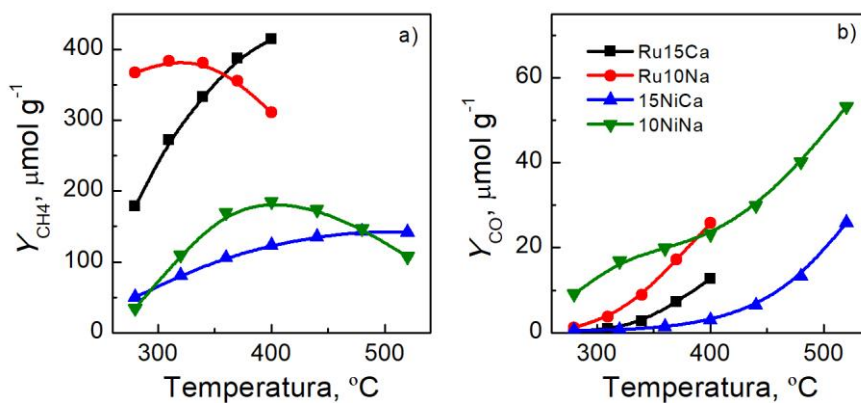


Figura 5.12. Comparativa de las producciones de CH₄ (a) y CO (b) para los DFMs óptimos basados en rutenio (Ru15Ca y Ru10Na) y níquel (15NiCa y 10NiNa) de los Capítulos 4 y 5.

rutenio y en níquel. La suma de las producciones de CH₄ y CO, como se ha comentado anteriormente es considerablemente más alta para los DFMs basados en rutenio. En los ciclos mostrados en los Capítulos 3, 4 y 5 no se ha apreciado CO₂ durante la etapa de hidrogenación, indicando que el CO₂ que se desorbe reacciona. La concentración de H₂ durante la etapa de hidrogenación es la misma (10%) para los DFMs basados en Ru y Ni. Por lo tanto, se postula que la regeneración de los carbonatos depende de la fase metálica. Este hecho indica la importancia entre la disposición del adsorbente y de la fase metálica, y, por consiguiente, la proximidad de los carbonatos y los centros metálicos.

Por último se comparan las producciones de CH₄ obtenidas con las de otros autores. La Tabla 5.6 recoge las producciones de CH₄ por gramo de DFM y por ciclo (Y_{CH_4}) para los DFMs óptimos de los Capítulos 4 y 5 y otros DFMs con formulación similar de la bibliografía. De forma general la producción de CH₄ obtenida por otros autores es notablemente mayor, especialmente para los DFMs basados en rutenio como fase activa para la metanación. En la Tabla 5.6 se recoge también la temperatura de operación y la duración total del ciclo. La duración de los ciclos realizados en esta Tesis Doctoral es significativamente inferior en comparación con los ciclos de la bibliografía. En este contexto, se establece un nuevo parámetro catalítico, la producción de CH₄ por gramo de DFM y por minuto (P_{CH_4}), para poder obtener valores comparables.

Las producciones de CH₄ por gramo de DFM y por minuto (P_{CH_4}) de los DFMs óptimos de los Capítulos 4 y 5 y de otros DFMs con formulación similar de la bibliografía se recogen en la Tabla 5.6. En esta ocasión, las producciones de CH₄ de los DFMs óptimos de los Capítulos 4 y 5 son notablemente superiores a los de la bibliografía. De hecho, tanto para los DFMs basados en rutenio como en níquel la producción es un orden de magnitud superior. Asimismo, nótese que en los ciclos realizados en esta Tesis Doctoral, hay una purga de 2 minutos después de la adsorción y de un minuto después de la hidrogenación. Por lo tanto, de los 6 minutos de duración del ciclo el 50% (3 minutos) se corresponden a la etapa de purga. La purga a escala de laboratorio se introduce

Tabla 5.6. Producciones de CH₄ por gramo de DFM y por ciclo (Y_{CH_4}) y por gramo de DFM y por minuto (P_{CH_4}) junto con las condiciones operacionales de los DFMs óptimos de los Capítulos 4 y 5 y de los mostrados por otros autores.

DFM	$Y_{CH_4}^*$	T, °C	Q_T , ml min ⁻¹	Ref.
	$P_{CH_4}^{**}$	t_{ciclo} , min	[H ₂], %	
4% Ru 15% CaO/Al ₂ O ₃	414/69,0	400/6	1200/10	Tesis
4% Ru 10% Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	383/63,8	310/6	1200/10	Tesis
10% Ni 10% Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	185/30,8	400/6	1200/10	Tesis
15% Ni 15% CaO/Al ₂ O ₃	142/3,3	520/6	1200/10	Tesis
5% Ru 10% CaO/Al ₂ O ₃	500/7,0	320/150	26/4	[75]
5% Ru 10% Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	1050/6,1	320/150	26/4	[75]
5% Ru 10% K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	910/7,3	320/150	26/4	[75]
5% Ru 10% Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	614/3,3	320/84	200/15	[78]
10% Ni 10% Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	276/3,9	320/84	200/15	[78]
10% Ni 10% Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	178/3,0	320/46	100/10	[82]
10% Ni 10% CaO/Al ₂ O ₃	140/69,0	320/46	100/10	[82]

* μmol g⁻¹ ciclo⁻¹

** μmol g⁻¹ min⁻¹

para evitar que se produzca metano a partir de CO₂ no adsorbido, pero en la operación real se podría reducir o incluso eliminar. Este hecho, conllevaría un aumento sustancial de la producción de CH₄ por gramo de DFM y por minuto (P_{CH_4}). Las etapas de purga de los ciclos realizados por otros autores suponen menos de un 2% de la duración total del ciclo.

Otro aspecto a tener en cuenta a la hora de comparar DFMs puede ser la conversión de H₂ obtenida (X_{H_2}). Idealmente en cada ciclo se tendría que obtener una alta producción de CH₄ por unidad de tiempo y una elevada conversión de H₂. A partir de los datos de caudal total y concentración de H₂ recogidos en la Tabla 5.6 y teniendo en cuenta la duración de la etapa de

hidrogenación se puede calcular la conversión de H₂. Por lo tanto, a modo comparativo se calcula la conversión de H₂ para los DFMs basados en Ru y Na de la Tabla 5.6. Arellano-Treviño y cols. [78] con el DFM 5% Ru 10% Na₂CO₃/Al₂O₃ obtuvieron una conversión de H₂ de 3,3% mientras que con el DFM Ru10Na de esta Tesis Doctoral se obtiene una conversión de H₂ de 15,6%. Por lo tanto, se puede concluir que los DFMs de esta Tesis Doctoral presentan una mayor producción de CH₄ por unidad de tiempo y una mayor conversión de H₂ en comparación con los pocos estudios presentes en la bibliografía. Adicionalmente, en el Capítulo 7 se ampliará el estudio de la conversión de H₂ y se pondrán unas condiciones de operación para su optimización.

5.8. VISIÓN GLOBAL Y CONCLUSIONES

Se sintetizan DFMs Ni-15CaO/Al₂O₃ y Ni-10Na₂CO₃/Al₂O₃ variando la carga de Ni, es decir, 5, 10 y 15% en peso, para la adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄. A medida que aumenta la carga de níquel, la superficie específica de las muestras disminuye. Se detectan picos de difracción de NiO con una intensidad creciente con la carga de Ni, mientras que no se observan picos de difracción pertenecientes a los adsorbentes. El tamaño de las partículas de Ni se encuentra afectado por la naturaleza del adsorbente y la carga de níquel. El tamaño de partícula de Ni aumenta con la carga de metal para muestras que contienen CaO, mientras la influencia de la carga de Ni en el tamaño de partícula es menor para las muestras que contienen Na₂CO₃.

La incorporación de CaO o Na₂CO₃ aumenta en gran medida la basicidad total de los DFMs. El CaO proporciona centros básicos débiles, medios y fuertes, lo que da como resultado carbonatos altamente estables con temperaturas de descomposición de hasta 800 °C. Por otro lado, el Na₂CO₃ proporciona centros básicos de fuerza débil y media, lo que resulta en carbonatos menos estables, que se descomponen totalmente a una temperatura significativamente más baja. La carga de níquel promueve la descomposición de los carbonatos a

temperaturas más bajas para las muestras que contienen CaO, mientras que la carga de Ni no induce cambios relevantes en la estabilidad de los carbonatos en el caso de las muestras con Na₂CO₃. La reducibilidad de las especies de Ni se promueve en presencia del adsorbente y al aumentar la carga de Ni. El inicio del consumo de H₂ se detecta alrededor de 350 °C en presencia del adsorbente, mientras que se retrasa a 420 °C para las muestras de referencia sin adsorbente. Así, la incorporación previa del adsorbente impide un íntimo contacto entre el Ni y la Al₂O₃, debilitando la interacción entre ambas fases y favoreciendo la formación de especies de NiO fácilmente reducibles.

Durante los experimentos TPSR de CO₂ preadsorbido con H₂, se observa la formación de CH₄ en un amplio rango de temperatura, es decir, 200-600 °C, para muestras que contienen CaO. Por otro lado, la formación de CH₄ se observa en un rango de temperatura más estrecho, es decir, 200-400 °C, para muestras que contienen Na₂CO₃. Ambos resultados están en concordancia con la fuerza de la basicidad de los experimentos CO₂-TPD. Como tendencia general, cuanto mayor es la carga de Ni, mayor es la producción de CH₄ durante el TPSR. A medida que aumenta la carga de Ni, se incrementa el contacto entre los centros de almacenamiento (carbonatos) y los centros de reducción (Ni), lo que facilita las reacciones de descomposición e hidrogenación.

La formación de CH₄ durante la operación dual, aumenta con la carga de Ni. El aumento de la carga de Ni facilita un íntimo contacto entre el adsorbente y la fase metálica, promoviendo el almacenamiento de CO₂ y la hidrogenación a CH₄. La producción máxima de CH₄ se observa a 520 °C para las muestras que contienen CaO, y a 400 °C para las muestras con Na₂CO₃, resultando en una notable mayor producción. Concretamente el DFM óptimo basado en CaO (15NiCa) produce 142 μmol g⁻¹ mientras que el óptimo basado en Na₂CO₃ 185 μmol g⁻¹. Por lo tanto, el DFM 10Ni10Na se selecciona como el DFM óptimo basado en níquel. Por último, la metodología de incorporación apenas afecta al comportamiento catalítico en el caso de los DFMs basados en Na₂CO₃, sin embargo, la incorporación de níquel mediante coimpregnación junto al

adsorbente da como resultado una menor adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ en el caso de muestras que contienen CaO. La incorporación de un 15% de CaO, previa al níquel, reduce significativamente la interacción de este con el soporte. Por el contrario, con la impregnación secuencial de un 10% Na₂CO₃ (5,8% Na₂O), todavía existe superficie de Al₂O₃ disponible sobre la que se puede acomodar el níquel, por lo que la coimpregnación no induce cambios significativos.

La producción máxima de CH₄ es significativamente superior para los DFMs basados en rutenio en comparación con los basados en níquel. Por lo tanto, se remarca la mayor actividad intrínseca del rutenio en comparación con el níquel. Por otro lado, se postula que la regeneración de los carbonatos depende de la fase metálica. Por último, comparando las producciones por ciclo de CH₄ de los DFMs óptimos basados en rutenio y níquel con similares de la bibliografía se obtienen valores inferiores. Sin embargo, dado que la duración de los ciclos es notablemente diferente, si se normaliza la producción por tiempo, se obtienen valores muy superiores.

Capítulo 6

MEJORA DE LA ACTIVIDAD DEL DFM Ni-Na₂CO₃/Al₂O₃: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN- REDUCCIÓN Y DE LA ADICIÓN DE PROMOTORES

Chapter 6

IMPROVEMENT OF THE ACTIVITY OF THE DFM Ni-Na₂CO₃/Al₂O₃: INFLUENCE OF THE CALCINATION-REDUCTION TEMPERATURE AND THE ADDITION OF PROMOTERS

ABSTRACT

In this chapter, the calcination-reduction temperature is analysed in order to optimize the preparation methodology of Ni-based DFMs. The most effective composition of the nickel-based DFMs (10NiNa) is selected based on results obtained in previous chapters. The increase in the calcination-reduction temperature promotes the sintering of the nickel with the consequent reduction of the metal dispersion. Besides, reducibility of the nickel species is hindered and the basicity is reduced. The DFM calcined at 550 °C and reduced at 500 °C achieves the highest CH₄ production (177 μmol g⁻¹), therefore 550-500 °C is selected as the optimum calcination-reduction temperature. On the other hand, the incorporation of eight promoters (Ca, Ce, Co, Fe, La, Mn, Ru and Pd) is studied. In general, the addition of promoters (1% by weight) increases the catalytic activity without noticeable changes in the physicochemical properties, with the exception of ruthenium, which notably improves dispersion and reducibility. The Ru-NiNa DFM has the highest CH₄ production (266 μmol g⁻¹), also maintaining the highest selectivity.

Additionally, a statistical analysis is performed between the variability of the activity of all the DFMs prepared in this Thesis and the quantitative values obtained in the characterization. The amount of accessible metal is the most influential parameter in the activity. A mathematical expression is proposed that estimates the amount of CH₄ produced and it is shown that the active zone of the DFMs is the perimeter of contact between the metal and the adsorbent.

Capítulo 6

MEJORA DE LA ACTIVIDAD DEL DFM Ni-Na₂CO₃/Al₂O₃: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN- REDUCCIÓN Y DE LA ADICIÓN DE PROMOTORES

RESUMEN

En este capítulo, con el fin de optimizar la metodología de preparación de los DFMs, se realiza un estudio de la temperatura de calcinación-reducción. Se selecciona la composición más eficaz de los DFMs basados en níquel (10NiNa). El incremento de la temperatura de calcinación-reducción promueve la sinterización del níquel con la consiguiente reducción de la dispersión del metal y reduce la basicidad y reducibilidad de las especies de níquel. El DFM calcinado a 550 °C y reducido a 500 °C logra la mayor producción de CH₄ (177 μmol g⁻¹) por lo que se selecciona 550-500 °C como temperatura óptima de calcinación-reducción. Por otro lado, se estudia la incorporación de ocho promotores (Ca, Ce, Co, Fe, La, Mn, Ru y Pd). De forma general, la adición de promotores (1% en peso) aumenta la actividad catalítica sin cambios notables en las propiedades fisicoquímicas, con la excepción del rutenio, que mejora notablemente la dispersión y reducibilidad. El DFM Ru-NiNa presenta la mayor producción de CH₄ (266 μmol g⁻¹), manteniendo también la mayor selectividad.

Adicionalmente, se realiza un análisis estadístico entre la variabilidad de la actividad de todos los DFMs preparados en esta Tesis y los valores cuantitativos obtenidos en la caracterización. La cantidad de metal accesible resulta el parámetro más influyente en la actividad. Se plantea una expresión matemática que estima la cantidad de CH₄ producida y se demuestra que la zona activa de los DFMs es el perímetro de contacto entre el metal y el adsorbente.

6. MEJORA DE LA ACTIVIDAD DEL DFM Ni-Na₂CO₃/Al₂O₃: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN-REDUCCIÓN Y DE LA ADICIÓN DE PROMOTORES

El efecto de la temperatura de calcinación ha sido ampliamente estudiado para catalizadores de níquel monometálicos soportados sobre Al₂O₃ [145, 146]. Sin embargo, el estudio de la temperatura de calcinación no se ha llevado a cabo con materiales con doble función (DFMs) que además de Ni también incluyen un adsorbente en su composición. Nótese que en la secuencia de impregnación utilizada, el adsorbente se incorpora en primer lugar, pudiendo alterar las interacciones entre fases observadas para catalizadores monometálicos (Ni/Al₂O₃). Así, la temperatura de calcinación puede influir en las propiedades fisicoquímicas de los DFMs sintetizados y, por tanto, también en su actividad.

En el Capítulo 5 se ha concluido que la formulación más eficaz de un DFM basado en níquel es 10% Ni 10% Na₂CO₃/Al₂O₃. En este Capítulo, se analiza el efecto que tiene la temperatura de calcinación-reducción. Se preparan DFMs calcinados a 550, 650, 750 y 850 °C y se reducen a 500, 600, 700 y 800 °C, respectivamente. Se analizan sus propiedades fisicoquímicas y su actividad en el proceso dual de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄. En este contexto, se analiza la posibilidad de obtener una mayor cantidad de níquel metálico con el aumento progresivo de la temperatura de calcinación-reducción del DFM 10NiNa. Esta estrategia ya ha sido utilizada para obtener nanopartículas de níquel a partir de la descomposición de los precursores con estructuras tipo aluminato o perovskitas [147-150].

Por otro lado, la actividad también se puede mejorar con la adición de promotores. En la introducción de esta Tesis Doctoral (apartado 1.4), se ha mostrado una revisión bibliográfica sobre la influencia de la adición de promotores en catalizadores utilizados para la metanación de CO₂ con alimentación continua de CO₂ e H₂. Sin embargo, en el proceso dual de adsorción

de CO₂ e hidrogenación a CH₄, la adición de promotores apenas se ha estudiado. En el Capítulo 5 se ha observado que una carga de níquel por encima del 10% en peso (hasta el 15%) no produce un incremento en la producción de metano para los DFMs basados en Na₂CO₃. Por lo tanto, en este Capítulo se analiza la viabilidad de la utilización de promotores. Dependiendo de la naturaleza del promotor, se pueden promocionar distintos aspectos, como puede ser, la mejora de la dispersión de la fase activa, aumentar la capacidad de adsorción de H₂ o de CO₂, reducir la sinterización, aumentar la estabilidad del catalizador o mejorar las propiedades texturales [44, 45]. Concretamente, se añaden compuestos alcalinos (Ca), lantánidos (La, Ce) y metales de transición (Fe, Co, Mn, Pd, Ru).

La principal ventaja de la operación dual de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ es la eliminación de la costosa etapa de purificación del CO₂. Para ello, se realiza la adsorción directa del CO₂ de los gases de salida de un proceso de combustión, en los cuales también hay presente oxígeno [151]. Por lo tanto, en este Capítulo también se analiza la estabilidad de los DFMs en ciclos de larga duración, así como la influencia de la presencia de oxígeno durante la etapa de almacenamiento.

Por último, se realiza un análisis estadístico con toda la información recogida en los Capítulos 4, 5 y 6. Se analiza la influencia de las propiedades fisicoquímicas en la producción de CH₄ durante los ciclos de adsorción e hidrogenación. Se propone una expresión matemática que estima la cantidad de metano que se va a producir en función del metal accesible y la carga de adsorbente.

6.1. SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA ÓPTIMA DE CALCINACIÓN-REDUCCIÓN

Para determinar la temperatura de calcinación-reducción más adecuada se preparan una serie de DFMs partiendo de alúmina previamente estabilizada

a 900 °C sobre la que se incorpora Na₂CO₃ (10%) y Ni (10%) por impregnación sucesiva. La etapa de calcinación final se lleva a cabo según el procedimiento estándar descrito en el apartado 2.1 (Capítulo 2) a cuatro temperaturas 550, 650, 750 y 850 °C. Se sintetizan los DFMs denominados NiNa T (T= 550, 650, 750 y 850) y se caracterizan para detectar qué cambios se producen en los materiales y en las fases activas. Los DFMs también se someten a ensayos de actividad para determinar su actividad en la operación de adsorción de CO₂ e hidrogenación consecutiva a CH₄.

6.1.1. Propiedades fisicoquímicas

La carga real de Ni de las muestras preparadas se incluye en la Tabla 6.1. Todos los valores están cerca de la carga nominal de níquel de 10% en peso. La Tabla 6.1 recoge también los valores de S_{BET} y diámetro de poro, medidos por fisiorción de nitrógeno, para los DFMs calcinados a diferentes temperaturas. La alúmina de referencia estabilizada a 900 °C también se incluye en la Tabla 6.1. A medida que aumenta la temperatura, el área superficial se reduce y el tamaño medio de los poros aumenta. Nótese que todos los DFMs presentan las mismas cargas de níquel (10%) y de Na₂CO₃ (10%). Por lo tanto, se sugiere

Tabla 6.1. Propiedades fisicoquímicas de los DFMs calcinados a diferentes temperaturas, junto con la Al₂O₃ estabilizada a 900 °C.

Muestra	Cont. Ni, %	S_{BET} , m ² g ⁻¹	d_p , Å	d_c (XRD), nm	d_c (TEM), nm	D_m , %
Al ₂ O ₃ *	-	135,8	160,8	-	-	-
NiNa 550	10,2	91,1	162,8	21,9	11,4	3,5
NiNa 650	10,4	85,8	175,4	25,4	14,5	0,9
NiNa 750	10,4	81,3	175,2	29,4	22,4	0,4
NiNa 850	10,3	77,5	199,4	35,2	36,2	0,2

* Estabilizada a 900 °C

que la calcinación a temperaturas más altas provoca una mayor sinterización del níquel y el bloqueo parcial de los poros de menor tamaño.

La Figura 6.1 muestra los espectros de difracción de los DFMs calcinados a diferentes temperaturas. Se detectan dos fases de níquel diferentes: i) óxido de níquel con picos de difracción ubicados en 37,2, 43,3 y 62,9° 2 θ ; y ii) aluminato de níquel con picos de difracción ubicados en 19,1, 37,0, 45,0 y 60,1° 2 θ . Si bien la señal de fondo atribuida a la Al₂O₃ permanece prácticamente sin cambios con el aumento de la temperatura de calcinación, esto no es así para el NiO y el NiAl₂O₄. En el caso del NiO, la intensidad de los picos de difracción se reduce progresivamente al aumentar la temperatura de calcinación. Esta tendencia se puede observar claramente en los picos de difracción situados en 43,3 y

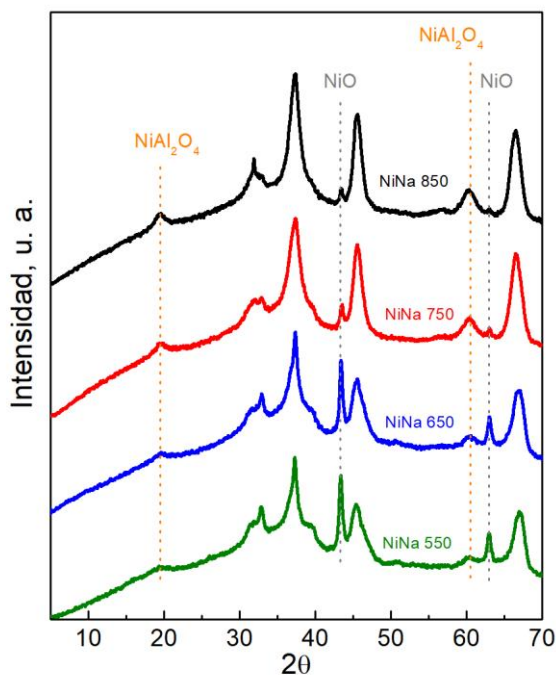


Figura 6.1. Espectros de difracción de los DFMs calcinados a diferentes temperaturas.

62,9° 2 θ . Si se toma como referencia la intensidad del pico situado a 43,3° 2 θ de la muestra NiNa 550, se pueden determinar las intensidades relativas de las demás muestras. Para ello se divide la intensidad máxima del pico de cada muestra entre la intensidad máxima del pico de la muestra NiNa 550. De esta manera, se obtienen unas intensidades relativas de 0,9, 0,4 y 0,2 para las muestras NiNa 650, NiNa 750 y NiNa 850, respectivamente. Por otro lado, se observa el efecto opuesto para los picos de difracción de NiAl₂O₄, es decir, la intensidad aumenta con la temperatura de calcinación. Esta tendencia se puede observar en los picos ubicados en 19,1 y 60,1° 2 θ . Si en esta ocasión se toma como referencia la intensidad del pico situado a 60,1° 2 θ de la muestra NiNa 550, se obtienen unas intensidades relativas de 2,6, 4,8 y 5,6 para las muestras NiNa 650, NiNa 750 y NiNa 850, respectivamente. Por lo tanto, el incremento de la temperatura de calcinación promueve la formación de aluminato de níquel a expensas del óxido de níquel. La Tabla 6.1 recoge los valores estimados del tamaño de cristal de NiO. Estos valores se estiman mediante la ecuación de Scherrer a partir del pico principal de difracción de NiO (43,3° 2 θ). El tamaño medio de cristal aumenta con la temperatura de calcinación debido a una mayor sinterización del níquel.

El análisis de la dispersión se realiza mediante quimisorción de hidrógeno. La Tabla 6.1 recoge los valores de dispersión metálica para los DFMs calcinados a distintas temperaturas. Téngase en cuenta que previamente a la quimisorción de H₂, los DFMs se reducen a una temperatura 50 °C menor a la de calcinación atendiendo al protocolo de calcinación-reducción establecido. El incremento en la temperatura de calcinación-reducción causa una drástica reducción de la dispersión. La muestra NiNa 550 presenta una dispersión de níquel de 3,5%, mientras que la dispersión se reduce a 0,2% para la muestra NiNa 850. Por otro lado, la Figura 6.2 muestra las micrografías TEM junto con la distribución del tamaño de partícula de níquel después del proceso de calcinación y reducción. Estas imágenes muestran un claro aumento del tamaño de las partículas de Ni con la temperatura de calcinación-reducción. Nótese que se está determinando

el tamaño de partícula del níquel metálico, ya que las micrografías se toman de los DFMs reducidos. La Tabla 6.1 recoge el tamaño de partícula promedio calculado contando al menos 100 partículas.

En este contexto, la reducción en la dispersión metálica se achaca a la presencia de partículas de níquel más grandes, que reducen la superficie metálica accesible, junto con una mayor cantidad de aluminato de níquel (como se ha observado por XRD en la Figura 6.1) difícilmente reducible. Por lo tanto, se corrobora el crecimiento de las partículas de Ni con el aumento de la

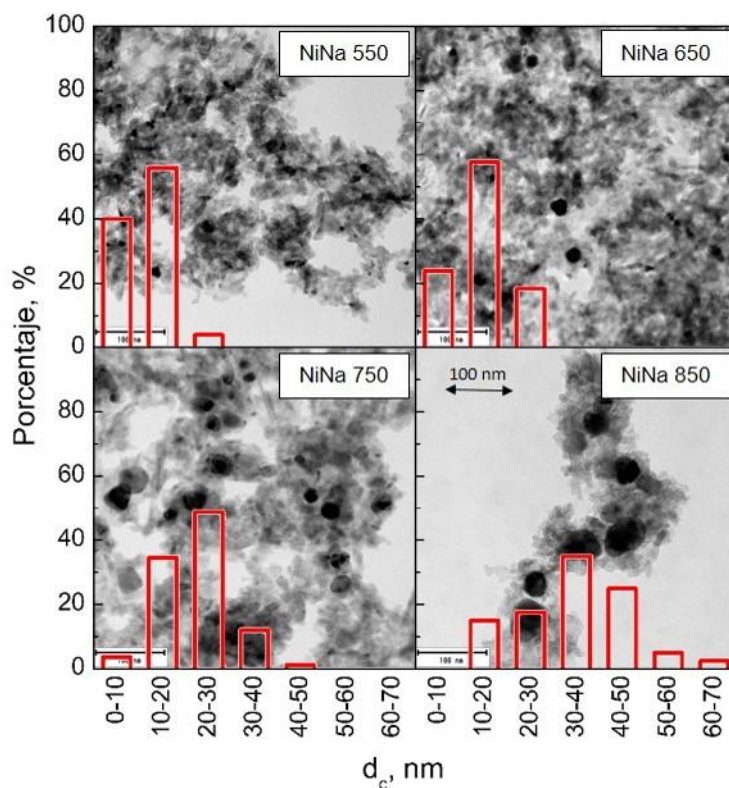


Figura 6.2. Imágenes TEM y distribución del tamaño de partícula de los DFMs calcinados y reducidos a diferentes temperaturas.

temperatura de calcinación-reducción, tal y como se ha observado por TEM y XRD.

6.1.1.1. Técnicas a temperatura programada con CO₂ e H₂

La Figura 6.3 muestra la evolución de la desorción de CO₂ durante los experimentos CO₂-TPD de las muestras calcinadas y reducidas a diferentes temperaturas. Todos los DFMs preparados presentan basicidad débil y media atendiendo a la basicidad aportada por el adsorbente Na₂CO₃ ya descrita en los Capítulos 4 y 5. Se consideran centros débiles a los centros de adsorción de CO₂ que se descomponen fácilmente por debajo de 250 °C y medios a los que se descomponen entre 250-750 °C. La cantidad de centros básicos débiles apenas se ve afectada por el aumento de la temperatura de calcinación-reducción, mientras que se puede notar una reducción notable de los centros básicos medios. Esto conduce a una considerable reducción de la basicidad total (área bajo la curva de la Figura 6.3) que resulta en 697, 538, 405 y 308 μmol de CO₂ para los DFMs calcinados a 550, 650, 750 y 850 °C y reducidos a 500, 600, 700 y 800 °C, respectivamente. Esta penalización de la basicidad total está ligada a

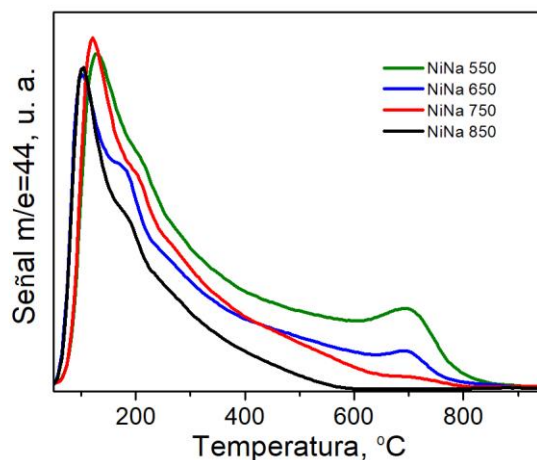


Figura 6.3. Evolución de la desorción de CO₂ a temperatura programada para los DFMs calcinados y reducidos a diferentes temperaturas.

una progresiva disminución del área superficial (Tabla 6.1). Por otro lado, se sugiere que el incremento de la temperatura de calcinación-reducción también provoca una distribución más heterogénea del adsorbente.

La identificación de las diferentes especies de níquel reducibles se realiza mediante reducción a temperatura programada con H_2 (H_2 -TPR) tras la calcinación de las muestras. La Figura 6.4 recoge la evolución del consumo de H_2 para los distintos DFMs. Se observan diferencias notables en los perfiles de consumo de H_2 para las muestras calcinadas a diferentes temperaturas. Para asignar correctamente las contribuciones de consumo de H_2 se analiza la composición de la corriente del gas que sale del equipo *Autochem II* mediante FTIR y la evolución de los distintos compuestos se recoge en la Figura 6.5. Durante los ensayos H_2 -TPR se detectan NO (Figura 6.5a), NH_3 (Figura 6.5b), CH_4 (Figura 6.5c) y CO (Figura 6.5d). Concretamente el NO y el NH_3 únicamente se detectan para la muestra NiNa 550. Los compuestos nitrogenados se deben

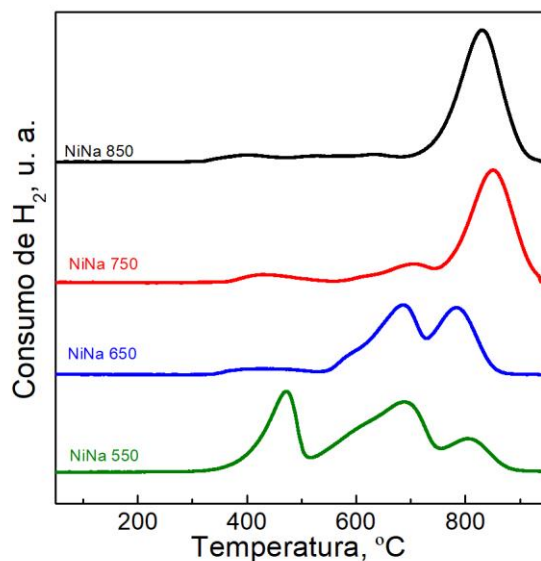


Figura 6.4. Evolución del consumo de H_2 a temperatura programada para los DFMs calcinados a diferentes temperaturas.

a la descomposición de los nitratos residuales del precursor de níquel que no se descomponen completamente durante la etapa de calcinación a 550 °C. Por otro lado, la formación de CH₄ y CO se detecta para todas las muestras, pero según se incrementa la temperatura de calcinación, la cantidad producida desciende drásticamente.

Una vez analizada la composición del gas de salida, se puede interpretar la evolución del consumo de H₂ durante los experimentos H₂-TPR (Figura 6.4). La muestra NiNa 550 presenta una evolución muy similar a la de la muestra 10NiNa del Capítulo 5, y por consiguiente, la asignación de los consumos de hidrógeno es análoga. Se observa un primer consumo de H₂ centrado entre 350

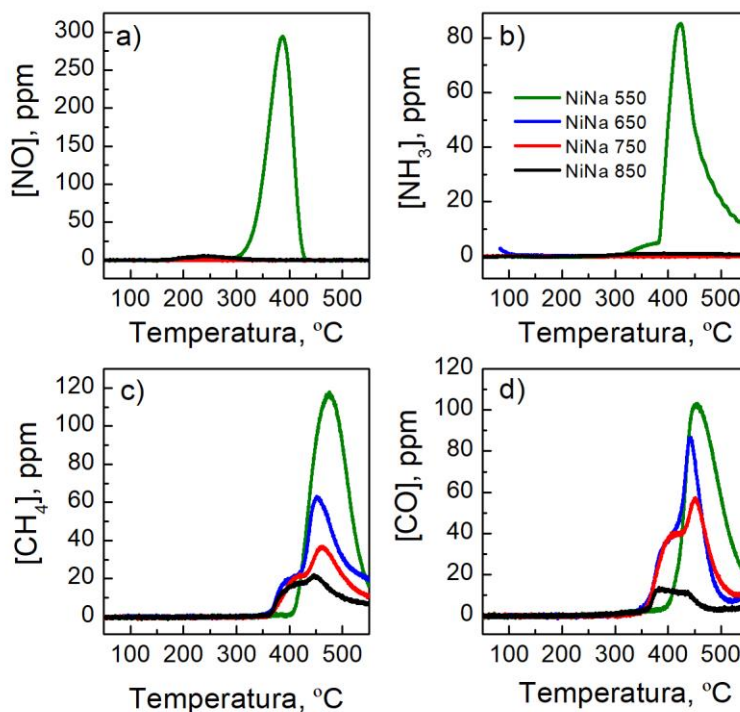


Figura 6.5. Perfiles de concentración de NO, NH₃, CH₄ y CO a la salida del experimento H₂-TPR, medidos mediante FT-IR para los DFMs calcinados a distintas temperaturas.

y 500 °C (Figura 6.4). Tal y como se ha descrito en el apartado 5.4, este consumo de hidrógeno está vinculado a la reducción de especies α -NiO a níquel metálico y a la formación de NH_3 y CH_4 (Figura 6.5). La reducción del óxido de níquel con mayor interacción con el soporte (especies β -NiO), comienza a temperaturas superiores a 550 °C, y finalmente, el tercer pico de consumo centrado en 800 °C corresponde a la reducción de especies γ -NiO.

A medida que aumenta la temperatura de calcinación, el consumo de hidrógeno se desplaza a temperaturas más altas (Figura 6.4). La muestra NiNa 650, apenas consume hidrógeno entre 350 y 500 °C, lo que sugiere una baja cantidad de especies tipo α -NiO. Nótese que esta muestra también produce una menor cantidad de metano (Figura 6.5). En cambio, se pueden ver dos contribuciones importantes centradas en 700 y 800 °C, que corresponden a la reducción de las especies β -NiO y γ -NiO, respectivamente. El incremento de la temperatura de calcinación aumenta la interacción entre el níquel y la alúmina. Este hecho, reduce la cantidad de especies fácilmente reducibles. Del mismo modo, se ha observado en los experimentos CO_2 -TPD (Figura 6.3) que la basicidad también se ve reducida con el incremento de la temperatura de calcinación. Así, se reduce la cantidad de centros en lo que se puede adsorber CO_2 del ambiente. Este hecho, sumado a una menor proporción de níquel metálico, limita la producción de CH_4 y, por consiguiente, el consumo de H_2 durante el experimento H_2 -TPR.

Todas las contribuciones de consumo de H_2 anteriormente descritas para las muestras NiNa 550 y NiNa 650, también se observan en las muestras NiNa 750 y NiNa 850. Sin embargo, las dos contribuciones de consumo de hidrógeno observadas a baja temperatura tienen una señal casi inapreciable, lo que sugiere la ausencia de especies α - y β -NiO. Por otro lado, la contribución de alta temperatura centrada alrededor de 800 °C representa el principal consumo de H_2 . Así, las especies γ -NiO, que representan el níquel insertado en la estructura de espinela NiAl_2O_4 , son predominantes en las muestras calcinadas a 750 y 850 °C.

6.1.2. Actividad catalítica de los DFMs en ciclos sucesivos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄

A partir de ciclos consecutivos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ (análogos a los mostrados en los apartados 4.5 y 5.6 de los Capítulos 4 y 5) se determinan los parámetros catalíticos para los DFMs calcinados y reducidos a distintas temperaturas. La Figura 6.6 muestra el almacenamiento de CO₂, la producción de metano y la producción de CO en función de la temperatura de reacción. De forma general, el almacenamiento de CO₂ (Figura 6.6a) presenta una tendencia similar para todos los DFMs, ya observada para las muestras basadas en Na₂CO₃ en los capítulos anteriores. La cantidad de CO₂ almacenado ($\mu\text{mol CO}_2 \text{ g}^{-1}$) aumenta con la temperatura de operación hasta que se alcanza un máximo alrededor de 400 °C. Entonces, un aumento adicional de temperatura penaliza el almacenamiento de CO₂ debido a una menor estabilidad de los carbonatos formados. El DFM NiNa 550 es el más eficiente para la adsorción de CO₂. Este DFM es capaz de almacenar una cantidad máxima de 190 μmol de CO₂ g⁻¹. Este hecho puede atribuirse a la mayor dispersión del Ni, mayor cantidad de Ni reducible y mayor basicidad que presenta el DFM NiNa 550. Un aumento progresivo de la temperatura de calcinación-reducción disminuye la capacidad del DFM para adsorber CO₂. La fase metálica tiende a sinterizarse y aumenta la interacción entre el Ni y el soporte (limitando la accesibilidad y reducibilidad). El aumento de la temperatura de calcinación-reducción también penaliza la basicidad de la muestra y, en última instancia, reduce el contacto entre el Ni y el adsorbente, lo que penaliza el almacenamiento.

La producción de metano (Figura 6.6b) sigue una tendencia similar a la mostrada por la capacidad de almacenamiento de CO₂. Este resultado podría esperarse, ya que el paso previo para la producción de metano es el almacenamiento de CO₂. La producción máxima de CH₄ (170 $\mu\text{mol g}^{-1}$) se obtiene a 360-400 °C con el DFM NiNa 550. Cabe señalar que la producción de metano obtenida con el DFM NiNa 550 casi duplica la obtenida con el DFM

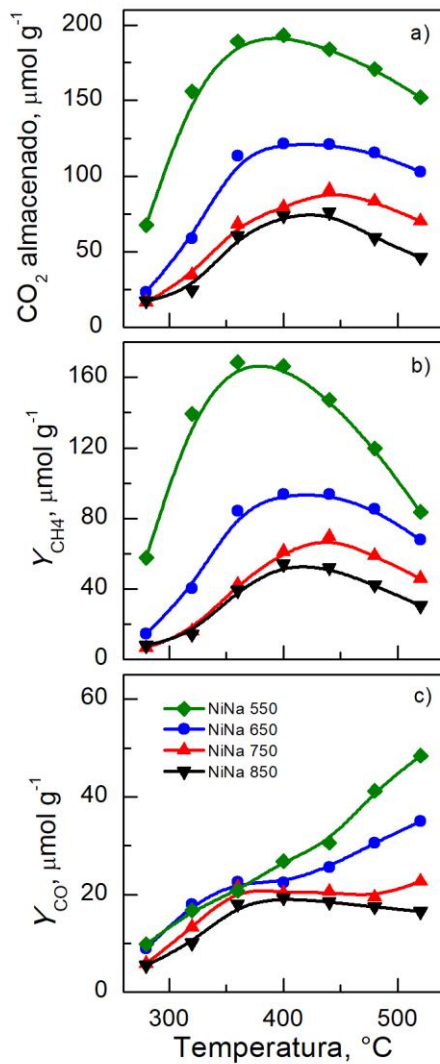


Figura 6.6. Evolución del almacenamiento de CO₂ (a) y las producciones de CH₄ (b) y CO (c) con la temperatura de operación para los DFMs calcinados a distintas temperaturas.

NiNa 650. La penalización en la actividad de almacenamiento de CO₂ e hidrogenación a CH₄ está bien correlacionada con la disminución de la dispersión de Ni medida por quimisorción de H₂. La Figura 6.7 muestra la relación entre la producción de CH₄ a 400 °C y la dispersión de níquel para los DFMs calcinados y reducidos a distintas temperaturas. Se observa una tendencia ascendente con menor pendiente para los valores de dispersión más altos. Téngase en cuenta que la reducción de la dispersión de Ni ocurre principalmente de 550 a 650 °C, como también se observa para la producción de CH₄ en la Figura 6.6b.

La Figura 6.6c muestra la producción de CO con la temperatura de operación. Como tendencia general, la temperatura de operación favorece la formación de CO en todos los DFMs, dado que se favorece la RWGS. Por otro lado, cuanto mayor es la temperatura de calcinación-reducción, menor es la producción de CO. Sin embargo, aunque se producen menores cantidades de CO para los DFMs calcinados y reducidos a altas temperaturas, de forma general la selectividad hacia CH₄ es menor dado que la producción de CH₄ es notablemente inferior. El DFM NiNa 550 produce 36 μmol de CO y 148 μmol de

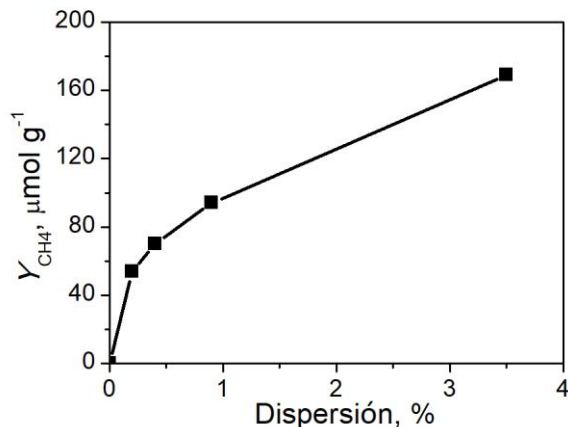


Figura 6.7. Relación entre la producción de CH₄ a 400 °C y la dispersión para los DFMs calcinados a distintas temperaturas.

CH₄ a 440 °C. Por lo tanto, la selectividad a CH₄ es del 80%. Por otro lado, el DFM NiNa 850 produce 19 μmol de CO y 52 μmol de CH₄ también a 440 °C, lo que resulta en una selectividad a CH₄ del 73%. Por último, el balance de carbono se cierra en el rango 95-105 % para todos los DFMs preparados.

En resumen, a medida que aumenta la temperatura de calcinación-reducción, se modifican las propiedades fisicoquímicas de los DFMs sintetizados. En particular, la dispersión de níquel se reduce significativamente y se obtienen especies de níquel con fuerte interacción con el soporte que limitan su reducibilidad. Estas especies no se logran reducir a pesar de someter las muestras a procesos de reducción a temperaturas progresivamente superiores. Dado que se obtiene una reducción en la dispersión de níquel y todas las muestras tienen aproximadamente la misma carga real de níquel (Tabla 6.1), la superficie metálica se reduce drásticamente. En el caso de la metanación de CO₂, la fase activa es el níquel en su estado metálico, por lo que la actividad se reduce con el aumento de la temperatura de calcinación-reducción. Además, se observa que el incremento de la temperatura de calcinación-reducción disminuye la basicidad total del DFM y reduce la capacidad de almacenamiento. Así, se propone como DFM óptimo la muestra calcinada a 550 °C (NiNa 550), que tiene la mayor producción de CH₄ (170 μmol g⁻¹ a 400 °C) con una alta selectividad (90%).

6.2. EVALUACIÓN DE LA ADICIÓN DE PROMOTORES

Las propiedades fisicoquímicas y la actividad de los DFMs se puede promover utilizando un segundo metal que mejore la dispersión del Ni y/o reduzca su interacción con el soporte. Con la incorporación de un promotor también se pretende aumentar la capacidad de adsorción de CO₂ e H₂, así como aumentar la estabilidad de los DFMs sintetizados. Para este propósito se seleccionan diferentes promotores, como compuestos alcalinos (Ca), lantánidos (La, Ce) y metales de transición (Fe, Co, Mn, Pd, Ru) para añadirlos en pequeñas

cantidades (1% en peso) al DFM 10% Ni 10% Na₂CO₃/Al₂O₃, e intentar aumentar su actividad en la adsorción de CO₂ y metanación in situ. Los promotores se coimpregnan con el níquel y la nomenclatura adoptada para las muestras es P-NiNa, donde P es el promotor. Todos los DFMs se calcinan (550 °C) y reducen (500 °C) a las condiciones óptimas establecidas en la sección anterior.

6.2.1. Propiedades fisicoquímicas

La Tabla 6.2 resume los resultados de los análisis de caracterización, recogiendo el contenido real de Ni y de promotor, la superficie BET, el tamaño de partícula y la dispersión de la fase metálica. Se muestran los resultados para todos los DFMs sintetizados junto el DFM de referencia NiNa (sin promotor) y el soporte. La carga real de Ni y la carga de promotor están cerca de los valores nominales de 10 y 1% en peso en todos los casos. En el caso del DFM Ru-NiNa no es posible la cuantificación de Ru por la dificultad de obtener su completa digestión [152].

La adición de diferentes promotores apenas afecta la superficie específica, obteniéndose valores entre 123 y 132 m² g⁻¹ (Tabla 6.2). Los espectros XRD de los catalizadores con promotor (no mostrados) no difieren del de la muestra de referencia (NiNa), a excepción de los espectros de los DFMs Ce-NiNa y Pd-NiNa, que presentan señales de baja intensidad correspondientes a CeO₂ y PdO, respectivamente. La ausencia de otros picos detectables en XRD sugiere que los promotores están muy dispersos en los DFMs. El tamaño medio de cristal de NiO —estimado por la ecuación de Scherrer— muestra valores en el rango 17-23 nm para todas las muestras preparadas (Tabla 6.2), revelando que la adición de promotores no afecta significativamente al tamaño de partícula de NiO.

La Figura 6.8 recoge las micrografías TEM de los DFMs con promotor y la muestra NiNa de referencia. Las áreas más oscuras se atribuyen al Ni y/o al promotor debido al mayor número atómico con respecto al Al y al Na. Estudios

Tabla 6.2. Propiedades fisicoquímicas de los DFMs con promotores, junto con la Al₂O₃ estabilizada a 600 °C y la muestra de referencia (NiNa).

Muestra	Cont. Ni, %	Cont. P*, %	S _{BET} , m ² g ⁻¹	d _c (XRD), nm	d _c (TEM), nm	D _m , %
Al ₂ O ₃ **	-	-	196,1	-	-	-
NiNa	9,4	-	130,3	18,3	9,6	2,3
La-NiNa	10,0	0,9	126,6	23,3	9,2	2,3
Co-NiNa	9,7	0,9	129,6	19,6	10,1	2,6
Fe-NiNa	9,4	0,9	130,2	19,8	9,0	1,6
Ca-NiNa	9,1	1,2	123,1	20,5	9,5	1,9
Ce-NiNa	9,2	0,9	124,4	21,2	9,2	2,1
Ru-NiNa	9,4	-	130,5	16,8	8,4	5,5
Pd-NiNa	10,1	1,5	126,0	18,7	9,0	2,3
Mn-NiNa	9,1	0,9	132,6	19,7	9,8	2,6

* P=promotor

** estabilizada a 600°C

de la bibliografía han indicado que las áreas circulares más oscuras, se corresponden únicamente a partículas de Ni para los DFMs NiNa, La-NiNa, Ca-NiNa, Ce-NiNa y Mn-NiNa [153-156]. Por otro lado, se han mostrado evidencias de partículas bimetalicas en el caso de Co-NiNa, Pd-NiNa, Ru-NiNa y Fe-NiNa, en las que el Ni y el promotor pueden incluso alearse [157-159]. Contando al menos 100 partículas, se determina el tamaño de partícula medio metálico o bimetalico y se recoge en la Tabla 6.2. De acuerdo con los resultados de XRD, se detectan tamaños de partícula metálicos similares en el intervalo de 8,4-10,1 nm independientemente de la naturaleza del promotor. En concreto, la muestra Ru-NiNa presenta las partículas más pequeñas (8,4 nm). En este sentido, algunos autores han indicado que debido al mayor punto de fusión del Ru en comparación con el Ni [160], el Ru puede actuar como un caparazón con el Ni en el núcleo, permaneciendo protegido de la sinterización durante la etapa de calcinación [157]. Además, la fuerte interacción entre el Ni y el Ru también evita

que las nanopartículas de níquel se sintericen [161]. Estas razones pueden explicar el tamaño de partícula más pequeño observado para el DFM Ru-NiNa.

La Tabla 6.2 recoge también los valores de dispersión estimados por quimisorción de H₂. Los DFMs con Fe y Ca presentan una dispersión

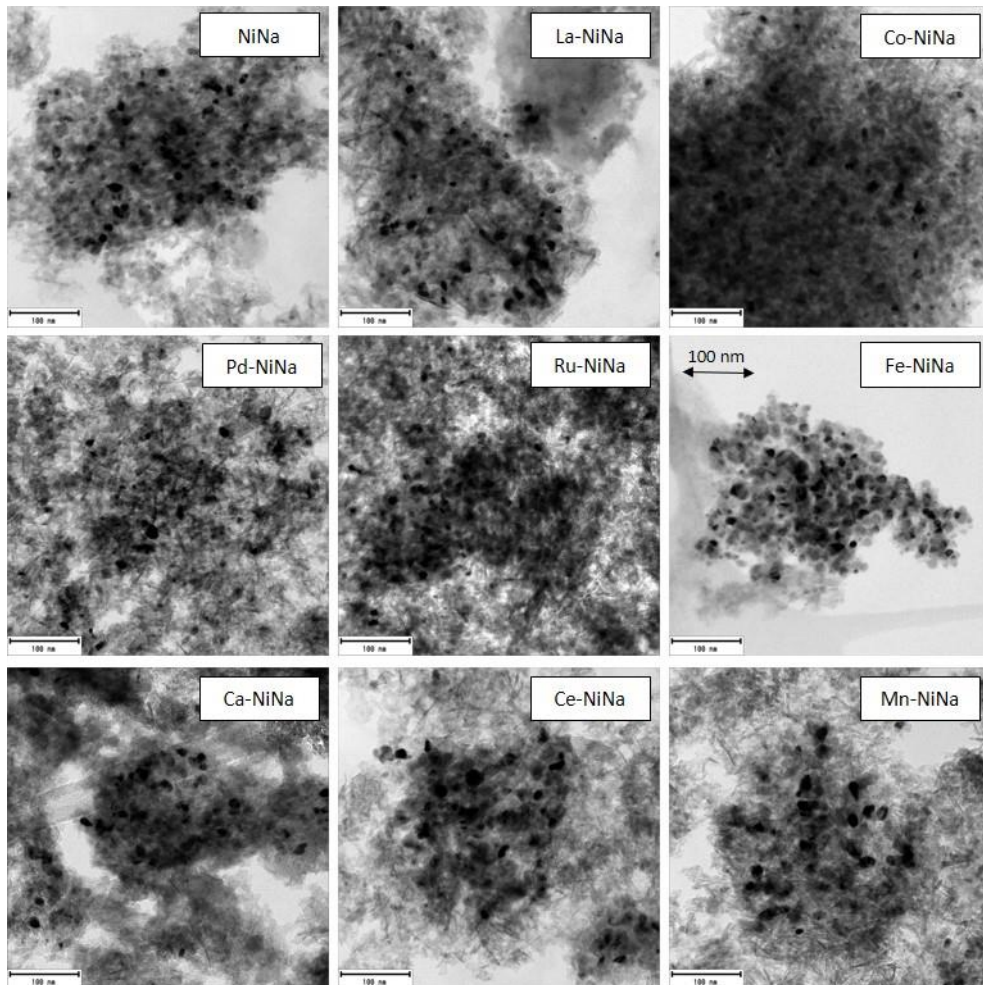


Figura 6.8. Imágenes TEM de los DFMs con promotores junto con la muestra de referencia (NiNa).

ligeramente menor, mientras que el resto de DFMs presentan valores similares a los mostrados por el DFM NiNa sin promotor de referencia. Solo la muestra Ru-NiNa presenta una mayor dispersión de 5,5%. Téngase en cuenta que algunos promotores, como La, Co, Fe, Ca, Ce y Mn, permanecen en su forma de óxido durante la quimisorción de H₂, ya que el tratamiento de prerreducción a 500 °C no es suficiente para reducir completamente su estado de oxidación a cero [153, 155, 156, 158, 159, 162]. Por lo tanto, esos promotores no contribuyen a la quimisorción de H₂. Por el contrario, el Ru y el Pd se reducen a Ru⁰ y Pd⁰ durante el tratamiento de prerreducción (tal y como se observará por H₂-TPR más adelante) y, en su estado reducido, también pueden participar en la quimisorción de H₂, con una estequiometría de H/Me=1/1 (Me=Ru o Pd) [125, 163]. Para esas muestras (es decir, Ru-NiNa y Pd-NiNa), los valores mostrados en la Tabla 6.2 corresponden a una dispersión de metal conjunta.

La muestra Ru-NiNa presenta una dispersión de 5,5%. Esta dispersión se corresponde con una capacidad de quimisorción de H₂ de 83,2 μmol g⁻¹. En una muestra preparada anteriormente con Ru en condiciones similares (Ru10Na, ver Tabla 4.2) se ha alcanzado una dispersión de 18,7%, lo que corresponde a una capacidad de quimisorción de H₂ de 74,4 μmol g⁻¹. Teniendo en cuenta que el DFM Ru10Na está compuesto por un 4% de Ru y el DFM Ru-NiNa por un 1%, el rutenio en el DFM Ru-NiNa sería capaz de quimisorber 18,6 μmol H₂ g⁻¹. Por lo tanto, el resto le correspondería al níquel (64,6 μmol g⁻¹). La muestra NiNa sin adsorbente de referencia presenta una dispersión de 2,3%, lo que corresponde a una capacidad de quimisorción de H₂ 39,2 μmol g⁻¹. Por lo tanto, en el DFM Ru-NiNa la contribución a la quimisorción de H₂ del níquel (64,7 μmol g⁻¹) es notablemente superior que en el DFM de referencia (39,2 μmol g⁻¹). Como se ha explicado anteriormente, la presencia de Ru evita la sinterización del níquel, y por lo tanto, aumenta la capacidad de quimisorber H₂ y, por consiguiente, su dispersión metálica.

6.2.1.1. Técnicas a temperatura programada con CO₂ e H₂

La adición de promotores apenas modifica la evolución de la desorción de CO₂ durante los experimentos CO₂-TPD. Se obtienen perfiles de desorción de CO₂ casi idénticos entre la muestra de referencia (NiNa) y los DFMs con diferentes promotores. Por lo tanto, la adición de promotores no modifica significativamente la basicidad de los DFMs, y se obtienen evoluciones muy similares a la de la muestra NiNa 550 (Figura 6.3) del aparatado anterior.

Por otro lado, la Figura 6.9 recoge la evolución del consumo de H₂ durante la reducción a temperatura programada para los DFMs con promotores y el DFM sin promotor de referencia (NiNa). Las muestras con La, Co, Fe, Ca y Ce tienen perfiles de consumo de H₂ similares a los mostrados por la muestra de referencia. Por un lado, el La₂O₃ y el CaO no se reducen en el rango de

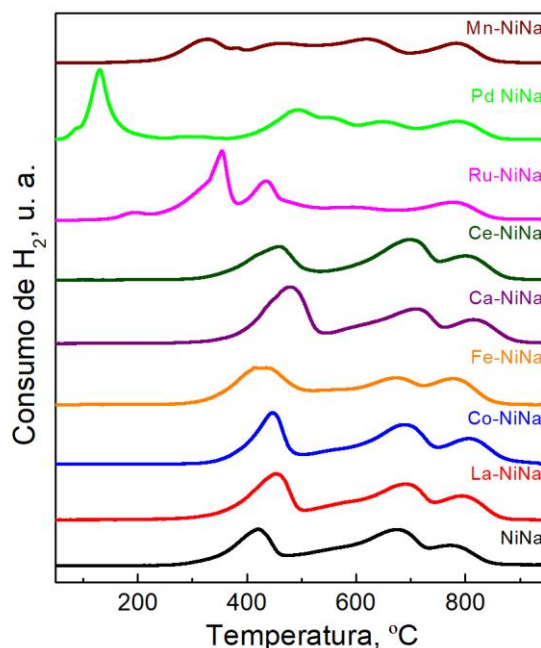


Figura 6.9. Evolución del consumo de H₂ a temperatura programada para los DFMs con promotores junto con la muestra de referencia (NiNa).

temperatura estudiado. Por otro lado, se espera que el Co_3O_4 , el CeO_2 y el Fe_2O_3 se reduzcan mediante las siguientes etapas: $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$, $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$, respectivamente [162, 164, 165]. Sin embargo, el consumo de H_2 correspondiente a la reducción de dichos promotores es de menor importancia con respecto a la reducción del Ni. Nótese que la carga de Ni es del 10% en peso y la del promotor 1%. En consecuencia, no se observan consumos específicos de H_2 en el experimento H_2 -TPR atribuidos a la reducción del promotor, quedando solapados con la reducción del Ni. Por lo tanto, la interpretación de la evolución del consumo de H_2 para los DFM promovidos con La, Co, Fe, Ca y Ce es análoga a la del DFM NiNa 550 de la sección anterior.

Por el contrario, los perfiles H_2 -TPR se modifican notablemente para DFM con Pd, Ru y Mn. La evolución del consumo de H_2 durante el experimento H_2 -TPR del DFM Pd-NiNa presenta un primer pico de consumo centrado en 140°C con un hombro alrededor de 90°C . Este consumo de H_2 corresponde a la reducción de PdO a Pd [166], junto con la reducción de nitratos residuales a NH_3 . A temperaturas más altas, se pueden observar los consumos de H_2 ya descritos para la muestra NiNa de referencia, pero con menor intensidad, revelando que alguna fracción de Ni ya se ha reducido. Mihet y cols. [48] también observaron una mejora en la reducibilidad del níquel debido a la presencia de Pd.

Por otro lado, la adición de manganeso también modifica la reducibilidad del DFM. Zhao y cols. [167] reportaron que la presencia de manganeso reduce la interacción entre el níquel y la alúmina, facilitando la reducción de especies $\alpha\text{-NiO}$ a temperaturas más bajas. Wu y cols. [45] también observaron que la adición de Mn mejoraba la reducibilidad en mayor medida que otros promotores (Fe, Co y Cr) para un catalizador a base de Ni soportado sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. La reducción de manganeso también ocurre durante el H_2 -TPR, primero de Mn_2O_3 a Mn_3O_4 y luego de Mn_3O_4 a MnO .

Finalmente, en la muestra Ru-NiNa, el primer pico centrado en 210°C se asigna a la reducción de RuO_2 [168]. El segundo pico de consumo a 355°C se

asigna a la reducción de nitratos residuales a NO y NH₃ por la presencia de Ru⁰. El tercer pico de consumo, centrado en 435 °C, se asigna a la producción de CH₄ por agrupaciones de Ni/Ru, junto con la reducción de especies α-NiO. Los dos últimos picos de consumo corresponden a la reducción de las especies β-NiO y γ-NiO, centradas en 600 y 785 °C, respectivamente. Nótese que el consumo de H₂ a alta temperatura debido a la reducción de especies β- y γ-NiO es notablemente menor en comparación con la muestra de referencia, lo que nuevamente evidencia que el Ru promueve la reducción del Ni a temperaturas más bajas. Este hecho es de gran importancia ya que el Ni metálico es el centro activo para la hidrogenación del CO₂ y, por tanto, se esperaría que la actividad en la hidrogenación aumentase con la cantidad de níquel reducible.

6.2.2. Actividad catalítica de los DFMs en ciclos sucesivos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄

A partir de ciclos consecutivos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ (análogos a los mostrados en los apartados 4.5 y 5.6 de los Capítulos 4 y 5), se determinan los parámetros catalíticos para los DFMs con diferentes promotores. La Figura 6.10 muestra la evolución de los parámetros catalíticos en función de la temperatura para los DFMs con promotores y la muestra de referencia. La producción de CH₄ (Figura 6.10b) y CO (Figura 6.10c) están directamente relacionadas con la capacidad de almacenamiento de CO₂ (Figura 6.10a). Para todos los experimentos, el balance de carbono se cierra en 95-105%. En general, la adición de promotores mejora la capacidad de almacenamiento de CO₂ y la producción de CH₄, especialmente a temperaturas intermedias-altas.

El DFM Ru-NiNa logra la producción más alta de CH₄ en todo el rango de temperatura, pero más específicamente a baja temperatura. La mayor actividad del DFM Ru-NiNa a baja temperatura está relacionada con un efecto sinérgico entre el Ru y el Ni. Como se ha observado en el experimento H₂-TPR (Figura 6.9), el Ru es capaz de promover la reducción del Ni a menor

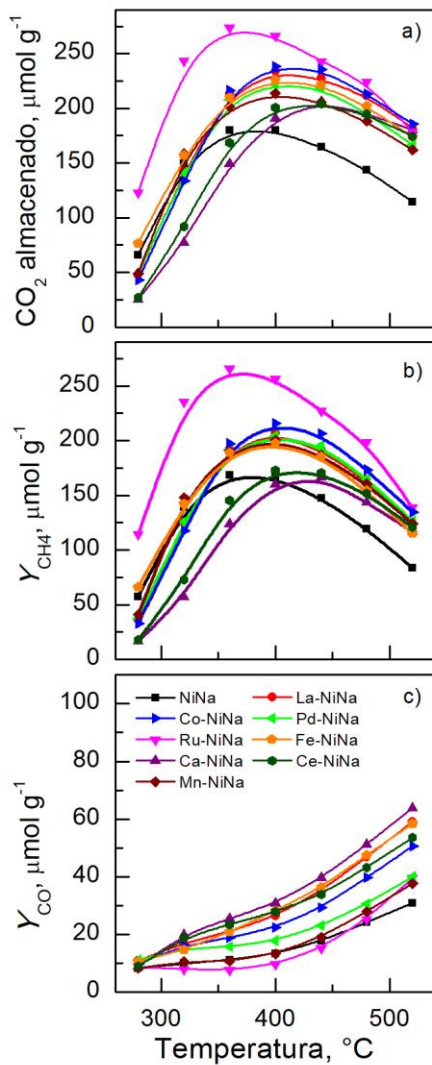


Figura 6.10. Evolución del almacenamiento de CO₂ (a) y las producciones de CH₄ (b) y CO (c) con la temperatura para los DFMs con promotores junto con la muestra de referencia (NiNa).

temperatura y, por lo tanto, aumentar la cantidad de centros activos para la hidrogenación de CO₂. Liu y cols. [49] también observaron una mejora de la actividad después de la incorporación de Ru a un catalizador basado en níquel para la metanación de CO₂ con alimentación continua de CO₂ e H₂. También destacaron los efectos sinérgicos entre los catalizadores bimetalicos de Ni y Ru, así como las capacidades mejoradas de quimisorción de H₂ y CO₂ después de la adición de promotores.

El DFM Ru-NiNa obtiene una producción máxima de CH₄ de 266 μmol g⁻¹ a 360 °C con una producción de CO inferior a 10 μmol g⁻¹. Es decir, maximiza la producción de CH₄ mientras minimiza la producción de CO (no deseado). Por lo tanto, el DFM Ru-NiNa es el más activo y selectivo entre los estudiados y, en consecuencia, se propone como el DFM más adecuado para el almacenamiento de CO₂ y la hidrogenación in situ a CH₄ en ciclos consecutivos. Los DFMs basados en Na₂CO₃ con un único metal, mostrados en los capítulos anteriores, Ru10Na (Capítulo 4) y 10NiNa (Capítulo 5), producen 185 y 383 μmol de CH₄ g⁻¹, respectivamente. La muestra óptima de esta sección (Ru-NiNa) produce 266 μmol g⁻¹, resultando un valor intermedio.

El DFM Co-NiNa es el siguiente en el orden de actividad, produciendo 216 μmol g⁻¹ de CH₄ a 400 °C. El cobalto es el siguiente metal, después del níquel, en la escala de actividad intrínseca para la metanación de CO₂ [42]. La afirmación anterior indica claramente que la promoción con bajas cantidades de cobalto (con menor actividad intrínseca que el Ni) crea un efecto sinérgico, que finalmente mejora en gran medida la actividad con respecto a la muestra NiNa sin promotor. Este efecto sinérgico no parece estar relacionado con la capacidad del Co para mejorar la reducibilidad del Ni, ya que no se han observado cambios significativos en la reducibilidad de la muestra con respecto a la muestra de referencia (NiNa).

Siguiendo la escala de actividad con respecto a la producción de CH₄, se encuentra la muestra La-NiNa, que produce 207 μmol g⁻¹. Se sugiere que la mayor basicidad del La con respecto al Na, aumenta la fuerza de los centros

básicos y promueve la actividad a mayor temperatura. Lue y cols. [47] estudiaron catalizadores para la metanación de CO₂ con alimentación continua de CO₂ e H₂, basados en níquel/zirconia y dopados con pequeñas cantidades de La, Ce, Fe y Co. Observaron interacciones sinérgicas entre el soporte y los metales, obteniendo un mejor rendimiento con un contenido de níquel y zirconia más bajo. También Moghaddam y cols. [162] observaron sinergias entre el níquel y el segundo metal, para un catalizador de Ni/Al₂O₃ dopado con Fe, Co, Zr, Cu y La. Por último, se recoge la comparativa entre todos los promotores utilizados, resultando en el siguiente orden decreciente: Ru (266 μmol g⁻¹)>Co (238 μmol g⁻¹)> La (222 μmol g⁻¹)> Pd (204 μmol g⁻¹)> Mn (200 μmol g⁻¹)> Fe (199 μmol g⁻¹)> Ce (172 μmol g⁻¹)> Ca (167 μmol g⁻¹).

Finalmente, se compara la producción obtenida por el DFM Ru-NiNa con muestras similares de la bibliografía. Para poder realizar la comparación, del mismo modo que en el Capítulo anterior, se utiliza la producción de CH₄ por gramo de DFM y por minuto (P_{CH_4}) y la conversión de H₂ (X_{H_2}). El DFM Ru-NiNa presenta una producción de 44,3 μmol g⁻¹ min⁻¹ y una conversión de H₂ de 10,9 %. Arellano-Treviño y cols. [169] también sintetizaron DFMs bimetalicos con níquel y rutenio y obtuvieron una producción de 4,5 μmol g⁻¹ min⁻¹ y una conversión de H₂ de 2,1 %. Por lo tanto, se puede concluir nuevamente que los DFMs de esta Tesis Doctoral presentan una mayor producción de CH₄ por unidad de tiempo y una mayor conversión de H₂ en comparación con los pocos estudios presentes en la bibliografía.

6.3. ESTUDIO DE ESTABILIDAD E INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE O₂

La incorporación de promotores, además de potenciar la actividad y mejorar la selectividad, puede ser una estrategia para mejorar la estabilidad. Dado que en el apartado anterior se ha detectado que la promoción con Ru tiene un efecto positivo sobre la reducibilidad del Ni, se programan una serie de ensayos de mayor duración, extendiendo la operación a un mayor número de

ciclos. Además, también se evalúa el efecto que tiene la incorporación de oxígeno durante la etapa de adsorción, como componente habitual presente en los efluentes gaseosos procedentes de instalaciones de combustión.

La estabilidad de las muestras se evalúa realizando 20 ciclos consecutivos. Los tiempos de las etapas de adsorción e hidrogenación se fijan nuevamente en 1 y 2 minutos, respectivamente y la concentración de CO₂ (etapa de adsorción) e H₂ (etapa de hidrogenación) se establecen en un 10%. A continuación, en los ciclos 21-40, se introduce un 10% de O₂ adicional durante la etapa de adsorción. Entre los ciclos 40 y 41, se hidrogena/regenera el catalizador durante 30 minutos con un 10% H₂/Ar, para posteriormente realizar 10 ciclos más en presencia de O₂ (ciclos 41-50). Finalmente, se realizan 5 ciclos (51-55) nuevamente en ausencia de O₂ durante la etapa de adsorción.

La Figura 6.11 muestra la evolución de la producción de CH₄ y CO con el número de ciclos, para las muestras NiNa y Ru-NiNa. Los primeros 20 ciclos se realizan en ausencia de oxígeno durante la etapa de adsorción y no se observa pérdida de actividad. Este hecho verifica una alta estabilidad para la operación de almacenamiento de CO₂ e hidrogenación a CH₄ en atmósferas libres de oxígeno.

La incorporación de O₂ durante la etapa adsorción (ciclo 21) supone un descenso inmediato de la producción de CH₄. Se observa una reducción del 17% (de 168 a 139 μmol g⁻¹) para la muestra NiNa, y de un 14% (de 241 a 207 μmol g⁻¹) para la muestra Ru-NiNa. Este descenso inicial, va seguido de un período de desactivación progresiva que se aprecia desde el ciclo 21 al 40, en el que la producción de CH₄ disminuye progresivamente. Finalmente, en el ciclo 40, la producción de CH₄ da como resultado 120 y 145 μmol de CH₄ g⁻¹ para las muestras NiNa y Ru-NiNa, respectivamente. Esto significa que la producción de CH₄ se reduce un 32,7% y un 45,0% con respecto a la operación libre de O₂ (ciclo 20). Zheng y cols. [74] también observaron la pérdida de actividad debido a la presencia de O₂ durante el proceso de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄

en etapas sucesivas. Estos autores justificaron la disminución de la actividad debido a la oxidación de la fase activa durante la etapa de adsorción.

A diferencia de la producción de CH_4 , la producción de CO incrementa cuando se introduce un 10% de O_2 durante el período de adsorción para ambos DFMs. La producción de CO aumenta de $11 \mu\text{mol CO g}^{-1}$ en ausencia de O_2 a $27 \mu\text{mol CO g}^{-1}$ cuando se incluye oxígeno para la muestra NiNa. En el caso de la muestra Ru-NiNa, la producción de CO aumenta de $8 \mu\text{mol CO g}^{-1}$ a $34 \mu\text{mol CO g}^{-1}$. Parece que la oxidación parcial de Ni a NiO y Ru a RuO_2 favorece la RWGS y limita la hidrogenación de CO_2 a CH_4 .

A continuación, entre los ciclos 40 y 41, se realiza una regeneración durante 30 minutos con un 10% H_2/Ar . Con esta regeneración de larga

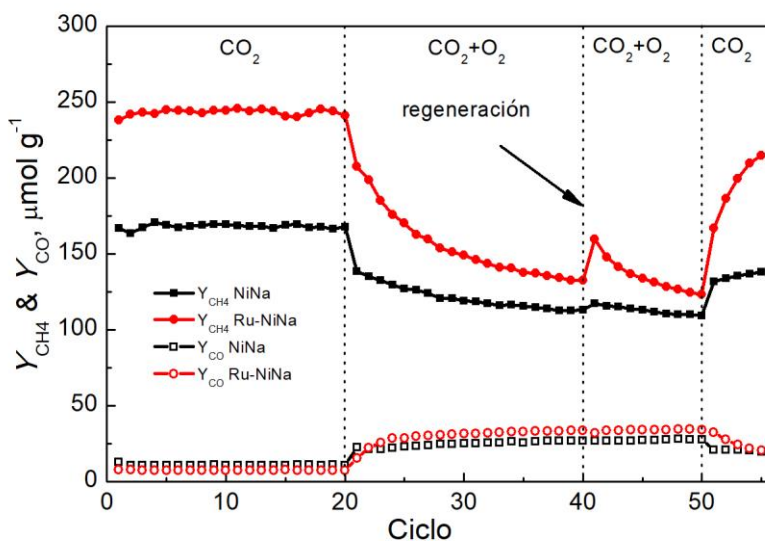


Figura 6.11. Evolución de la producción de CH_4 y CO durante el test de estabilidad para los DFMs NiNa y Ru-NiNa a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Sin oxígeno durante la etapa de adsorción (ciclos 1-20 y 51-55) y con oxígeno (ciclos 21-50), con una regeneración intermedia entre los ciclos 40 y 41.

duración, se intenta evaluar la capacidad de los DFMs para recuperar la actividad. Nótese que después del período de regeneración, la etapa de adsorción de CO₂ se lleva a cabo nuevamente en presencia de oxígeno, como en los ciclos 21-40. La regeneración apenas tiene efecto sobre la producción de CO que se mantiene en niveles similares para ambos DFMs. Para la muestra NiNa, después del largo período de regeneración, la producción de CH₄ tampoco experimenta un incremento relevante, lo que revela una baja capacidad para recuperar su actividad inicial. Por el contrario, el DFM Ru-NiNa recupera parcialmente su actividad, aumentando la producción de CH₄ un 20% (de 133 a 160 μmol g⁻¹) y manteniendo constante la cantidad de CO producida. La recuperación parcial de la actividad se relaciona con el efecto promotor del Ru que facilita la reducción del Ni y permite un aumento de la cantidad de níquel activo. Durante los ciclos posteriores llevados a cabo en presencia de O₂ (ciclos 41-50), la actividad parcialmente recuperada para la muestra Ru-NiNa se pierde de nuevo progresivamente y la producción de metano se reduce un 22% en 10 ciclos (de 160 a 125 μmol g⁻¹).

Finalmente, se realizan 5 ciclos en ausencia de O₂ durante la etapa de almacenamiento, ciclos 51 a 55 (Figura 6.11) de la misma forma que en los primeros 20 ciclos. Ambos DFMs muestran un claro aumento en la producción de CH₄ en el primer ciclo realizado en ausencia de oxígeno. A continuación, la recuperación de la actividad se ralentiza para la muestra NiNa, mientras que la actividad continúa creciendo para la muestra Ru-NiNa. En ambos casos, durante la operación en ausencia de oxígeno, se sugiere que los centros de metal oxidado se reducen gradualmente durante el período de hidrogenación. En el caso de la muestra Ru-NiNa, se reducen un mayor número de centros de Ni debido al efecto promotor del Ru. Por tanto, la producción de CH₄ mejora en mayor medida con respecto a la muestra de referencia NiNa sin promotor. Por otro lado, la producción de CO se reduce cuando se elimina el oxígeno de la corriente de alimentación en la etapa de adsorción. La mayor cantidad de centros metálicos activos de Ni favorece la metanación de CO₂ a expensas de la reacción RWGS.

La muestra Ru-NiNa presenta en todo el estudio de estabilidad una mayor actividad y selectividad hacia la producción de CH_4 que la muestra NiNa de referencia. Estos hechos confirman, una vez más, los efectos sinérgicos entre el níquel y el rutenio, destacando el impacto positivo en la reducibilidad del NiO. Además, la realización de hidrogenaciones intermedias sería una opción plausible para recuperar parcialmente la actividad. Arellano-Treviño y cols. [169] también demostraron la posibilidad de trabajar en ciclos alternos de adsorción de CO_2 e hidrogenación a CH_4 en presencia de O_2 y vapor con un DFM basado en níquel y rutenio.

Para evaluar con mayor profundidad el efecto de la presencia de oxígeno, se compara la evolución temporal de reactivos y productos del ciclo 20 (representativo de un ciclo libre de oxígeno) y del ciclo 40 (representativo de un ciclo que incluye oxígeno durante el período de adsorción). La Figura 6.12 muestra la evolución de la concentración de CO_2 , CH_4 , H_2O y CO a la salida del reactor durante un ciclo de adsorción e hidrogenación en presencia o ausencia de oxígeno a $400\text{ }^\circ\text{C}$ para la muestra de referencia (NiNa).

La escala de la Figura 6.10a no permite observar diferencias entre los perfiles de concentración de CO_2 durante la etapa de adsorción de CO_2 para los ciclos realizados en presencia o ausencia de oxígeno. Sin embargo, se pueden observar algunas diferencias durante el período de hidrogenación. Téngase en cuenta que la concentración de CO_2 no es cero para el ciclo que contiene oxígeno, lo que revela que algunos carbonatos se descomponen a CO_2 y abandonan el reactor sin reaccionar (sin hidrogenar a CH_4). En línea con la afirmación anterior, se observa que la concentración de CH_4 es menor para el ciclo que contiene oxígeno. Inesperadamente, aumenta la formación de H_2O para el ciclo que contiene oxígeno. Dado que se forma una cantidad menor de CH_4 durante el ciclo de hidrogenación, se esperaría que la concentración de H_2O disminuyera según la estequiometría de la reacción de Sabatier. Esta discrepancia se puede explicar de la siguiente manera. Durante el período de almacenamiento de CO_2 , en el que se coalimenta O_2 , el Ni superficial se pasiva y

se forma óxido de níquel debido al ambiente oxidante. A continuación, en el período de hidrogenación posterior, dos efectos limitan el rendimiento de hidrogenación: (i) la reducción de la disponibilidad de superficie metálica de Ni, debido a su oxidación previa, y (ii) el consumo de parte del hidrógeno en la reducción del níquel oxidado ($\text{NiO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$). La reducción de la superficie de Ni metálico y la menor proporción de hidrógeno disponible disminuyen la formación de CH₄ (Figura 10b) y cantidades apreciables de CO₂ abandonan el reactor sin reaccionar (Figura 10a). Sin embargo, la formación de agua se promueve con respecto al ciclo libre de oxígeno. El aumento de la formación de

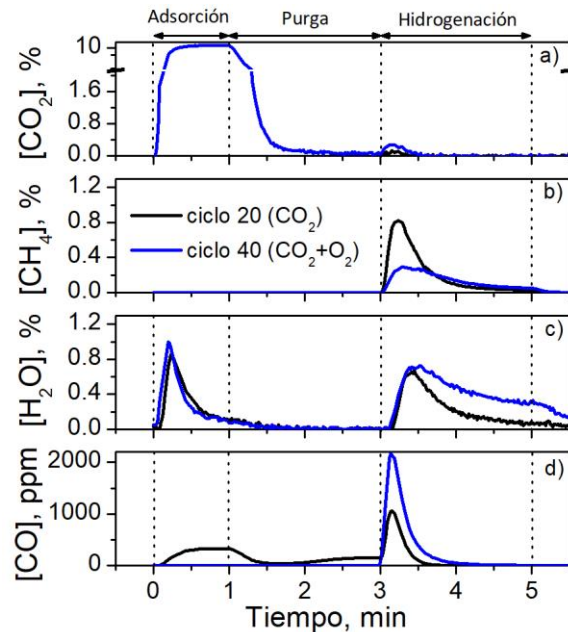


Figura 6.12. Comparación de la evolución de las concentraciones de CO₂, CH₄, H₂O y CO durante los ciclos de adsorción e hidrogenación 20 y 40, en los que se alimenta CO₂ y CO₂+O₂, respectivamente, durante la etapa de adsorción para el DFM de referencia NiNa.

agua durante el período de hidrogenación está directamente relacionado con la reducción del óxido de níquel, que forma H₂O como producto.

La relación H₂O/CH₄ se obtiene integrando las señales de CH₄ y H₂O para toda la operación, es decir, los períodos de adsorción e hidrogenación, y dividiendo los valores obtenidos. Se obtiene la relación H₂O/CH₄ de 1,99 para el ciclo libre de oxígeno. Es decir, la estequiometría de la reacción de Sabatier se satisface con precisión (CO₂+4H₂⇌CH₄+2H₂O). Por el contrario, la relación H₂O/CH₄ es de 4,77 para el ciclo que contiene oxígeno, lo que nuevamente evidencia que además de la hidrogenación del CO₂ se produce una reacción adicional. El aumento de la relación H₂O/CH₄ para el ciclo que contiene oxígeno puede explicarse por el agua adicional formada por la reducción del óxido de níquel.

Con respecto a la formación de CO, se pueden observar algunas diferencias durante los ciclos de adsorción e hidrogenación en presencia o ausencia oxígeno. Durante el período de adsorción, la producción de CO está totalmente inhibida en el ciclo que contiene oxígeno. Anteriormente se ha atribuido la formación de CO a la reacción entre el CO₂ y el H₂ quimisorbido en el níquel metálico para formar CO y H₂O a través de la RWGS. En esta ocasión, en presencia de oxígeno, el H₂ quimisorbido en el níquel metálico se oxida con el O₂ y, por lo tanto, no hay hidrógeno disponible para activar la RWGS, lo que limita la formación de CO. Además, el CO formado a través del RWGS también podría ser oxidado por oxígeno para formar CO₂. El resultado es que no se observa CO durante el período de adsorción. Durante el período de hidrogenación, se promueve la formación de CO si el ciclo de adsorción anterior se ha realizado en presencia de O₂. El hecho de que se consuma parte de hidrógeno en la reducción de especies de NiO limita la disponibilidad de H₂ para reducir el CO₂, es decir, se reduce la relación H₂/CO₂. Falbo y cols. [170] han indicado en sus estudios cinéticos que altas relaciones H₂/CO₂ favorecen la selectividad a CH₄, mientras que las bajas relaciones H₂/CO₂ favorecen la selectividad a CO. Así, la promoción de la producción de CO durante el período

de hidrogenación (después de la etapa de adsorción en presencia de oxígeno) se puede explicar por una menor disponibilidad de H₂. Además, el hecho de que algunas especies de Ni se encuentren oxidadas al comienzo del período de hidrogenación reduce el número de centros activos de níquel metálico. Por tanto, se impide la completa hidrogenación de CO₂ a CH₄ y se favorece la formación de CO (producto de la reducción parcial de CO₂).

Con el fin de tener una imagen completa de la influencia del oxígeno en la capacidad de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄, se llevan a cabo experimentos adicionales. Este nuevo conjunto de experimentos se realiza de manera similar a los mostrados en la Figura 6.11. La única diferencia consiste en que se admite una concentración de CO₂ más baja (1,45%) en el reactor durante el período de adsorción. Por consiguiente, se obtiene una mayor precisión en la integración de la señal de CO₂ y, por lo tanto, en la cuantificación de la cantidad de CO₂ almacenada. La Figura 6.13 muestra la cantidad de CH₄ y

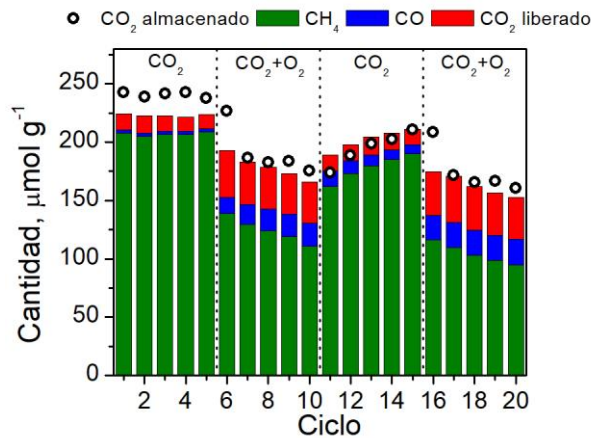


Figura 6.13. Producciones de CH₄ y CO y cantidades de CO₂ almacenado (etapa de adsorción) y liberado (etapa de hidrogenación) durante la operación con y sin oxígeno en la etapa de almacenamiento y una concentración de CO₂ de 1,45% para el DFM Ru-NiNa.

CO producidas durante el período de hidrogenación junto con la cantidad de CO₂ que sale del reactor sin reaccionar. Además, también se incluye la cantidad de CO₂ almacenado en el período de adsorción. La evolución de la producción de CH₄ y CO que se muestra en la Figura 6.13 es cualitativamente similar a la que se muestra en la Figura 6.11. Específicamente, estos nuevos experimentos permiten concluir que la inclusión de oxígeno durante el período de adsorción de CO₂ solo produce una ligera disminución en la cantidad de CO₂ almacenado. Nótese que la cantidad almacenada en el ciclo 5 (CO₂) y en el 6 (CO₂+O₂) o en el 15 (CO₂) y en el 16(CO₂+O₂), representada por círculos huecos, apenas se ve reducida. Por lo tanto, la progresiva disminución de la formación de CH₄ (barras verdes, Figura 6.13), cuando la adsorción de CO₂ se realiza en presencia de O₂ no parece estar gobernada por la menor capacidad de adsorción de CO₂. En cambio, parece que el comportamiento de reducción está limitando el rendimiento general del DFM. Cuando algunas de las especies de Ni se oxidan a NiO debido a la presencia de oxígeno, se inhibe la capacidad de reducción del DFM durante el período de hidrogenación. En consecuencia, se produce menos CH₄. Además, debido al hecho de que los centros de adsorción no se regeneran completamente, se reduce la capacidad de adsorción de CO₂ del período de adsorción posterior.

En general, se puede concluir que la formación de CH₄ disminuye cuando la adsorción de CO₂ se lleva a cabo en presencia de oxígeno debido a los siguientes hechos (ordenados por relevancia): (i) una menor capacidad de reducción; (ii) una menor selectividad hacia CH₄; (iii) una menor capacidad de adsorción de CO₂.

6.4. ANÁLISIS DE LA RELACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS Y LA PRODUCCIÓN DE CH₄ EN LOS DFMS

En los Capítulos 4, 5 y 6 se ha realizado un análisis individualizado de la actividad catalítica alcanzada por los DFMS en la operación dual de adsorción

de CO₂ e hidrogenación a CH₄ y las propiedades fisicoquímicas de dichos materiales. Se ha identificado en todos los casos que la dispersión metálica es el parámetro que tiene la relación más directa con la actividad. Los materiales preparados abarcan dos tipos de metales activos, con dos tipos de adsorbentes y diversas combinaciones de condiciones de preparación y promotores. Por lo tanto, en este apartado se va a realizar un análisis global de toda la información disponible para identificar qué propiedades o características del material tienen más relevancia a la hora de conseguir DFMs más eficientes. Como se han preparado DFMs con cargas metálicas diversas (un 4 % de Ru y un 5, 10 y 15% de Ni) se define un nuevo parámetro (contenido metálico accesible, M) para intentar normalizar los valores de dispersión:

$$M = D_m X_m \cdot 100 \quad (6.1)$$

donde D_m es el valor de la dispersión y X_m el contenido metálico total, ambos en tanto por uno.

Se calculan los valores del coeficiente de correlación de Pearson entre los parámetros obtenidos y la actividad catalítica con el fin de determinar la significación estadística. Se selecciona la producción de CH₄ máxima ($Y_{CH_4,max}$) como valor de referencia para la actividad. Para determinar los coeficientes de correlación de Pearson, se calcula la covarianza entre los valores de los parámetros calculados y la producción de metano y se divide por la desviación típica de la serie de datos de cada parámetro y por la de la producción de CH₄ para eliminar las dimensiones.

La Tabla 6.3 recoge los coeficientes de correlación obtenidos entre el contenido metálico accesible, la superficie metálica, la dispersión metálica, el contenido de adsorbente, el tamaño de partícula de Ni y la superficie BET con la producción de CH₄. Para una interpretación más sencilla, los valores de los coeficientes de correlación se ordenan de mayor a menor. En primer lugar, el metal accesible (M) presenta el coeficiente de correlación más alto (0,751) seguido de la dispersión metálica (0,668) y de la superficie metálica (0,567).

Tabla 6.3. Coeficientes de correlación entre las diferentes variables cuantitativas determinadas y la producción de CH₄ máxima para los DFMs preparados en esta Tesis Doctoral.

	Y_{CH_4max}
M	0,751
D_m	0,668
S_m	0,567
X_{Ads}	0,487
d_c (TEM)	-0,443
S_{BET}	0,388

Dado que los tres parámetros son análogos, se confirma la hipótesis propuesta tras analizar los Capítulos 4, 5 y 6, de que la dispersión es el parámetro más influyente. Por otro lado, se destaca que la utilización del contenido metálico accesible en vez de la dispersión (D_m) o la superficie metálica (S_m) conlleva un coeficiente más alto, por lo tanto, se propone como una buena normalización para diferentes cargas de metal, así como para diferentes metales. Por otro lado, se observa que el contenido de adsorbente (X_{Ads}) también presenta una influencia significativa en la producción de CH₄. Lógicamente, al ser materiales duales compuestos por un metal y un adsorbente, ambos van a influir en su actividad en la operación en ciclos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄. Sin embargo, se demuestra que la influencia de la parte metálica es más notoria.

El coeficiente de correlación de Pearson, entre el metal accesible (M) y la máxima cantidad de CH₄ producida (Y_{CH_4max}), como se ha comentado anteriormente, es el más elevado (Tabla 6.3). Concretamente se obtiene un valor del coeficiente de correlación de Pearson de 0,751, lo cual indica una importante correlación entre las dos variables. Si se eleva al cuadrado el coeficiente de correlación se obtiene el coeficiente de determinación ($r^2=0,564$) el cual indica que el 56,4% de la variabilidad de la producción de CH₄ se explica por el valor del metal accesible (M). En este contexto, se determina si dicho

coeficiente es estadísticamente diferente de cero. Para dicha determinación se aplica un test basado en la distribución de la t de Student. Si el valor del coeficiente calculado supera el valor del error estándar multiplicado por la t de Student con n-2 grados de libertad, se puede afirmar que el coeficiente de correlación es significativo. En esta ocasión, la serie de datos contienen 27 pares de valores, por lo tanto el valor de la t de Student con un 99,95 % de seguridad y 25 grados de libertad es 3,725. El error estándar (S_E) se calcula a partir de la Ec. (6.2) y es 0,132. El producto entre ambos resulta en 0,492, un valor menor que el coeficiente de correlación de Pearson. Por lo tanto, se puede asegurar que el coeficiente de correlación es significativo con un 99,95% de seguridad.

$$S_E = \sqrt{\frac{1-r^2}{n-2}} \quad (6.2)$$

La Figura 6.14 representa la producción máxima de CH₄, frente al contenido metálico accesible para todos los DFMs estudiados en esta Tesis Doctoral. Gráficamente también se puede observar una dependencia entre ambos. Un aumento en la cantidad de metal accesible, conlleva una mayor producción de CH₄. Nótese que si se incluye una línea de tendencia, esta debería pasar por el origen, por consiguiente esta línea presentaría una forma saturante.

Una vez se ha demostrado numéricamente y gráficamente que existe una fuerte dependencia entre el metal accesible y la cantidad máxima de metano producida, se intenta obtener una expresión matemática que relacione ambas variables. En primer lugar, se ajustan los valores a la siguiente ecuación:

$$Y_{CH_4max} = aM^b \quad (6.3)$$

donde Y_{CH_4max} es la cantidad de CH₄ estimada ($\mu\text{mol g}^{-1}$), M el contenido metálico accesible en tanto por ciento y a y b los parámetros de ajuste. Los datos se ajustan por regresión lineal, para ello la Ec. (6.3) se linealiza tomando logaritmos. La Tabla 6.4 recoge el análisis de varianza obtenido de la regresión

Tabla 6.4. Análisis de varianza de la regresión lineal de la Ec. (6.3).

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	0,682	0,682	38,2	1,8 e-6
Residuos	25	0,446	0,018		
Total	26	1,128			

lineal. El valor crítico del test F es una prueba estadística para determinar la distribución de datos en virtud de la teoría del valor predeterminado, y es la forma en que los datos se estructuran sobre la base de la hipótesis de los estándares corrientes. Se obtiene un valor del test F elevado (38,2), dado que el promedio de los cuadrados de la regresión es muy superior en comparación con el de los residuos. El valor de F tabulado con una confianza de 99% es de 7,7.

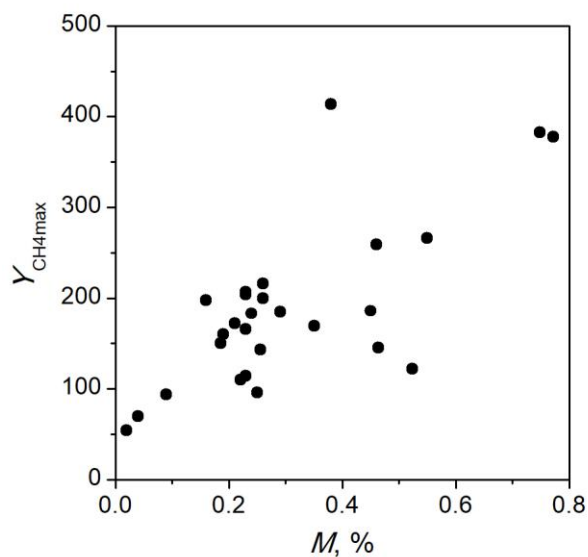


Figura 6.14. Evolución de la producción máxima de CH₄ (Y_{CH_4max}) en función del metal accesible (M) para todos los DFMs sintetizados en esta Tesis Doctoral.

Como es un valor inferior al valor obtenido, se confirma que el modelo es capaz de justificar la mayor parte de las desviaciones. Concretamente se obtiene un valor crítico de F de 1,8 e-6.

Se obtiene un valor de a de 325 con un intervalo de confianza al 95% de 253-419 y un valor de b de 0,47 con un intervalo de confianza al 95% de 0,31-0,63. Para analizar la calidad del ajuste, se calcula el error medio y el coeficiente de determinación, resultando en 61,3 $\mu\text{mol g}^{-1}$ y 0,517, respectivamente. La Figura 6.15 muestra el grafico de paridad entre la producción de CH₄ máxima experimental y la estimada. La mayor parte de los puntos se encuentran próximos a la diagonal marcada por una línea de color rojo.

El valor de b obtenido (0,47), es próximo a 0,5. Este hecho, indica que la producción de CH₄ es proporcional a la raíz cuadrada del metal accesible. Nótese también que el valor de 1 está fuera del intervalo de confianza obtenido.

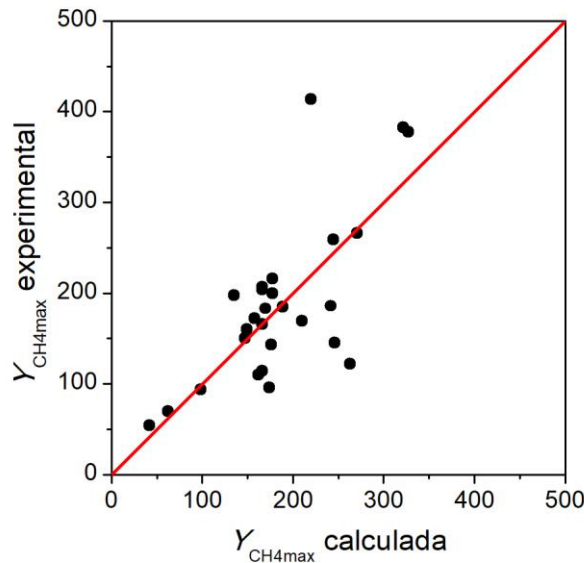


Figura 6.15. Gráfico de paridad entre las cantidades máximas de CH₄ producidas experimentales y calculadas por la Ec. (6.3).

La cantidad de metal accesible es análoga a la superficie metálica. Por lo tanto, el valor del exponente próximo a 0,5 indica también que la producción de metano es proporcional a la raíz cuadrada de la superficie metálica. Por consiguiente, es proporcional al perímetro metálico. Este hecho, indica que posiblemente la zona activa sea el perímetro de las partículas metálicas en contacto con el adsorbente. La Figura 6.16 muestra la disposición propuesta para el adsorbente y las partículas metálicas. El adsorbente se grafica como un disco sobre el cual se depositan las partículas metálicas. La zona de contacto entre las partículas metálicas y el adsorbente se marca con una línea azul punteada.

Por otro lado, los materiales con función dual, además de tener un metal, también están compuestos por un adsorbente. En el análisis de los coeficientes de correlación entre la producción de CH_4 y las distintas variables (Tabla 6.3), se ha demostrado que la carga de adsorbente también tiene influencia en la producción de CH_4 . Por lo tanto a la Ec. (6.3) se le añade un término relativo al adsorbente y se fija el exponente de la cantidad de metal disponible en 0,5, resultando en:

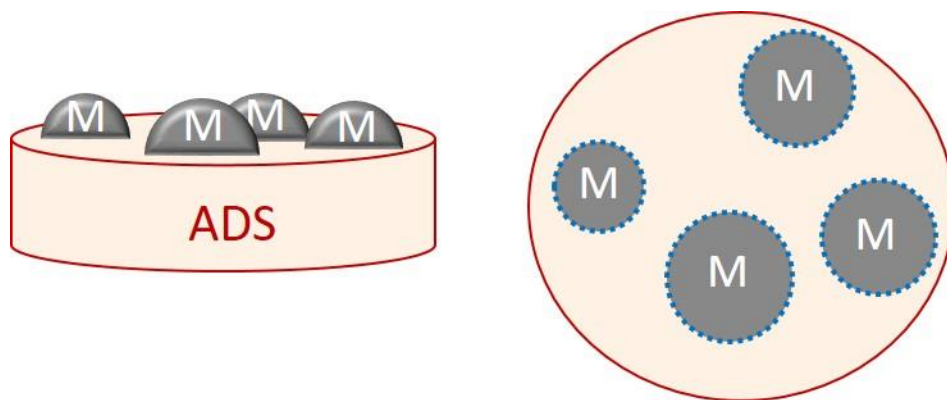


Figura 6.16. Disposición propuesta de las partículas metálicas sobre el adsorbente.

$$Y_{\text{CH}_4, \text{max}} = a\sqrt{M} \left(1 + bX_{\text{Ads}}^c \right) \quad (6.4)$$

donde X_{Ads} es la cantidad de adsorbente en tanto por ciento y a , b y c nuevos parámetros de ajuste. En este caso se ajustan los parámetros por regresión no lineal, concretamente por el ajuste de mínimos cuadrados. El ajuste, resulta en 11,0, 10,7 y 0,46 para los parámetros a , b y c , respectivamente. En esta ocasión, se obtiene un error medio de 54,9 $\mu\text{mol g}^{-1}$ y un coeficiente de determinación de 0,613. La Figura 6.17 recoge el gráfico de paridad del nuevo ajuste. En comparación con la Figura 6.15, los puntos se encuentran más próximos a la diagonal. Adicionalmente, si se comparan los parámetros estadísticos entre los dos ajustes, se confirma que la incorporación del término relativo al adsorbente mejora la calidad del ajuste. Lógicamente, al tratarse de DFMs compuestos por un metal y un adsorbente, ambos influyen en la actividad, sin embargo, se ha demostrado que la dispersión, normalizada como el metal accesible, es la

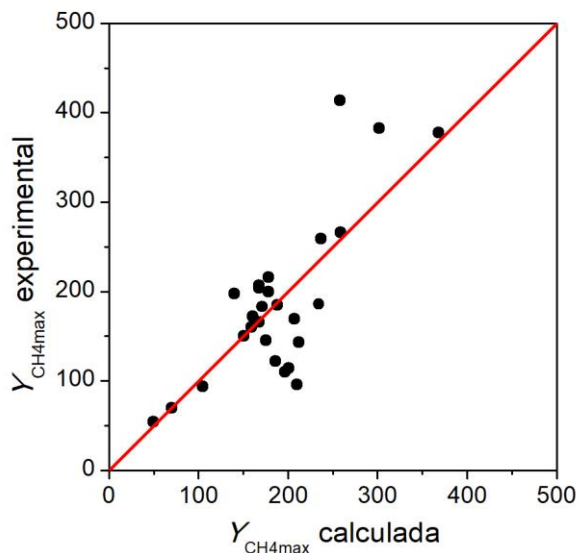


Figura 6.17. Gráfico de paridad entre las cantidades máximas de CH₄ producidas experimentales y calculadas por la Ec. (6.4).

propiedad más influyente. De hecho en la Ec. (6.4), se observa que si $M=0$, no hay producción de CH_4 .

El valor del exponente (parámetro c), es próximo a 0,5, indicando nuevamente que la reacción tiene lugar en el perímetro de contacto entre la partícula metálica y el adsorbente. Este nuevo ajuste, valida la disposición propuesta en la Figura 6.16. Por otro lado, se vuelven a ajustar los parámetros de la Ec. (6.4), fijando el exponente c en 0,5. Lógicamente, apenas se modifica el ajuste, obteniéndose un error medio de $55,0 \mu\text{mol g}^{-1}$, un coeficiente de determinación de 0,612, y los parámetros ajuste, convergen en 11,4 y 9,3. Por lo tanto, a partir de la Ec. (6.5) se podría estimar la cantidad de CH_4 que se va a producir para unos valores de metal disponible (M) y de adsorbente (X_{Ads}) dados.

$$Y_{\text{CH}_4, \text{max}} = 11,4\sqrt{M} \left(1 + 9,3\sqrt{X_{\text{Ads}}}\right) \quad (6.5)$$

En definitiva, se demuestra numéricamente que existe una dependencia entre el metal accesible y la cantidad máxima de metano producida. Asimismo, se demuestra también que a partir del valor del contenido metálico accesible se puede estimar la cantidad de CH_4 máxima que se va a producir. Además, si se añade a la expresión un término relativo al adsorbente, se obtiene una mayor precisión. Por último, se plantea que la zona activa es el perímetro de las partículas metálicas en contacto con el adsorbente, ya que tanto el exponente del metal disponible como el del adsorbente convergen en valores próximos a 0,5.

6.5. VISIÓN GLOBAL Y CONCLUSIONES

La temperatura de calcinación-reducción de los DFMs con formulación $10\text{Ni}10\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ tiene una marcada influencia en sus propiedades fisicoquímicas, así como en su actividad catalítica. El aumento de temperatura de calcinación provoca una reducción de la superficie específica y un aumento

del tamaño medio de los poros, fenómenos provocados por el bloqueo parcial o total de los poros por partículas de níquel cada vez más grandes. El aumento de la temperatura de calcinación-reducción también provoca una mayor sinterización del níquel, así como una mayor interacción con el soporte, lo que conduce a una drástica reducción de la dispersión. Por otro lado, una mayor temperatura de calcinación-reducción también provoca una disminución de la basicidad del catalizador, causada por una peor distribución del adsorbente. En las pruebas de actividad, la muestra calcinada y reducida a menor temperatura (NiNa 550), presenta la mayor cantidad de CO₂ almacenado y la mayor producción de CH₄ por ciclo con una selectividad del 90%. Combinaciones de temperaturas de calcinación y reducción más altas provocan una disminución notable de las propiedades fisicoquímicas, especialmente la dispersión, provocando una disminución de la actividad. Se propone 550-500 °C como temperatura óptima para la calcinación-reducción de los DFMs. Nótese que con la muestra NiNa 550 se aprecia descomposición de restos de nitratos de los precursores durante la hidrogenación. Por lo tanto, no se estudian combinaciones de temperaturas de calcinación-reducción inferiores.

Los promotores se consiguen dispersar correctamente, de hecho solo se observan dos pequeños picos de difracción correspondientes a CeO₂ y PdO, y su incorporación no modifica la basicidad de los DFMs. Asimismo, no provocan cambios significativos en las propiedades fisicoquímicas a excepción del DFM Ru-NiNa que presenta una dispersión del 5,5% más del doble que la muestra de referencia (2,3%). La muestra Ru-NiNa presenta una mayor cantidad de especies fácilmente reducibles de níquel. La presencia de rutenio evita la sinterización durante la etapa de calcinación y reduce la interacción del níquel con la alúmina. La capacidad de almacenamiento de CO₂ y la producción de CH₄ por ciclo, en general, se ve favorecida por la presencia de un promotor a temperaturas medias y altas (360-520 °C). La muestra promovida con Ru presenta destacadamente la mayor producción de CH₄ y selectividad. Por consiguiente, el DFM Ru-NiNa se propone como óptimo. Seguido al DFM promovido con Ru, se encuentra el DFM Co-NiNa y a continuación, el DFM

La-NiNa. Por lo tanto, se destaca la existencia de sinergias que mejoran notablemente la actividad con algunos promotores como el cobalto y el lantano, a pesar de que no se aprecian diferencias durante la caracterización. Por último, se compara el DFM óptimo (Ru-NiNa) con muestras similares de la bibliografía. Se concluye que los DFMs de esta Tesis Doctoral presentan una mayor producción de CH₄ por unidad de tiempo y una mayor conversión de H₂ en comparación con los pocos estudios presentes en la bibliografía

La muestra óptima (Ru-NiNa), presenta una alta estabilidad en el funcionamiento libre de oxígeno, al igual que la muestra de referencia (NiNa). Sin embargo, en presencia de O₂ durante la etapa del almacenamiento, la actividad se reduce por la oxidación progresiva de las fases metálicas para ambas muestras. La disminución de la actividad se asigna por orden de relevancia a una menor capacidad de reducción, a una menor selectividad a CH₄ y a una menor capacidad de adsorción de CO₂. La pérdida de actividad se puede recuperar notablemente, con hidrogenaciones intermedias entre ciclos o realizando ciclos libres de O₂ para el DFM Ru-NiNa.

Se demuestra numéricamente que existe una dependencia entre el metal accesible y la cantidad máxima de metano producida a partir del análisis estadístico de la variabilidad de la actividad de los DFMs. Asimismo, se desarrolla una correlación para estimar la cantidad de CH₄ máxima que se va a producir a partir del valor del contenido metálico accesible y la cantidad de adsorbente. Por último, se plantea que la zona activa es el perímetro de las partículas metálicas en contacto con el adsorbente, ya que tanto el exponente del metal accesible como el del adsorbente convergen en valores próximos a 0,5.

Capítulo 7

MODELADO, SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE CO₂ E HIDROGENACIÓN A CH₄

Chapter 7

MODELING, SIMULATION AND OPTIMIZATION OF CO₂ ADSORPTION AND HYDROGENATION TO CH₄

ABSTRACT

In this chapter, a dynamic kinetic model is developed to describe the CO₂ adsorption and in situ hydrogenation to CH₄ on the DFM 4% Ru 10% Na₂CO₃/Al₂O₃. A one-dimensional isothermal heterogeneous plug flow reactor with axial dispersion is considered, in which the mass transfer resistances between the gas and solid phases are neglected. The model accurately predicts the time evolution of CO₂, CH₄ and H₂O during the cycles of CO₂ adsorption and hydrogenation to CH₄, for a wide range of reagent concentrations (1.4-10.9%) and temperature (250-400 °C), which allows to understand the mechanisms and dynamics of the dual process. The model contemplates the competitive adsorption of CO₂ and H₂O in the same adsorption sites and also the formation of unstable bicarbonates.

Once the model has been developed and validated, different operating scenarios are simulated in order to define optimal operating conditions. Long adsorption and hydrogenation times lead to high CH₄ productions per cycle, but with low CO₂ and H₂ conversion percentages. Therefore, intermediate values, adsorption times close to saturation and hydrogenation times with a high average production rate are desirable. The combination of times $t_{CO_2}/t_{H_2}=60/120$ s is selected as optimal and an operation strategy with three beds in parallel is proposed, one operating in adsorption and two in hydrogenation.

Capítulo 7

MODELADO, SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE CO₂ E HIDROGENACIÓN A CH₄

RESUMEN

En el presente capítulo se desarrolla un modelo cinético dinámico para describir la adsorción de CO₂ y la hidrogenación in situ a CH₄ sobre el DFM 4% Ru 10% Na₂CO₃/Al₂O₃. Se considera un reactor de flujo pistón heterogéneo isoterma unidimensional con dispersión axial, en el que se obvian las resistencias a la transferencia entre el gas y el sólido. El modelo predice con precisión la evolución temporal de CO₂, CH₄ y H₂O durante los ciclos de almacenamiento de CO₂ e hidrogenación a CH₄, para un amplio intervalo de concentraciones de reactivos (1,4-10,9%) y temperatura (250-400 °C), lo que permite comprender los mecanismos y la dinámica del proceso dual. El modelo contempla la adsorción competitiva de CO₂ y H₂O en el mismo centro de adsorción y también la formación de bicarbonatos inestables.

Una vez desarrollado y validado el modelo se simulan diferentes escenarios de operación con el fin de definir unas condiciones óptimas de funcionamiento. Largos tiempos de adsorción e hidrogenación conducen a altas producciones de CH₄ por ciclo, pero con bajos porcentajes de conversión de CO₂ e H₂. Por lo tanto, son convenientes valores intermedios, tiempos de adsorción cercanos a la saturación y tiempos de hidrogenación con una alta velocidad de producción media. Se selecciona la combinación de tiempos $t_{CO_2}/t_{H_2}=60/120$ s como óptima y se propone una estrategia de operación con tres lechos en paralelo, uno operando en adsorción y dos en hidrogenación temporalmente desfasados.

7. MODELADO, SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE CO₂ E HIDROGENACIÓN A CH₄

El modelado y simulación es una herramienta de gran utilidad para el correcto diseño del reactor y la elección de las condiciones óptimas de operación, sin la necesidad de recursos materiales. Concretamente, el modelado de ciclos consecutivos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ puede definir la duración de los ciclos de adsorción e hidrogenación, la temperatura o la dosis de H₂ durante la hidrogenación, entre otras condiciones de operación.

El modelado de la adsorción de CO₂ o la adsorción conjunta de CO₂ y H₂O ya ha sido estudiada [90-92]. En la introducción de esta Tesis Doctoral se ha realizado una revisión detallada de estos trabajos. Sin embargo, hasta donde alcanza mi conocimiento, el modelado del proceso de adsorción de CO₂ seguido de una etapa de reacción (hidrogenación a CH₄) en ciclos sucesivos aún no ha sido publicado.

En este Capítulo se desarrolla un modelo capaz de predecir la evolución temporal de reactivos y productos en un amplio rango de temperaturas y concentraciones de reactivos. El modelo se desarrolla a partir del mecanismo completo propuesto en el Capítulo 3. El catalizador seleccionado para desarrollar el modelo es el DFM 4% Ru 10% Na₂CO₃/Al₂O₃ (Ru10Na), el cual presenta una alta producción de CH₄ en un amplio rango de temperatura tal y como se ha visto en el Capítulo 4.

A partir del modelo desarrollado, se realizan distintas simulaciones variando la duración de las etapas con el fin de obtener unas condiciones óptimas de operación. Para ello, se establecen la conversión de CO₂, la conversión de H₂ y la producción de CH₄ como parámetros catalíticos de medida de la actividad y se cuantifican y comparan en función de las condiciones operacionales. Por último, en base a los resultados obtenidos se propone una estrategia óptima de operación.

7.1. HIPÓTESIS DEL MODELO

7.1.1. Ecuaciones cinéticas

Tal y como se ha descrito en el Capítulo 3, la operación de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ consta de reacciones en las que participan especies adsorbidas (carbonatos, hidróxidos y bicarbonatos) y especies gaseosas (CO₂, H₂, CH₄ y H₂O). De forma general, las ecuaciones cinéticas del modelo dependen de las concentraciones de reactivos en la fase gaseosa y de la cantidad de especies adsorbidas.

La Figura 7.1 muestra mediante una representación los mecanismos propuestos en el Capítulos 3 para la adsorción y para la hidrogenación junto con la evolución cualitativa de reactivos y productos durante la operación. En la etapa de adsorción, el CO₂ se puede adsorber sobre un centro libre ($\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3$) o sobre un centro hidratado ($2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) desplazando y liberando el H₂O a la fase gaseosa. Adicionalmente, el CO₂ se puede adsorber junto con una molécula de H₂O sobre un centro ya carbonatado para formar un bicarbonato ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaHCO}_3$). Por otro lado, durante la etapa de hidrogenación se produce simultáneamente CH₄ y H₂O a través de la reacción de Sabatier ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$). Además, una parte del agua producida puede ser adsorbida en un centro de almacenamiento ($\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaOH}$). Todas las reacciones anteriores componen el mecanismo de la reacción durante las etapas de adsorción e hidrogenación y se ilustran en la parte superior de la Figura 7.1.

El modelo desarrollado en esta Tesis Doctoral es el primero que ajusta el proceso cíclico de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄. El modelo utiliza factores de cobertura para cuantificar las especies adsorbidas de la misma manera que estudios similares de adsorción-desorción [171-173]. Sin embargo, a diferencia de los pocos estudios de adsorción-desorción conjunta de CO₂ y H₂O en los que se proponen diferentes tipos de centros [92], el modelo propuesto plantea la existencia de un único tipo de centro de adsorción. Además, en el

modelo de esta Tesis Doctoral se propone un novedoso sistema de interacciones entre los centros de adsorción, el CO₂ y H₂O.

El factor de cobertura de CO₂ (θ_{CO_2}) se define como la cantidad de CO₂ adsorbido en los centros de almacenamiento con respecto a la capacidad máxima de almacenamiento de CO₂ (Ω). Para calcular Ω experimentalmente, se llevan a cabo ciclos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ prolongando el período de hidrogenación hasta obtener la regeneración completa del catalizador. Se considera la regeneración completa del catalizador cuando no se observan productos que contienen carbono (CH₄) en la corriente de salida del reactor ($[CH_4] < 5 \text{ ppm}$). El período de adsorción de CO₂ subsiguiente se extiende

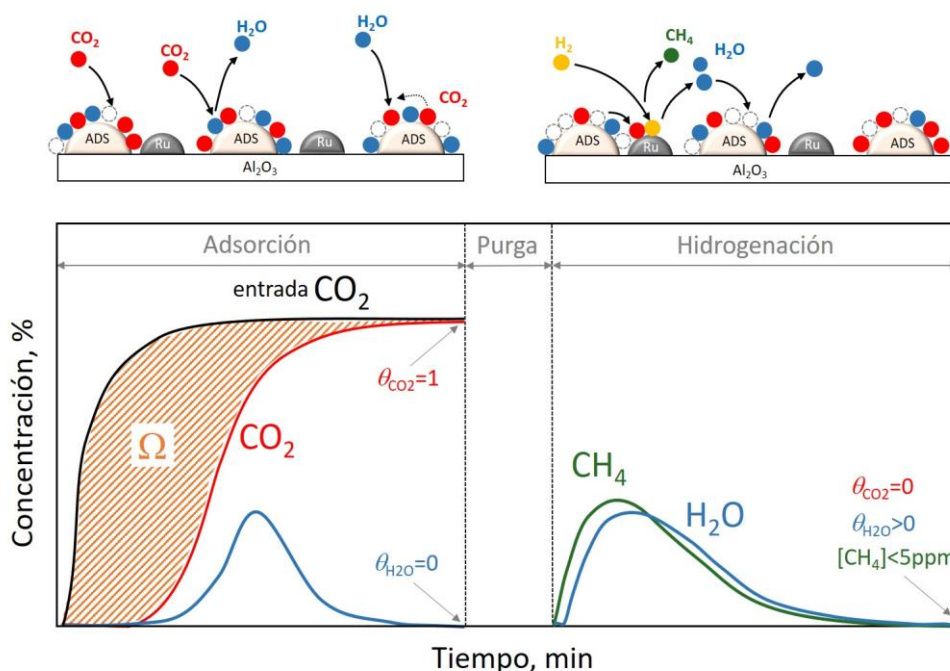


Figura 7.1. Mecanismos propuestos para la adsorción y para la hidrogenación junto con la representación esquemática de la operación.

hasta que el catalizador se satura con CO₂. En estas condiciones experimentales, es decir, regeneración completa durante el período de hidrogenación y saturación total durante el período de adsorción, la capacidad máxima de almacenamiento de CO₂ (Ω) se calcula mediante la Ec. (2.1) del apartado 2.4 del Capítulo materiales, métodos y equipos. En el esquema de la operación mostrado en el Figura 7.1 la capacidad máxima de almacenamiento de CO₂ (Ω) se corresponde con el área rayada de color naranja.

Durante la operación, el factor de cobertura de CO₂ es 0 ($\theta_{CO_2}=0$) cuando el catalizador se encuentra regenerado por completo (final de la etapa de hidrogenación, Figura 7.1). Por el contrario, el factor de cobertura de CO₂ es 1 ($\theta_{CO_2}=1$) cuando el catalizador se encuentra completamente saturado por CO₂ (final de la etapa de adsorción, Figura 7.1). Nótese que en la representación esquemática de la Figura 7.1 la hidrogenación y la adsorción se extienden hasta la regeneración completa y hasta saturación, respectivamente. Por último, durante el resto de la operación, el factor de cobertura toma valores comprendidos entre $0 \leq \theta_{CO_2} \leq 1$ dependiendo del estado del catalizador.

El factor de cobertura de H₂O se define como la cantidad de H₂O adsorbida en los centros de almacenamiento con respecto a la capacidad máxima de almacenamiento de CO₂ (Ω). Como ocurre para el θ_{CO_2} , dependiendo del estado del catalizador, el factor de cobertura de H₂O toma valores comprendidos entre $0 \leq \theta_{H_2O} \leq 1$. Tal y como se ha detallado ampliamente en el Capítulo 3, durante la etapa de hidrogenación se produce CH₄ y H₂O con una relación 1 a 2, y parte del H₂O producida se queda adsorbida en los centros de almacenamiento. En este contexto, al final de la etapa de hidrogenación el factor de cobertura de H₂O toma valores superiores a cero ($\theta_{H_2O} > 0$). Por otro lado, durante la etapa de adsorción, el CO₂ desplaza al H₂O adsorbida y, por consiguiente, si se extiende la etapa hasta saturación, al final de ésta $\theta_{H_2O}=0$ (Figura 7.1).

La estequiometría de adsorción de H₂O ($\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaOH}$) y CO₂ ($\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3$) es de una molécula de CO₂ o una molécula de H₂O por cada centro de almacenamiento (Na₂O). Como el CO₂ y el H₂O compiten por los mismos centros de adsorción, en cualquier momento $0 \leq \theta_{\text{CO}_2} + \theta_{\text{H}_2\text{O}} \leq 1$. Adicionalmente, el modelo también considera la formación de especies tipo bicarbonato ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaHCO}_3$) cuando coexisten CO₂ y H₂O en la fase gaseosa. Téngase en cuenta que la formación de bicarbonatos significa que una molécula adicional de CO₂ y H₂O se adsorbe en un centro de adsorción ya carbonatado (Na₂CO₃). Se propone que el CO₂ es suministrado por un centro de adsorción vecino y el H₂O se adsorbe de la fase gaseosa. Por lo tanto, la formación de bicarbonatos se considera un depósito inestable para el almacenamiento de H₂O sin implicación en el almacenamiento de CO₂. La cobertura superficial de bicarbonatos se define como $\theta_{\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2}$. En presencia de bicarbonatos, la suma de las coberturas superficiales de CO₂ (θ_{CO_2}), H₂O ($\theta_{\text{H}_2\text{O}}$) y $\theta_{\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2}$ podría exceder 1, ya que una molécula de H₂O se adsorbe en un centro ya carbonatado. Adicionalmente, la fracción de centros libres se determina en cualquier momento por $(1 - \theta_{\text{CO}_2} - \theta_{\text{H}_2\text{O}})$.

En el modelo se proponen ecuaciones cinéticas independientes para las distintas etapas que componen un ciclo de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄. Para ello, se distinguen cuatro períodos diferentes durante el experimento: i) adsorción; ii) purga; iii) hidrogenación; y iv) purga. Se proponen ecuaciones cinéticas específicas para cada período en base al mecanismo de reacción descrito en el Capítulo 3 y se recogen en las siguientes subsecciones. La Tabla 7.1 recoge el mecanismo propuesto en el Capítulo 3 expresando los centros de adsorción (Na₂O) como θ con el fin de facilitar la interpretación de las ecuaciones cinéticas al lector.

7.1.1.1. Período de almacenamiento de CO₂

Se proponen la Ec. (7.1) y la Ec. (7.2) como ecuaciones cinéticas para describir la velocidad de formación de CO₂ y H₂O, respectivamente. Téngase en

Tabla 7.1. Mecanismo propuesto durante los ciclos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ donde los centros de adsorción (Na₂O) se expresan como θ .

Etapa	Reacción	k_i
Adsorción	$\text{CO}_2 + \theta \rightarrow \theta_{\text{CO}_2}$	1
	$\text{CO}_2 + \theta_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow \theta_{\text{CO}_2} + \text{H}_2\text{O}$	2
	$\text{H}_2\text{O} + \theta \rightarrow \theta_{\text{H}_2\text{O}}$	3
	$\text{H}_2\text{O} + \theta_{\text{CO}_2} \rightarrow \theta_{\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2}$	4
	$\theta_{\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \theta_{\text{CO}_2}$	5
Purga	$\theta_{\text{CO}_2} \rightarrow \text{CO}_2 + \theta$	6
	$\theta_{\text{CO}_2} \rightarrow \text{CO}_2 + \theta$	7
Hidrogenación	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	8
	$\text{H}_2\text{O} + \theta \rightarrow \theta_{\text{H}_2\text{O}}$	9
	$\theta_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \theta$	10

cuenta que solo se detectan CO₂ y H₂O durante este período, tal y como se ha observado en la Figura 3.5 del Capítulo 3. Por lo tanto, la velocidad de formación de CH₄ es nula $(r_{\text{CH}_4})_{\text{alm}} = 0$.

$$(r_{\text{CO}_2})_{\text{alm}} = -k_1 C_{\text{CO}_2} (1 - \theta_{\text{CO}_2} - \theta_{\text{H}_2\text{O}}) - k_2 C_{\text{CO}_2} \theta_{\text{H}_2\text{O}} \quad (7.1)$$

$$(r_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{alm}} = k_2 C_{\text{CO}_2} \theta_{\text{H}_2\text{O}} - k_3 C_{\text{H}_2\text{O}} (1 - \theta_{\text{CO}_2} - \theta_{\text{H}_2\text{O}}) - k_4 \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} \theta_{\text{CO}_2}}{1 + K_{\text{CO}_2} C_{\text{CO}_2}} + k_5 C_{\text{CO}_2} \theta_{\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2} \quad (7.2)$$

La velocidad de formación de CO₂ (Ec. 7.1) está compuesta por dos términos negativos, que explican la adsorción de CO₂ en diferentes centros de almacenamiento. El primer término explica la adsorción de CO₂ en centros de Na₂O ($\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3$) y depende de la constante cinética (k_1) y es proporcional a la concentración de CO₂ y a la fracción de centros libres ($1 - \theta_{\text{CO}_2} - \theta_{\text{H}_2\text{O}}$). El segundo término explica la adsorción de CO₂ en centros de

NaOH hidratados que liberan H₂O ($2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) y depende de la constante cinética (k_2) y es proporcional a la concentración de CO₂ y al factor de cobertura de H₂O ($\theta_{\text{H}_2\text{O}}$).

La formación de H₂O (Ec. 7.2) está compuesta por dos términos negativos y dos positivos, que explican los procesos de adsorción y desorción. El primer término positivo se refiere a la formación de H₂O que se libera de los centros de adsorción desplazada por el CO₂ ($2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$). Este término es el mismo que el segundo término de la Ec. (7.1) pero con signo contrario, es decir, se libera una molécula de H₂O mientras que se adsorbe una molécula de CO₂. El segundo término explica la adsorción de H₂O sobre centros libres de Na₂O ($\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaOH}$) y depende de la constante cinética (k_3) y es proporcional a la concentración de H₂O y a la fracción de centros libres ($1 - \theta_{\text{CO}_2} - \theta_{\text{H}_2\text{O}}$).

Para describir con precisión los resultados experimentales, la velocidad de formación de H₂O debe considerar dos términos adicionales que describen la adsorción y desorción de H₂O en centros de almacenamiento ya ocupados por CO₂. Específicamente, el tercer término de la Ec. (7.2) explica la adsorción de H₂O en un centro de almacenamiento ya ocupado por CO₂ para formar especies de tipo bicarbonato inestable ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaHCO}_3$). Este término depende de la constante cinética (k_4) y es proporcional a la concentración de H₂O, al factor de cobertura de CO₂ (θ_{CO_2}) y a un término de resistencia compuesto por una constante de equilibrio de adsorción (K_{CO_2}) y la concentración de CO₂. El término de resistencia indica que la adsorción de H₂O en un centro de almacenamiento ocupado primeramente por CO₂ no se ve favorecida en presencia de CO₂ gaseoso. Finalmente, el último término de la Ec. (7.2) explica la formación de H₂O debido a la descomposición de bicarbonatos inestables. Este término depende de la constante cinética (k_5) y es proporcional a la concentración de CO₂ y a la cobertura superficial de bicarbonatos ($\theta_{\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2}$). En el modelo se propone que la molécula adicional de

CO₂ sea suministrada por un centro vecino de Na₂CO₃ y que no se adsorba de la fase gaseosa. Por tanto, la formación de bicarbonatos no modifica la velocidad de formación de CO₂ y solo afecta la velocidad de formación de H₂O. En consecuencia, la formación de bicarbonatos se considera un depósito inestable para el almacenamiento de H₂O sin implicación en el almacenamiento de CO₂, como se ha comentado anteriormente. Téngase en cuenta que después de la descomposición de los bicarbonatos, el CO₂ continúa adsorbido.

7.1.1.2. Período de purga con Ar

La velocidad de formación de CO₂ durante la etapa de purga entre los períodos de almacenamiento e hidrogenación se describe mediante la Ec. (7.3). Está compuesta por un único término positivo que representa la descomposición de carbonatos inestables (Na₂CO₃ ⇌ Na₂O + CO₂), lo que lleva a la formación de CO₂ en la fase gaseosa. En línea con trabajos previos de modelado de diferentes procesos de adsorción-desorción [171-173], se considera una ecuación cinética tipo Temkin para la desorción de CO₂, que depende de la constante cinética (k_6) y es proporcional al factor de cobertura de CO₂ (θ_{CO_2}). Además, también depende de un exponente modificado por el factor de cobertura y α , que cuantifica la fuerza de adsorción del CO₂ en el centro de almacenamiento. El exponente es máximo, para una cobertura fraccional total de CO₂ ($\theta_{CO_2}=1$) y mínimo para una cobertura fraccional insignificante de CO₂ ($\theta_{CO_2}=0$). Por lo tanto, la velocidad de formación de CO₂ es mayor para coberturas fraccionarias altas, lo que indica que el CO₂ adsorbido en las capas externas del adsorbente está unido de forma más débil.

$$(r_{CO_2})_{purga} = k_6 \exp(\alpha\theta_{CO_2} - 1)\theta_{CO_2} \quad (7.3)$$

Por otro lado, la Ec. (7.2), que describe la velocidad de formación de H₂O durante el período de almacenamiento de CO₂, también es válida para el período de purga.

7.1.1.3. Período de hidrogenación

La Ec. (7.4) está compuesta por dos términos y describe la formación de CO₂ durante el período de hidrogenación. El primer término positivo explica la descomposición de carbonatos ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$), produciendo CO₂ gaseoso y depende de la constante cinética (k_7) y es proporcional a la concentración de H₂ y al factor de cobertura de CO₂. Se propone que la presencia de hidrógeno induce la descomposición de los carbonatos y su desbordamiento a los centros metálicos. El segundo término negativo explica el consumo de CO₂ a través de la reacción de Sabatier ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$), que es igual a la velocidad de formación de CH₄ (estequiometría de la reacción).

$$(r_{\text{CO}_2})_{\text{hid}} = k_7 \theta_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2} - (r_{\text{CH}_4})_{\text{hid}} \quad (7.4)$$

La velocidad de formación de CH₄ (Ec. 7.5) se describe mediante una ecuación cinética potencial recientemente reportada por Falbo y cols. [170] cuyo grupo tiene una amplia experiencia en estudios cinéticos de metanación [125, 174]. Adoptaron la expresión cinética propuesta por Lunde y Kester en 1973, la cual está ampliamente aceptada [175]. Nótese que esta ecuación cinética no considera explícitamente la adsorción de CO₂ ni H₂ en los centros activos. En cambio, $n=0,14$, lo que explica cierta inhibición de la velocidad de reacción.

$$(r_{\text{CH}_4})_{\text{hid}} = k_8 \left(P_{\text{CO}_2}^n P_{\text{H}_2}^{4n} - \frac{P_{\text{CH}_4}^n P_{\text{H}_2\text{O}}^{2n}}{[K_{\text{eq}}(T)]^n} \right) \quad (7.5)$$

Por último, la velocidad de formación de H₂O Ec. (7.6) está compuesta por tres términos. El primero explica la formación de H₂O a través de la reacción de Sabatier, que duplica la velocidad de formación de CH₄ según la estequiometría. El segundo término negativo representa la adsorción de H₂O en un centro de adsorción libre ($\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaOH}$) y depende de la constante cinética (k_9) y es proporcional a la concentración de H₂O y a la fracción de centros libres ($1 - \theta_{\text{CO}_2} - \theta_{\text{H}_2\text{O}}$). Finalmente, el último término positivo explica la formación de H₂O

debido a la descomposición de hidróxido de sodio ($2\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$). Este término depende de la constante cinética (k_{10}) y es proporcional al factor de cobertura de H_2O ($\theta_{\text{H}_2\text{O}}$).

$$\left(r_{\text{H}_2\text{O}}\right)_{\text{hid}} = 2\left(r_{\text{CH}_4}\right)_{\text{hid}} - k_9 C_{\text{H}_2\text{O}} \left(1 - \theta_{\text{CO}_2} - \theta_{\text{H}_2\text{O}}\right) + k_{10} \theta_{\text{H}_2\text{O}} \quad (7.6)$$

7.1.2. Modelo de reactor

Se considera un modelo de flujo pistón heterogéneo isotermo unidimensional con dispersión axial transitorio. Se obvian las resistencias a la transferencia de masa y calor entre la fase gaseosa y la fase sólida. El modelo de reactor adoptado para el análisis cinético se basa en los siguientes balances de materia para las especies gaseosas (i) y adsorbidas (j):

$$\text{Fase gaseosa:} \quad \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{D}{\varepsilon} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\rho R_i}{\varepsilon} \quad (7.7)$$

$$\text{Fase adsorbida:} \quad \frac{\partial \theta_j}{\partial t} = \frac{R_i}{\Omega_j} \quad (7.8)$$

donde ε es la porosidad del lecho, C_i es la concentración en la fase gaseosa de la especie i (mmol cm^{-3}), θ_j es el factor de cobertura de la especie j , u es la velocidad lineal del gas (cm s^{-1}), D es el coeficiente de dispersión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), ρ es la densidad del lecho del reactor ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), x es la coordenada axial del reactor (cm), Ω_j es la capacidad máxima de adsorción de CO_2 del catalizador (mmol g^{-1}), y R_i es la velocidad de formación de la especie i , calculada de acuerdo con:

$$R_i = \sum_{k=1} r_k \nu_{i,k} \quad (7.9)$$

donde i es el índice para cada una de las especies consideradas, r_k es la velocidad intrínseca de reacción k y $\nu_{i,k}$ es el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción k .

Aplicando la Ec. (7.7) para los compuestos gaseosos (CO₂, H₂, CH₄ y H₂O) y la Ec. (7.8) para las especies adsorbidas de CO₂ y H₂O, se construye un sistema de ecuaciones diferenciales parciales (PDE). Para resolver el sistema PDE, se discretiza la coordenada axial del reactor en 19 elementos equidistantes. Se aplican diferencias finitas hacia atrás y centrales para la evaluación de la primera y segunda derivada de la concentración con respecto a la longitud del reactor. Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias resultante, se ha desarrollado un programa específico en *Matlab*. Los parámetros cinéticos se estiman mediante el método de mínimos cuadrados, utilizando la evolución temporal de las concentraciones de especies gaseosas (CO₂, CH₄ y H₂O) como respuestas experimentales.

7.1.3. Desviación del flujo pistón ideal

Debido a la naturaleza transitoria del proceso, con admisión intermitente de CO₂ e H₂ al reactor, es importante ajustar las desviaciones del flujo con respecto al flujo pistón ideal. Estas desviaciones hacen que los escalones ideales de admisión de CO₂ o H₂ al inicio de los ciclos de adsorción e hidrogenación, respectivamente, se desvíen de la idealidad. Este hecho puede tener influencia en la evolución de la concentración de reactivos y productos y es, por lo tanto, muy importante que el modelo lo tenga en consideración. A partir de la respuesta experimental observada ante un cambio en escalón de la concentración se modeliza la evolución real de la concentración a la entrada del reactor. Se proponen dos funciones de transferencia de primer orden sin tiempo muerto para la admisión (Ec. 7.10) y para el cierre (Ec. 7.11).

$$y = C_0 \left(1 - \exp \frac{t}{e} \right) \quad (7.10)$$

$$y = C_0 \left(\exp \frac{t}{e} \right) \quad (7.11)$$

El ajuste de las constantes de tiempo resulta en unos valores de 19,2 s para la admisión y de 22,0 s para el cierre.

7.2. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS

La Figura 7.2 muestra la evolución de la concentración de CO₂, CH₄ y H₂O medida experimentalmente a la salida del reactor y la predicha por el modelo cinético. Además, se incluyen los factores de cobertura de CO₂ (θ_{CO_2}), H₂O ($\theta_{\text{H}_2\text{O}}$) y H₂O en un centro de almacenamiento ya ocupado por CO₂ formando bicarbonatos inestables ($\theta_{\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2}$), para la última posición axial discretizada del reactor (salida del reactor). La operación se realiza a 350 °C alimentando una corriente de gas compuesta por un 5,7% de CO₂ durante el período de almacenamiento con una duración de 2,5 minutos. Después de 2 minutos de purga con Ar, se alimenta una corriente con 5,7% de H₂ al reactor durante 5 minutos (período de hidrogenación). En estas condiciones de operación se determina experimentalmente que la capacidad máxima de adsorción de CO₂ (Ω) es 0,38 mmol g⁻¹.

El modelo cinético describe satisfactoriamente la evolución de CO₂ durante el período de almacenamiento (Figura 7.2a). A medida que avanza el período de adsorción, se observa un aumento progresivo de la concentración de CO₂ a la salida del reactor hasta que alcanza el valor de la alimentación (5,7%). Mientras tanto, el factor de cobertura de CO₂ (línea roja Figura 7.2d) también aumenta progresivamente hasta 1, lo que indica la saturación completa de los centros de adsorción. Posteriormente, la etapa de purga comienza eliminando el CO₂ de la alimentación. Durante esta etapa se descomponen los carbonatos débilmente adsorbidos a CO₂ gaseoso como se ha detallado ampliamente en el Capítulo 3. Este proceso está bien descrito por el modelo cinético propuesto. Por un lado, la concentración de CO₂ predicha por el modelo se ajusta a los resultados experimentales. Por otro lado, el factor de cobertura de CO₂ (θ_{CO_2}) disminuye progresivamente durante la etapa de purga cuantificando la descomposición de

los carbonatos débilmente adsorbidos (Figura 7.2d). De hecho, el factor de cobertura de CO₂ disminuye a 0,65 al final del período de purga. Finalmente, el período de hidrogenación comienza admitiendo un 5,7% de H₂. El modelo describe correctamente la concentración de CO₂ experimental durante este período. Téngase en cuenta que no se observa CO₂ en la fase la gaseosa durante todo el período, lo que revela que la velocidad de formación de CH₄ es mayor que la descomposición de carbonatos (velocidad de formación de CO₂). La

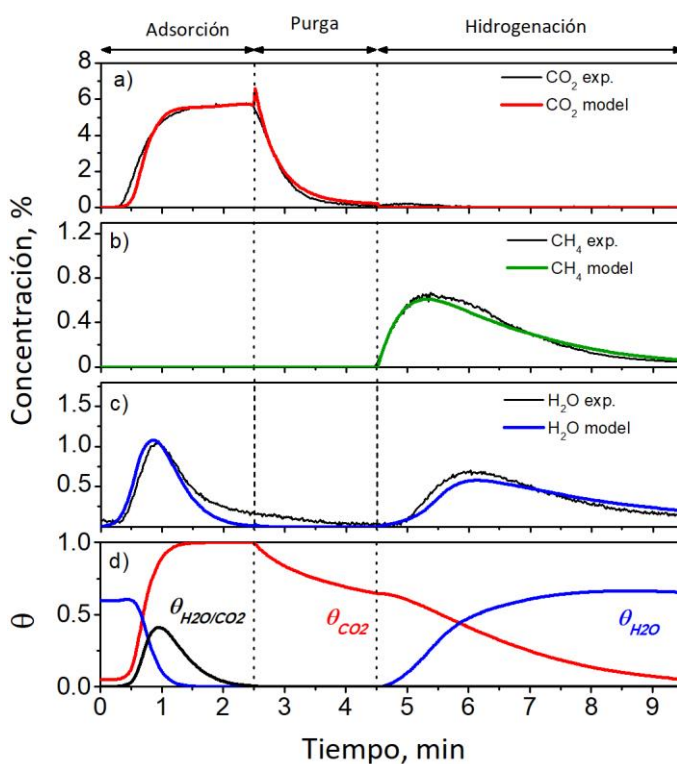


Figura 7.2. Evolución de los perfiles de concentraciones experimentales y predichos por el modelo de CO₂ (a) , CH₄ (b) y H₂O (c), junto con la evolución de los factores de cobertura a la salida del reactor (d), a 350 °C.

descomposición de los carbonatos se promueve por la presencia de hidrógeno durante el período de hidrogenación. De hecho, el catalizador se regenera progresivamente y el factor de cobertura de CO_2 tiende progresivamente a cero.

El modelo cinético también predice correctamente la evolución temporal de la concentración de CH_4 durante la operación (Figura 7.2b). Solo se observa CH_4 durante el período de hidrogenación y, por lo tanto, la velocidad de formación de CH_4 es cero para los períodos de almacenamiento y purga. El modelo también es capaz de describir adecuadamente la evolución temporal de la concentración de H_2O durante el almacenamiento e hidrogenación (Figura 7.2c). Al comienzo del período de adsorción, una fracción de los centros de almacenamiento se encuentra ocupados por H_2O adsorbida. De hecho, el factor de cobertura de H_2O ($\theta_{\text{H}_2\text{O}}$) es 0,6 para el último nodo discretizado ubicado al final del reactor (Figura 7.2d). A medida que avanza el período de adsorción, el CO_2 desplaza al H_2O adsorbida y se libera H_2O a la fase gaseosa mientras que el factor de cobertura de H_2O se reduce progresivamente. En este punto, es necesario considerar la formación de bicarbonatos inestables para ajustar la concentración experimental de H_2O . Sin esta consideración, la formación de H_2O predicha por el modelo sería más pronunciada, con una concentración máxima significativamente mayor y se produciría en un intervalo de tiempo menor.

Al comienzo del período de adsorción, no hay bicarbonatos adsorbidos en el catalizador dado que el factor de cobertura de CO_2 presenta valores próximos a cero. Con el transcurso de la etapa de almacenamiento de CO_2 , θ_{CO_2} aumenta y mientras tanto se libera H_2O de los centros de almacenamiento desplazada por el CO_2 , aumentando la concentración de H_2O en la fase gaseosa. En estas condiciones, el factor de cobertura de bicarbonatos ($\theta_{\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2}$) aumenta hasta un máximo de 0,4 después de 1 min de adsorción (Figura 7.2d). Una vez que el CO_2 ha desplazado completamente al H_2O adsorbida ($\theta_{\text{H}_2\text{O}}=0$), la concentración de H_2O en la fase gaseosa comienza a disminuir. Este hecho, junto con el aumento progresivo de la concentración de CO_2 en la fase la gaseosa, favorece la

descomposición de los bicarbonatos, para descomponerse por completo al final del período de adsorción.

Durante el período de hidrogenación, aparece de nuevo H₂O producida por la reacción de Sabatier (Ec. 1.1). Como ya se ha desarrollado ampliamente en los Capítulos anteriores, la formación de H₂O no obedece a la estequiometría de la reacción, ya que el H₂O debería duplicar al CH₄. Por lo tanto, el H₂O se adsorbe en los centros de almacenamiento y, en consecuencia, el factor de cobertura de H₂O aumenta mientras se extiende el período de hidrogenación. La evolución de θ_{CO_2} y $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ son casi complementarias, es decir, cuando los carbonatos se descomponen e hidrogenan, se adsorbe una molécula de agua formada en el centro de almacenamiento formando el hidróxido correspondiente. Este hidróxido es estable y el H₂O permanece adsorbida en el centro de almacenamiento hasta el comienzo del período de adsorción posterior.

Los parámetros cinéticos que minimizan la suma de los errores cuadrados entre el modelo y los resultados experimentales se recogen en la Tabla 7.2. Nótese que los valores de k_8 y n , correspondientes a la reacción de hidrogenación de CO₂ (Ec. 7.5), no se ajustan durante el desarrollo del modelo, sino que son los valores propuestos por Falbo y cols. [170]. Por otro lado, se calculan los coeficientes de determinación de los ajustes de los perfiles de CO₂, CH₄ y H₂O, resultando en 0,988, 0,982 y 0,864. Se obtienen valores cercanos a 1, especialmente para el CO₂ y el CH₄, ya que se prioriza su ajuste.

7.2.1 Efecto de la temperatura en el modelado cinético de la adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄

La Figura 7.3 muestra los resultados experimentales y los predichos por el modelo a 250, 300, 350 y 400 °C. Para el correcto ajuste de los datos experimentales, cuatro de las diez constantes cinéticas propuestas en el modelo muestran dependencia con la temperatura (k_6 , k_7 , k_8 y k_9). La constante cinética k_6 de la Ec. (7.3), que cuantifica la desorción de CO₂ durante la etapa de purga,

Tabla 7.2. Valores de las constantes de adsorción y cinéticas junto con los demás parámetros utilizados en el ajuste.

Parámetro	Valor	Unidades
k_1	60,0	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{g}^{-1}$
k_2	12,0	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{g}^{-1}$
k_3	19,6	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{g}^{-1}$
k_4	75,1	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{g}^{-1}$
K_{CO_2}	375,3	$\text{cm}^{3\text{m}} \text{mmol}^{-\text{m}}$
k_5	19,8	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{g}^{-1}$
k_6	0,005	$\text{mmol g}^{-1} \text{s}^{-1}$
α	0,8	-
k_7	24,9	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{g}^{-1}$
k_8	18,0(*)	$\text{mmol g}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-5n}$
n	0,14(*)	-
k_9	174,7	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{g}^{-1}$
k_{10}	0,003	$\text{mmol g}^{-1} \text{s}^{-1}$

(*)Valores bibliográficos; de Falbo y cols. [170].

se define como la constante preexponencial (k_6^0) y el exponente que depende de la energía de activación (E_6) y la temperatura. Además, también depende de la cobertura fraccional de los centros de adsorción y de α , lo que cuantifica la fuerza de adsorción del CO_2 en los centros de almacenamiento, siendo la velocidad de formación de CO_2 durante la etapa de purga:

$$(r_{\text{CO}_2})_{\text{purga}} = k_6^0 \exp\left(-\frac{E_6}{RT}(1-\alpha\theta_{\text{CO}_2})\right)\theta_{\text{CO}_2} \quad (7.12)$$

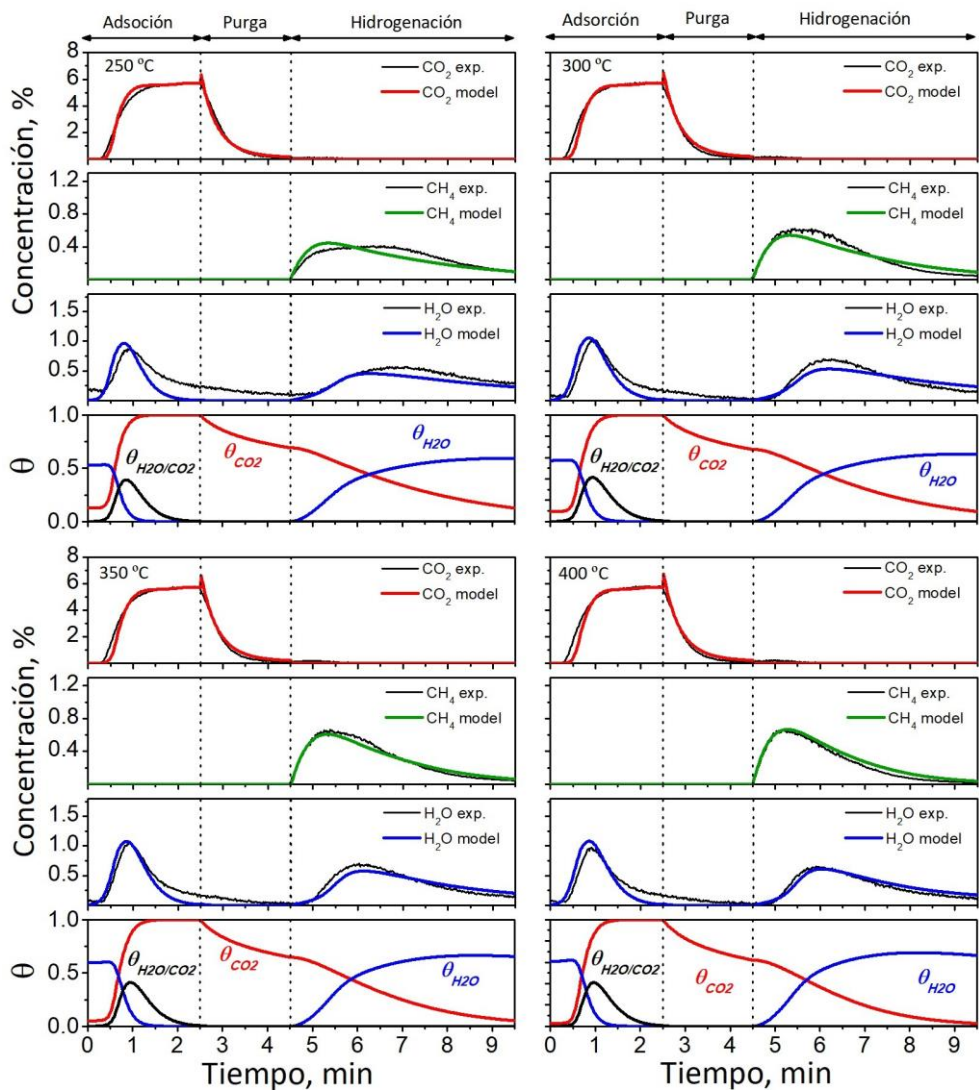


Figura 7.3. Evolución de los perfiles de concentraciones experimentales y predichas por el modelo de CO₂, CH₄ y H₂O, junto con la evolución de los factores de cobertura a la salida del reactor, a diferentes temperaturas de operación (250-400 °C).

El resto de las constantes cinéticas con dependencia con la temperatura siguen la expresión de Arrhenius como para las reacciones activadas:

$$k_i = k_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (7.13)$$

La capacidad máxima de adsorción de CO₂ (Ω) se calcula experimentalmente para cada temperatura y resulta en 0,34, 0,37, 0,38 y 0,38 mmol g⁻¹ para las temperaturas de 250, 300, 350 y 400 °C, respectivamente. Los factores preexponenciales y las energías de activación que minimizan la suma de los errores cuadrados entre el modelo y los resultados experimentales se recogen en la Tabla 7.3. En cuanto a las energías de activación calculadas por el modelo, Coenen y cols. [92] obtuvieron una entalpía para la desorción de CO₂ en hidrotalcitas en atmósfera inerte, de 40 J mmol⁻¹, similar al valor obtenido (27,7 J mmol⁻¹). Estos autores también concluyeron que la adsorción de CO₂ es un proceso inactivado (E = 0). En el modelo desarrollado en esta Tesis las

Tabla 7.3. Valores de los factores preexponenciales y de las energías de activación.

Parámetro	Valor	Unidades
k_6^0	0,01	mmol g ⁻¹ s ⁻¹
E_6	27,7	J mmol ⁻¹
k_7^0	25,0	cm ³ s ⁻¹ g ⁻¹
E_7	15,0	J mmol ⁻¹
k_8^0	18,3(*)	mmol g ⁻¹ s ⁻¹ atm ⁻⁵ⁿ
E_8	68,1(*)	J mmol ⁻¹
k_9^0	175,1	cm ³ s ⁻¹ g ⁻¹
E_9	10,0	J mmol ⁻¹

(*)Valores bibliográficos; de Falbo y cols. [170].

Tabla 7.4. Coeficientes de determinación del ajuste de CO₂, CH₄ y H₂O para las concentraciones de 5,7% CO₂ y 5,7% H₂ a diferentes temperaturas (250, 300, 350 y 400 ° C).

Compuesto	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C
CO ₂	0,993	0,988	0,988	0,983
CH ₄	0,923	0,955	0,983	0,972
H ₂ O	0,390	0,795	0,864	0,836

constantes k_1 y k_2 de la Ec. (7.1) que cuantifican la adsorción de CO₂ en un centro libre o en un centro hidratado, respectivamente, tampoco muestran dependencia con la temperatura. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos por Breyer y cols. [91] que también observaron que la adsorción de CO₂ sobre α -Fe₂O₃ es un proceso inactivado.

Los coeficientes de determinación de los ajustes de los perfiles de CO₂, CH₄ y H₂O para los experimentos a diferentes temperaturas se recogen en la Tabla 7.4. Nuevamente, en la mayoría de los casos se obtienen valores cercanos a 1, sobre todo para CO₂ y CH₄, que como se ha comentado anteriormente, se prioriza su ajuste.

La dinámica de la operación es similar a la que se ha reportado en el apartado anterior. La única diferencia relevante entre las temperaturas estudiadas es que la velocidad de regeneración y metanación es más rápida al aumentar la temperatura. Téngase en cuenta que a 250 °C, el factor de cobertura de CO₂ no se regenera completamente al final del período de hidrogenación para el último nodo discretizado ($\theta_{CO_2}=0,12$, Figura 7.3-250). Aun así, en esta situación, el modelo puede describir con precisión la evolución de la concentración de CO₂ en la fase la gaseosa durante el período de almacenamiento posterior. Progresivamente, la velocidad de regeneración y metanación aumenta con la temperatura y finalmente θ_{CO_2} llega a cero al final

del período de regeneración cuando la operación se realiza a 400 °C (Figura 7.3-400).

7.2.2. Efecto de la concentración de reactivos en el modelado cinético de la adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄

Los ciclos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ se evalúan a 350 °C para diferentes concentraciones de CO₂ admitidas durante el período de almacenamiento, es decir, 1,4%, 5,7% y 10,9%, y diferentes concentraciones de hidrógeno admitidas durante el período de hidrogenación (1,4%, 5,7% y 10,9%). La Figura 7.4 muestra los resultados experimentales y los predichos por el modelo para las diferentes combinaciones de CO₂ e H₂. La capacidad máxima de adsorción (Ω) para cada combinación de concentraciones de CO₂ e H₂ y se recogen en la Tabla 7.5. La capacidad máxima de adsorción aumenta con la concentración de CO₂, dado que una mayor concentración facilita la difusión de CO₂ a través de la capa de carbonato para seguir formándose. Por otro lado, la influencia de la concentración de H₂ en la capacidad máxima de adsorción es más pronunciada. El aumento de la concentración de H₂ da como resultado una regeneración más profunda de los centros de adsorción y a su vez una capacidad máxima de adsorción de CO₂ más alta.

Tabla 7.5. Valores de la capacidad máxima de adsorción (Ω) para las diferentes combinaciones de concentración de CO₂ e H₂.

	Ω (1,4% H ₂), mmol g ⁻¹	Ω (5,7% H ₂), mmol g ⁻¹	Ω (10,9% H ₂), mmol g ⁻¹
1,4% CO ₂	0,25	0,31	0,37
5,7% CO ₂	0,26	0,38	0,38
10,9% CO ₂	0,26	0,39	0,40

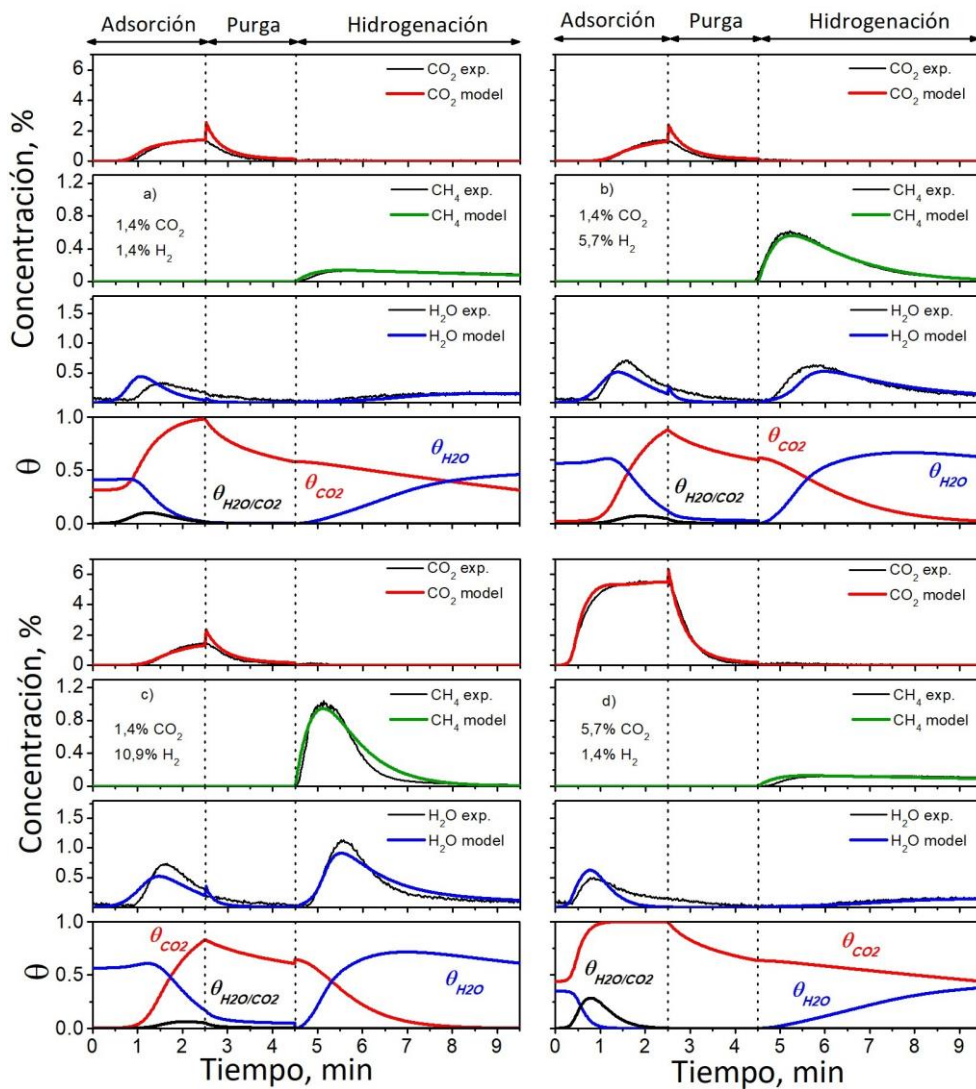


Figura 7.4. Evolución de los perfiles de concentraciones experimentales y predichos por el modelo de CO₂, CH₄ y H₂O, junto con la evolución de los factores de cobertura a la salida del reactor a 350 °C para diferentes combinaciones de concentración de CO₂ e H₂.

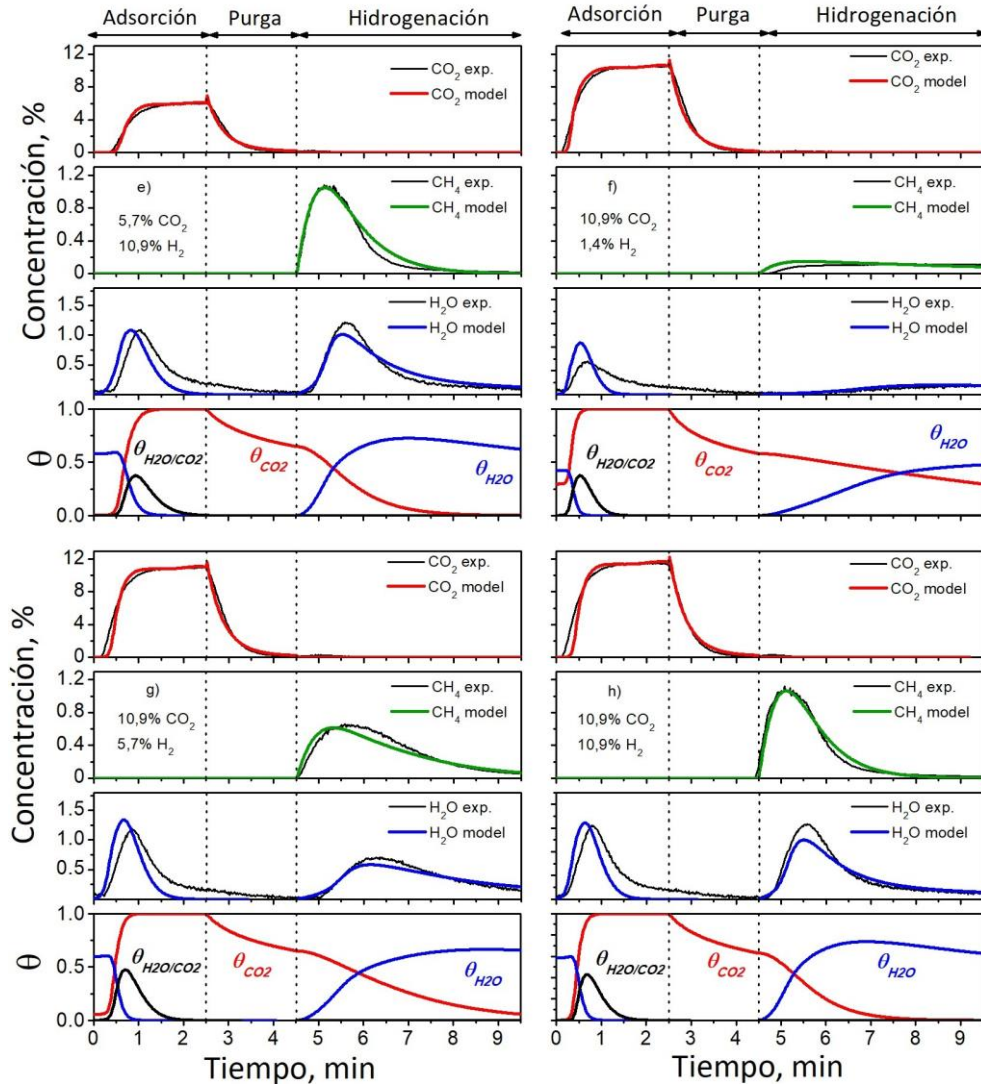


Figura 7.4. (Continuación) Evolución de los perfiles de concentraciones experimentales y predichos por el modelo de CO_2 , CH_4 y H_2O , junto con la evolución de los factores de cobertura a la salida del reactor a 350 °C para diferentes combinaciones de concentración de CO_2 e H_2 .

Para predecir correctamente los datos experimentales por el modelo, es necesario modificar la Ec. (7.2) que hace referencia a la velocidad de formación de H₂O durante el período de almacenamiento. En concreto, es necesario agregar el parámetro de ajuste "m", elevando la concentración de CO₂ en el denominador del tercer término de la Ec. (7.2). Este parámetro depende de la concentración de entrada de CO₂, siendo 0,45, 1 y 1,5 para las concentraciones de 1,4, 5,7 y 10,9 %, respectivamente.

$$\left(r_{\text{H}_2\text{O}}\right)_{\text{alm}} = k_2 C_{\text{CO}_2} \theta_{\text{H}_2\text{O}} - k_3 C_{\text{H}_2\text{O}} \left(1 - \theta_{\text{CO}_2} - \theta_{\text{H}_2\text{O}}\right) - k_4 \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} \theta_{\text{CO}_2}}{1 + K_{\text{CO}_2} C_{\text{CO}_2}^m} + k_5 C_{\text{CO}_2} \theta_{\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2} \quad (7.14)$$

El modelo es capaz de predecir con éxito la evolución de las concentraciones experimentales. Para las concentraciones de 1,4% de H₂ (Figura 7.4a, Figura 7.4d y Figura 7.4f) la regeneración durante los 5 minutos de metanación no es completa ($\theta_{\text{CO}_2} > 0$). La regeneración del catalizador se ve facilitada por concentraciones más altas de H₂. De hecho, las concentraciones de hidrógeno superiores al 5,7% garantizan la regeneración completa del catalizador ($\theta_{\text{CO}_2} = 0$) independientemente de la concentración de CO₂ alimentada durante la etapa de adsorción. Aun así, a pesar de quedar el catalizador parcialmente regenerado, el modelo predice correctamente la evolución de reactivos y productos en todas las combinaciones de concentraciones (Figura 7.4).

7.3. SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN

7.3.1. Dinámica de la operación en función de la duración de los períodos de adsorción e hidrogenación

Una vez se han descrito las ecuaciones cinéticas y se ha validado el modelo en un amplio rango de temperatura y concentraciones de CO₂ e H₂, en este apartado se analiza la influencia de la duración de los períodos de adsorción e hidrogenación. Para ello, se determina mediante simulación la evolución

temporal de la concentración de CO_2 , H_2 , CH_4 y H_2O , así como los factores de cobertura. La Figura 7.5 muestra la evolución de la concentración de reactivos y productos, junto con los factores de cobertura, para diferentes combinaciones de la duración de los períodos de adsorción e hidrogenación, t_{CO_2} y t_{H_2} , respectivamente. La concentración de CO_2 e H_2 a la entrada del reactor (línea negra) también se muestra en los gráficos correspondientes. Se seleccionan tres escenarios diferentes para comprender mejor la influencia de la duración de los períodos de adsorción e hidrogenación. En la Figura 7.5a, se selecciona $t_{\text{CO}_2}=45$ s y $t_{\text{H}_2}=300$ s como un escenario representativo de un período de adsorción corto y un período de hidrogenación largo. En la Figura 7.5b se selecciona $t_{\text{CO}_2}=150$ s y $t_{\text{H}_2}=300$ s como un escenario representativo de largos períodos de adsorción e hidrogenación. Finalmente, en la Figura 7.5c se selecciona $t_{\text{CO}_2}=150$ s y $t_{\text{H}_2}=60$ s representativo de un escenario con un período de adsorción largo y un período de hidrogenación corto.

Dependiendo de la duración de los períodos de adsorción e hidrogenación, se observan grandes diferencias en la evolución de la concentración de CO_2 , H_2 , CH_4 y H_2O en la fase gaseosa. Téngase en cuenta que la determinación del rendimiento global de la operación requiere la evaluación de la conversión de CO_2 , de la conversión de H_2 y la producción de CH_4 . Además, como se trata de una operación cíclica, en la que se alternan períodos consecutivos de adsorción e hidrogenación, el comportamiento del catalizador depende de su comportamiento en el período anterior. Por ejemplo, la capacidad de adsorción de CO_2 depende del estado del catalizador al final del período de hidrogenación anterior. Lo mismo se aplica para el período de hidrogenación, cuyo rendimiento también depende del estado del catalizador al final del período de adsorción previo.

7.3.1.1. Escenario representativo de un período de adsorción corto y de un período de hidrogenación largo ($t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}=45/300$)

La Figura 7.5a muestra la combinación $t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}$ de 45/300. En el gráfico superior se observa que un período de adsorción de 45 s no logra la saturación completa del catalizador con CO₂. Nótese que al finalizar el período de adsorción la concentración de CO₂ (línea roja) es inferior a la de la alimentación (delgada línea negra). La afirmación anterior se corrobora observando el factor de cobertura de CO₂ que presenta el valor de 0,6 al finalizar la etapa de adsorción. En este punto, es importante enfatizar que la adsorción de CO₂ tiene lugar siguiendo un frente de adsorción, que avanza a lo largo de la longitud del reactor a medida que los centros de adsorción se carbonatan. Para ilustrar la afirmación anterior, la Figura 7.6a muestra la evolución del factor de cobertura de CO₂ (θ_{CO_2}) a lo largo de la longitud del reactor durante el período de adsorción. Como se puede observar, al comienzo del período de adsorción, el factor de cobertura de CO₂ es 0 a lo largo de la longitud del reactor, lo que resalta que el catalizador se ha regenerado completamente en el período de regeneración anterior. A continuación, a medida que avanza el período de adsorción, el catalizador captura CO₂ y, por lo tanto, θ_{CO_2} aumenta. Hacia la mitad del período, el factor de cobertura a la entrada del reactor se encuentra prácticamente saturado por completo y, por lo tanto, los centros de adsorción ubicados aguas abajo comienzan a llenarse. Al final del período de adsorción, el factor de cobertura de CO₂ a la entrada del reactor es 1 (lo que significa una saturación completa) pero el factor de cobertura de CO₂ a la salida del reactor es 0,6 (como también se puede observar en la Figura 7.5a). Por tanto, en estas condiciones de operación ($t_{\text{CO}_2}=45$ s y $t_{\text{H}_2}=300$ s), el catalizador no está completamente saturado al final del período de adsorción.

Existe otro fenómeno que debe estudiarse durante el período de adsorción de CO₂ que es la liberación de agua a la fase gaseosa desplazada por la adsorción de CO₂ en los centros de almacenamiento. Como ya se ha desarrollado

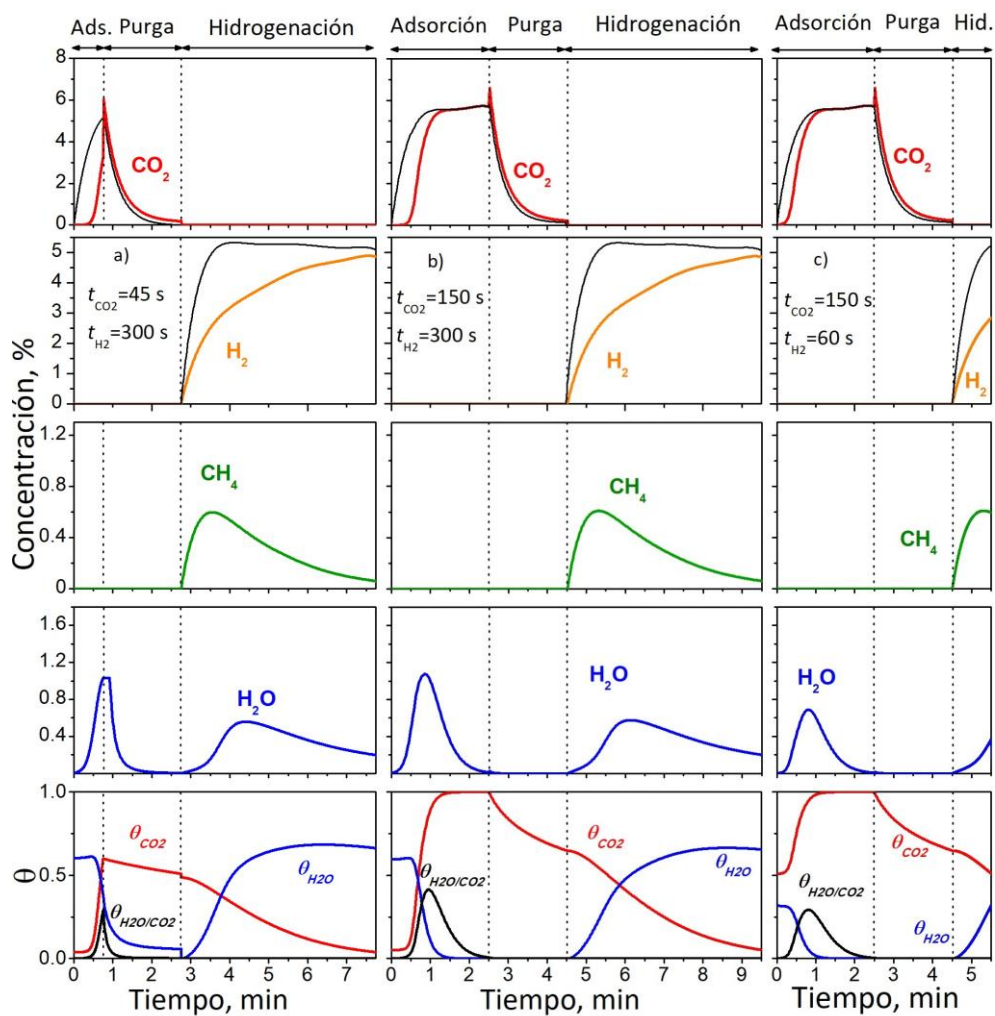


Figura 7.5. Perfiles de concentración de CO_2 , H_2 , CH_4 y H_2O simulados, junto con los factores de cobertura a la salida del reactor, durante un ciclo de adsorción de CO_2 e hidrogenación a CH_4 a $350\text{ }^\circ\text{C}$. También se incluyen los perfiles de entrada de CO_2 y H_2 (líneas finas negras). $t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}=45/300$ (a), $t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}=150/300$ (b) y $t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}=150/60$ (c).

ampliamente en el Capítulo 3, el CO₂ se adsorbe primero en los centros de adsorción libres, y una vez que esos centros están ocupados, el almacenamiento de CO₂ continúa con el desplazamiento del agua. Esta es la razón por la que la detección de agua se retrasa con respecto al comienzo del período de adsorción. En la Figura 7.5a la concentración de agua comienza a aumentar pero el período de adsorción termina antes de alcanzar el valor máximo. Nuevamente, nos basaremos en la evolución del factor de cobertura de H₂O a lo largo de la longitud del reactor durante el período de adsorción (Figura 7.6b) para comprender mejor la dinámica. Como se puede observar, el factor de cobertura de H₂O (θ_{H_2O}) no es cero al comienzo del período de adsorción, porque algunos de los centros de adsorción se han hidratado al final del período de hidrogenación anterior. En los primeros 15 s de la adsorción, θ_{H_2O} apenas se ve afectado, debido a que la adsorción de CO₂ se está produciendo en los centros libres. Posteriormente, θ_{H_2O} comienza a disminuir a la entrada del reactor, donde la ocupación de los centros de adsorción por CO₂ es mayor (ver Figura 7.6a). Al final del período, el agua se elimina por completo de los centros de adsorción a la entrada del reactor ($\theta_{H_2O}=0$), pero todavía hay agua adsorbida en las posiciones finales del reactor. Esto se debe a que el frente de adsorción de CO₂ no ha llegado aún a las posiciones finales del reactor y, en consecuencia, no desplaza el agua adsorbida.

Durante el período de hidrogenación, se observa la evolución de H₂, CH₄ y H₂O (Figura 7.5a). Como se puede observar, la concentración de H₂ a la salida del reactor (línea naranja) es, en cualquier momento, menor que la que se alimenta al reactor (línea negra) lo que evidencia el consumo de hidrógeno para formar CH₄ y H₂O (Ec. 1.1). A medida que avanza el período de hidrogenación, el factor de cobertura de CO₂ se reduce progresivamente. Finalmente, θ_{CO_2} alcanza casi un valor de 0 al final del período de hidrogenación, lo que revela una regeneración completa del catalizador. De acuerdo con la regeneración completa del catalizador, la concentración de CH₄ es insignificante en el efluente del reactor al final del período de hidrogenación. Por otro lado, como ya se ha

explicado ampliamente en el Capítulo 3, la detección de agua en la fase gaseosa se encuentra retardada con respecto al CH_4 . El agua se adsorbe en los centros de almacenamiento y por tanto, $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ aumenta con el tiempo de hidrogenación.

La evolución de θ_{CO_2} y $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ a lo largo de la longitud del reactor durante el período de hidrogenación se recoge en la Figura 7.6c y en la Figura 7.6d. La

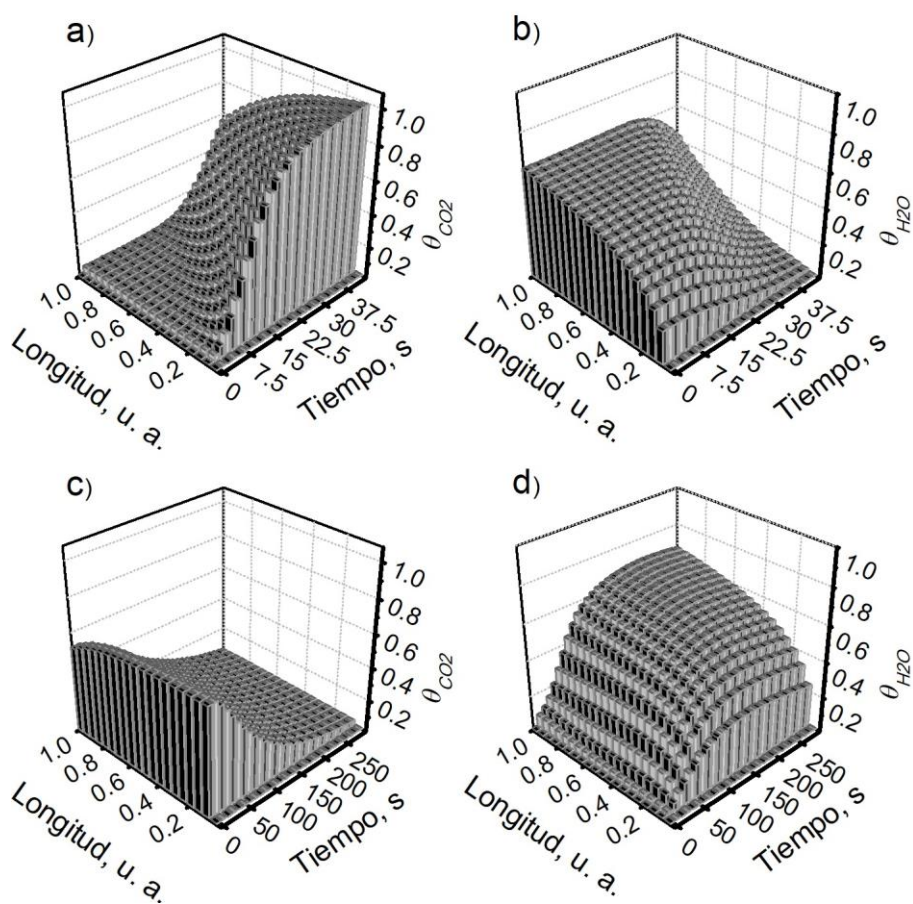


Figura 7.6. Evolución longitudinal de los factores de cobertura de CO_2 y H_2O durante la adsorción (a y b) y la hidrogenación (c y d) para la simulación a $350\text{ }^\circ\text{C}$ y los tiempos de adsorción e hidrogenación fijados en 45 y 300 segundos, respectivamente.

disminución de θ_{CO_2} se produce de forma homogénea a lo largo de la longitud del reactor sin presentar un frente de desorción. Al final del período de hidrogenación, la ocupación de los centros de adsorción por CO₂ es casi insignificante. Por otro lado, $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ es cero en toda la longitud del reactor al inicio del período de hidrogenación, ya que el CO₂ ha desplazado completamente al H₂O en el período de adsorción anterior. Posteriormente, $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ aumenta debido a la adsorción de parte del agua producida, ocupando preferentemente las posiciones de la parte final del reactor. El agua producida a la entrada del reactor se adsorbe en posiciones más avanzadas de la coordenada axial del reactor. Al final del período de hidrogenación, la ocupación de los centros de adsorción por H₂O es significativa, específicamente en la parte final del reactor.

En resumen, en estas condiciones de funcionamiento ($t_{\text{CO}_2}=45$ s y $t_{\text{H}_2}=300$ s), el catalizador no se encuentra completamente saturado con CO₂ al final del período de adsorción y queda algo de agua adsorbida, específicamente en los centros de adsorción ubicados en las posiciones finales del reactor. Por otro lado, el catalizador se regenera completamente al final del período de hidrogenación, es decir, θ_{CO_2} es prácticamente cero en todas las posiciones longitudinales. Sin embargo, una fracción significativa de los centros de almacenamiento está ocupada por H₂O.

7.3.1.2. Escenario representativo de períodos de adsorción e hidrogenación largos ($t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}=150/300$)

En la Figura 7.5b se muestra la evolución de reactivos y productos cuando el proceso de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ se simula con una combinación de tiempos $t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}=150/300$. La principal diferencia durante el período de adsorción de CO₂, con respecto a un período de almacenamiento más corto de 45 s (Figura 7.5a), es que la concentración de CO₂ a la salida del reactor coincide con la de la entrada al final del período de adsorción. Este hecho revela una saturación total del catalizador con CO₂, lo que puede ser corroborado por

el hecho de que θ_{CO_2} alcanza un valor de 1. La Figura 7.7 muestra la evolución del factor de cobertura de CO_2 y H_2O a lo largo de la longitud del reactor durante los períodos de adsorción e hidrogenación. El factor de cobertura de CO_2 (Figura 7.7a) presenta la misma tendencia que en la combinación de tiempos anterior con un período de almacenamiento más corto ($t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}=45/300$, Figura 7.6a). La única diferencia es que un período de almacenamiento más largo de 150 s da como resultado la saturación total del catalizador con CO_2 en toda la longitud del reactor (Figura 7.7a) en comparación con la saturación parcial observada con una duración más corta ($t_{\text{CO}_2}=45$ s, Figura 7.6a). La segunda diferencia es que el pico de concentración de agua está totalmente desarrollado (Figura 7.5b). De hecho, al final del período de adsorción, la concentración de agua es insignificante después de alcanzar un máximo de 1,1% tras 1 minuto de adsorción. Además, el factor de cobertura de agua también es cero al final del período, no quedando agua adsorbida independientemente de la longitud del reactor (Figura 7.7b).

Durante el período de hidrogenación, la dinámica de funcionamiento operando con $t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}=150/300$ (Figura 7.5b) es similar a la que se muestra en la Figura 7.5a ($t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}=45/300$). La única diferencia es que con un tiempo de almacenamiento más largo de 150 s, el catalizador se encuentra completamente saturado de CO_2 y, por lo tanto, durante el período de hidrogenación, la formación de CH_4 y H_2O aumenta ligeramente. El estado del catalizador al final del período de hidrogenación es muy similar en ambos escenarios. Un período largo de hidrogenación de 300 s permite casi una regeneración total del catalizador y θ_{CO_2} es casi nulo independientemente de la posición longitudinal del reactor. La evolución de los factores de cobertura de CO_2 (Figura 7.7c) y H_2O (Figura 7.7d) a lo largo de la longitud del reactor durante el períodos de hidrogenación también es similar a las del escenario anterior (Figura 7.6c y Figura 7.6d).

En resumen, en estas condiciones de funcionamiento, el catalizador está completamente saturado con CO_2 al final del período de adsorción y no queda agua adsorbida independientemente de la posición longitudinal del reactor. Por otro lado, el catalizador se regenera completamente al final del período de hidrogenación. El catalizador se encuentra libre de CO_2 , pero una fracción significativa de los centros de almacenamiento está ocupada por H_2O .

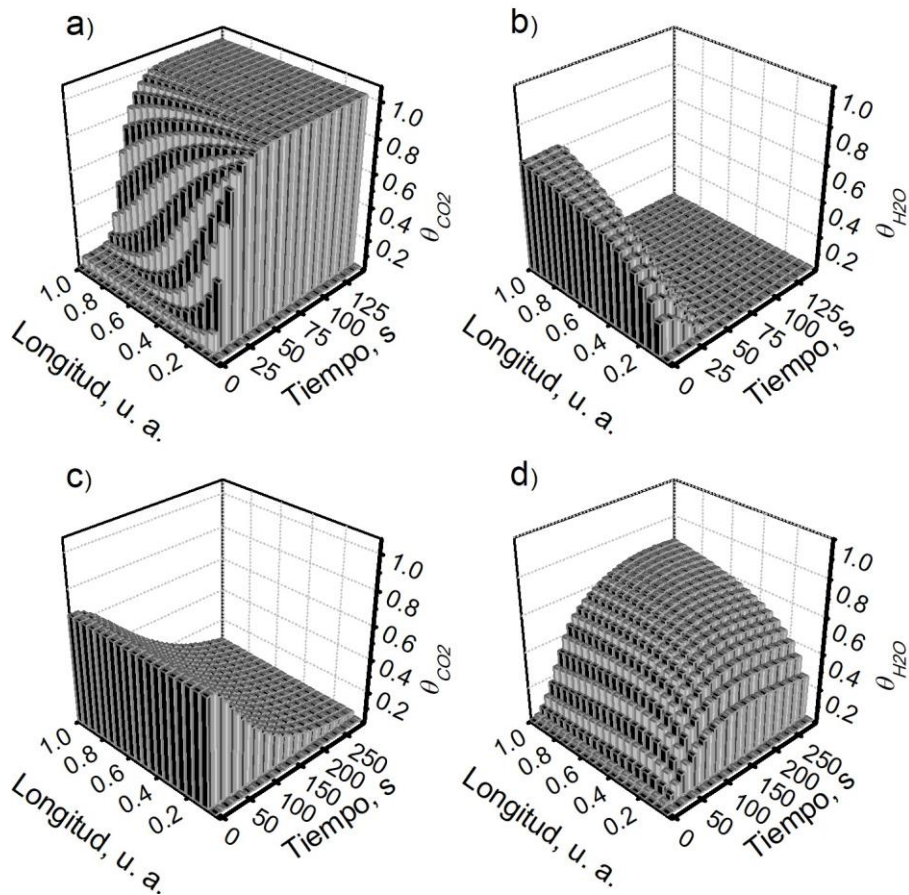


Figura 7.7. Evolución longitudinal de los factores de cobertura de CO_2 y H_2O durante la adsorción (a y b) y la hidrogenación (c y d) para la simulación a $350\text{ }^\circ\text{C}$ y los tiempos de adsorción e hidrogenación fijados en 150 y 300 segundos, respectivamente.

7.3.1.3. Escenario representativo de un período de adsorción largo y de un período de hidrogenación corto ($t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}=150/60$)

Finalmente, la Figura 7.5c muestra la dinámica para la combinación de tiempos $t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}=150/60$, representativa de un período de almacenamiento largo y un período de hidrogenación corto. Un período de hidrogenación corto, no regenera completamente el catalizador y parte del CO_2 permanece adsorbido en los centros de almacenamiento al comienzo del período de adsorción. De hecho, el factor de cobertura de CO_2 para la última posición axial del reactor es 0,5 al comienzo del período de adsorción. En consecuencia, la capacidad de adsorción de CO_2 del catalizador es limitada y la ruptura de CO_2 se detecta antes con respecto a las combinaciones de tiempos anteriores de $t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}$ de 45/300 o 150/300. La Figura 7.8a muestra la evolución de θ_{CO_2} a lo largo de la longitud del reactor durante el período de adsorción. A tiempo cero, θ_{CO_2} presenta valores alrededor de 0,5 independientemente de la longitud del reactor. Posteriormente, el frente de adsorción de CO_2 evoluciona (como se ha observado en la Figura 7.6a y Figura 7.7a). Sin embargo, como el período de adsorción de CO_2 comienza con el catalizador parcialmente ocupado por CO_2 , la saturación se logra en tiempos de adsorción más cortos.

La Figura 7.5c muestra que el período de hidrogenación finaliza antes de que se desarrolle totalmente el pico de concentración de CH_4 . Esta información, junto con el hecho de que θ_{CO_2} no es cero, señala que solo se logra una regeneración parcial del catalizador. La evolución del factor de cobertura de CO_2 a lo largo de la longitud del reactor (Figura 7.8c) muestra que 60 s de hidrogenación no son suficientes para completar la regeneración. Todas las posiciones del reactor muestran una ocupación de CO_2 bastante homogénea, con una ligera tendencia a aumentar con la longitud del reactor. Esto significa que las posiciones a la entrada del reactor logran una regeneración ligeramente superior. Por otro lado, debido a la menor regeneración del catalizador, también se produce una menor cantidad de H_2O a través de la reacción de

Sabatier y, por lo tanto, se adsorbe una menor cantidad de H₂O sobre los centros de adsorción (Figura 7.5c y Figura 7.8d).

En resumen, con la combinación de tiempos dada (t_{CO_2} =150 s y t_{H_2} =60 s), el lecho no se regenera completamente y parte de CO₂ junto con H₂O permanecen adsorbidos en los centros de almacenamiento al final del período

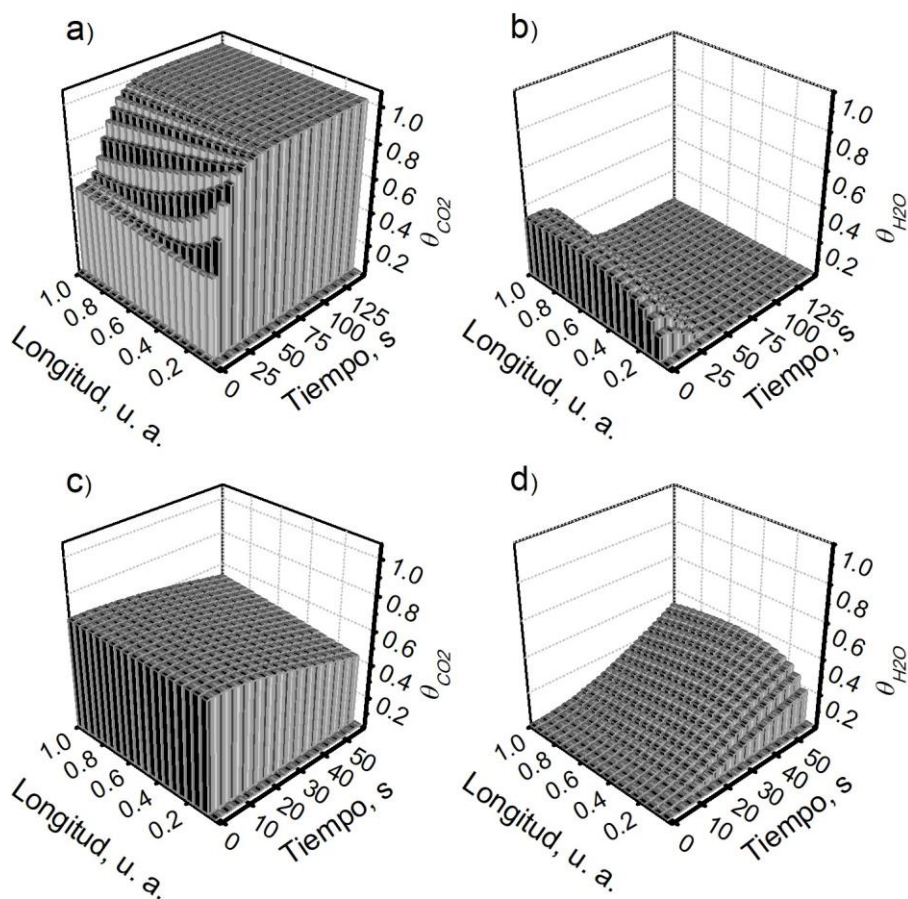


Figura 7.8. Evolución longitudinal de los factores de cobertura de CO₂ y H₂O durante la adsorción (a y b) y la hidrogenación (c y d) para la simulación a 350 °C y los tiempos de adsorción e hidrogenación fijados en 150 y 60 segundos, respectivamente.

de hidrogenación. Este hecho limita la capacidad de adsorción de CO₂ del período de almacenamiento posterior y la ruptura de CO₂ se detecta antes.

7.3.2. Cuantificación de los parámetros catalíticos en función de la duración de los períodos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄

Una vez analizada la dinámica del proceso dual de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ en función de la duración de los períodos, se evalúa el rendimiento global en base a los siguientes parámetros catalíticos: conversión de CO₂, conversión de H₂ y producción de CH₄. En el apartado 2.4 de la sección experimental se detalla el procedimiento de cálculo de cada uno de ellos. En primer lugar, se calculan los parámetros catalíticos para las combinaciones de tiempos de adsorción e hidrogenación definidos en la sección anterior. A continuación, se amplía el análisis para períodos de adsorción de CO₂ desde 10 a 150 segundos y períodos de hidrogenación desde 20 a 300 segundos. La evolución de la conversión de CO₂ (X_{CO_2} , %) y de H₂ (X_{H_2} , %), junto con la producción de CH₄ (Y_{CH_4} , $\mu\text{mol g}^{-1} \text{ ciclo}^{-1}$) se muestra en función de los períodos de adsorción e hidrogenación en una imagen 3D (Figura 7.9).

7.3.2.1. Conversión de CO₂

La conversión de CO₂ se calcula a partir de la Ec (2.6) y relaciona la cantidad de CO₂ almacenado en el catalizador (numerador de la Ec. 2.6) con respecto a la cantidad de CO₂ alimentado (denominador de la Ec. 2.6). Cuando la operación se lleva a cabo con una combinación de tiempos de 45/300 (sección 7.3.1.1, Figura 7.5a) la conversión de CO₂ resulta en 57%. Esta alta conversión de CO₂ es el resultado de una profunda hidrogenación, que regenera completamente los centros de adsorción del catalizador. Este hecho permite una alta capacidad de almacenamiento de CO₂ al comienzo del período de adsorción. Además, debido al corto período de adsorción de CO₂, el catalizador no alcanza la saturación y la cantidad de CO₂ que sale del reactor es limitada.

La conversión de CO₂ se reduce significativamente al 12% cuando el tiempo de los períodos de adsorción e hidrogenación es 150/300 (sección 7.3.2.2, Figura 7.5b). La mayor duración del período de almacenamiento de CO₂ da como resultado la saturación completa del catalizador. La extensión de la duración del período de adsorción después de la saturación del catalizador penaliza la conversión de CO₂, ya que no se adsorbe más CO₂ y todo el CO₂ alimentado al reactor se emite en el efluente.

Finalmente, la conversión de CO₂ se reduce aún más (4%) cuando el tiempo de los períodos de adsorción e hidrogenación es 150/60 (sección 7.3.1.3, Figura 7.5c). El corto período de regeneración no obtiene la regeneración completa del catalizador. En consecuencia, el catalizador se satura antes (la ruptura de CO₂ se detecta antes) y aumenta la cantidad de CO₂ emitida en el efluente. El resultado es una reducción adicional de la conversión de CO₂.

La Figura 7.9a muestra la evolución de la conversión de CO₂ (X_{CO_2} , %) en función de los períodos de adsorción e hidrogenación. Para un t_{CO_2} dado, la conversión de CO₂ aumenta con t_{H_2} debido a una regeneración más profunda del catalizador. Para un t_{H_2} dado, la conversión de CO₂ disminuye con el t_{CO_2} debido a una mayor fracción de CO₂ emitida después de la saturación del catalizador. La conversión máxima de CO₂ del 95% se obtiene con t_{CO_2}/t_{H_2} de 10/300, es decir, un período de adsorción muy corto y un período de hidrogenación muy largo.

7.3.2.2. Conversión de H₂

La conversión de H₂ se define mediante la Ec. (2.7). Cuando la operación se lleva a cabo con una combinación de tiempos de 45/300 (sección 7.3.1.1, Figura 7.5a) la conversión de H₂ resulta en 23%. En primer lugar, debe tenerse en cuenta que se observa H₂ sin reaccionar a la salida del reactor desde el comienzo del período de hidrogenación, lo que revela que el proceso de desorción de CO₂ es más lento que el de hidrogenación. Para regenerar

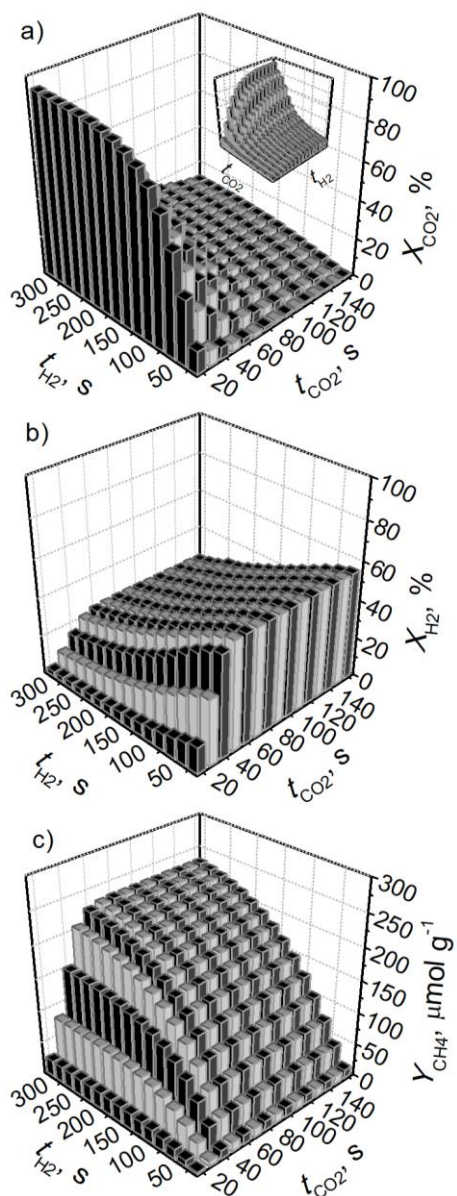


Figura 7.9. Conversiones de CO_2 (X_{CO_2}) e H_2 (X_{H_2}) y producción de CH_4 (Y_{CH_4}) con respecto a los tiempos de adsorción (t_{CO_2}) e hidrogenación (t_{H_2}), en los rangos de 10-150 y 20-300 s, respectivamente, a 350 °C y 5,7% de CO_2 e H_2 .

completamente el catalizador, se requieren largos períodos de hidrogenación, como se ha observado en la sección anterior. Sin embargo, debido a la lenta cinética de desorción, una gran cantidad de hidrógeno abandona el reactor sin reaccionar, lo que reduce la conversión de H₂.

La conversión de hidrógeno apenas se ve afectada cuando el tiempo de adsorción de CO₂ se extiende de 45 a 150 s, es decir, t_{CO_2}/t_{H_2} de 150/300 (sección 7.3.1.2, Figura 7.5b). La única diferencia entre esas combinaciones es que un tiempo de adsorción más largo de 150 segundos satura completamente el catalizador. En consecuencia, se adsorben cantidades ligeramente mayores de carbonatos en la superficie del catalizador, lo que mejora la conversión de H₂ al 25%.

Finalmente, la conversión de hidrógeno se promueve significativamente al 51% cuando la operación se lleva a cabo con períodos de adsorción de CO₂ e hidrogenación de 150/60 (sección 7.3.1.3, Figura 7.5c). Debido al corto período de regeneración de 60 s, la hidrogenación de carbonatos se produce con una alta concentración de carbonatos, lo que mejora la cinética de hidrogenación y, por lo tanto, da como resultado una mayor conversión de H₂. Téngase en cuenta que en estas condiciones de funcionamiento, se obtiene una alta conversión de H₂ pero a expensas de una baja conversión de CO₂ debido a una regeneración incompleta del catalizador.

La Figura 7.9b muestra la evolución de la conversión de H₂ (X_{H_2} , %) en función de la duración de los períodos de adsorción e hidrogenación. Para un t_{CO_2} dado, la conversión de H₂ disminuye con el t_{H_2} debido al uso ineficiente progresivo del hidrógeno, como ya se ha explicado anteriormente. Para un t_{H_2} dado, la conversión de H₂ se promueve hasta $t_{CO_2}=60$ s, y luego se mantiene inalterada. La conversión de H₂ se promueve en el rango de t_{CO_2} (0-60 s) donde una extensión progresiva del período de almacenamiento da como resultado una mayor cantidad de CO₂ almacenado. Por tanto, una mayor cantidad de carbonatos promueve el consumo de hidrógeno. Los tiempos de

almacenamiento superiores a 60 s no cambian la cantidad de CO₂ almacenado (ya que el catalizador ya está completamente saturado) y, en consecuencia, tampoco modifican la conversión de H₂. Se obtiene una conversión máxima de H₂ del 56% para $t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}$ de 60/20, es decir, un tiempo de almacenamiento que conlleva una saturación completa del catalizador y un período de hidrogenación muy corto.

7.3.2.3. Producción de CH₄

La producción de CH₄ se define por la Ec. (2.2). Cuando la operación se lleva a cabo con un tiempo de adsorción de CO₂ e hidrogenación de 45/300 (sección 7.3.1.1, Figura 7.5a) la producción de CH₄ resulta en 219 μmol g⁻¹. El largo período de hidrogenación garantiza la completa regeneración del catalizador y, por lo tanto, se promueve la producción de CH₄.

Se produce una cantidad ligeramente mayor de CH₄ (232 μmol g⁻¹) cuando el tiempo de los períodos de adsorción e hidrogenación se establecen en 150/300 (sección 7.3.1.1, Figura 7.5b). La extensión del período de adsorción conduce a la saturación completa de los centros de adsorción y, en consecuencia, la producción de CH₄ aumenta ligeramente durante el período de hidrogenación.

Finalmente, la producción de CH₄ se reduce significativamente a 73 μmol g⁻¹ cuando la combinación de tiempos de los períodos de adsorción e hidrogenación se establece en 150/60 (sección 7.3.1.1, Figura 7.5c). Debido a un corto período de regeneración, el catalizador no se regenera completamente y el pico de concentración de CH₄ no se desarrolla totalmente, como se observa en la Figura 7.5c.

La Figura 7.9c muestra la evolución de la producción de CH₄ (Y_{CH_4} , μmol g⁻¹) en función del tiempo de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄. Se obtiene una producción máxima de CH₄ de 232 μmol g⁻¹ para $t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}$ de 60/300, es decir, un tiempo de almacenamiento que conduce a una saturación completa del

catalizador y un período de hidrogenación muy largo para promover la descomposición completa de los carbonatos adsorbidos y su hidrogenación a CH₄.

7.3.3. Optimización y estrategias de operación

Durante la adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ se debe maximizar la conversión de CO₂ y H₂ junto con la producción de CH₄. Sin embargo, como ya se ha observado en la sección anterior, no es posible definir una combinación de tiempos de adsorción e hidrogenación única ($t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}$) para maximizar todos los parámetros catalíticos anteriores. Analizando los tres parámetros catalíticos conjuntamente (Figura 7.9), tiempos de adsorción alrededor de 60 segundos (cerca de la saturación del catalizador) y tiempos de hidrogenación moderados, que produzcan una alta cantidad de CH₄ por ciclo con una conversión de H₂ razonable, son apropiados. Para seleccionar con mayor precisión el tiempo de hidrogenación óptimo, se establece un nuevo parámetro catalítico, la velocidad de formación promedio de CH₄ (\bar{r}_{CH_4} , $\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$). La Figura 7.10 muestra la producción de CH₄ y la velocidad de formación promedio de CH₄, en función del tiempo de hidrogenación. El tiempo de adsorción se fija en 60 segundos en la Figura 7.10. Como se ha explicado anteriormente (Figura 7.9c), la cantidad de CH₄ producido aumenta con el tiempo de hidrogenación, teniendo una pendiente más pronunciada para tiempos bajos. Por otro lado, la velocidad de formación promedio tiene un máximo entre 80 y 100 segundos de hidrogenación.

En base a los resultados mostrados en la Figura 7.10 y en las posibles estrategias de operación se selecciona 120 segundos como el tiempo óptimo de hidrogenación. Nótese que la velocidad de formación promedio de CH₄ para $t_{\text{H}_2}=120$ es solo ligeramente inferior en comparación con el máximo ($t_{\text{H}_2}=80-100$). Esta combinación de tiempos ($t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}=60/120$) permitiría

trabajar con tres lechos idénticos en paralelo, uno operando en adsorción y dos en regeneración (hidrogenación) produciendo metano.

Esta estrategia de operación, con 3 reactores catalíticos, uno trabajando en adsorción y los otros dos en regeneración produciendo gas natural sintético (GNS), se muestra en la Figura 7.11. Nótese que cada esquema de la Figura 7.11 tiene una duración de 60 segundos dada la combinación de tiempos ($t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}=60/120$) y que por lo tanto cada 180 segundos se repiten los esquemas. En el Esquema 1, el primer reactor opera en adsorción y el segundo y tercero en hidrogenación. Los reactores que operan en hidrogenación están temporalmente desfasados. Cuando comienza la hidrogenación en el segundo reactor, este se encuentra totalmente saturado, mientras que el tercer reactor está parcialmente regenerado, ya que ha completado la mitad del período. Simultáneamente, el primer reactor comienza la etapa de adsorción completamente regenerado. A continuación, el Esquema 2 muestra el cambio de período en el primer reactor (adsorción a hidrogenación) y en el tercer

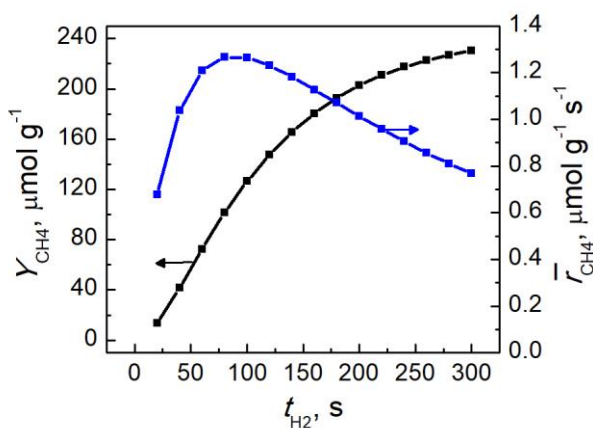


Figura 7.10. Evolución de la producción de CH_4 y de la velocidad media de formación de CH_4 con respecto al tiempo de hidrogenación, para un ciclo con una etapa de adsorción de 60 segundos a 350 °C y 5,7% de CO_2 e H_2 .

reactor (hidrogenación a adsorción), mientras que el segundo continúa con la hidrogenación. Posteriormente, en el Esquema 3, el segundo reactor cambia a adsorción y el tercero a hidrogenación. Una vez más, los reactores que trabajan

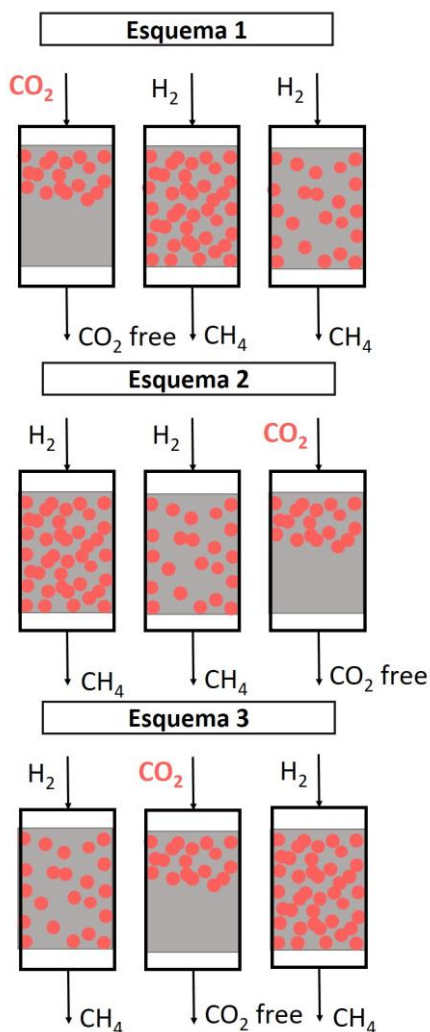


Figura 7.11. Disposición propuesta con 3 lechos catalíticos en paralelo, uno trabajando en adsorción y dos en hidrogenación.

en hidrogenación están temporalmente desfasados, tanto en el Esquema 2 como en el 3. Finalmente, del Esquema 3 se cambia al Esquema 1 y la operación continúa cíclicamente.

7.4. VISIÓN GLOBAL Y CONCLUSIONES

Se desarrolla un modelo cinético para describir la captura de CO_2 y la conversión in situ a CH_4 sobre el material con función dual 4% Ru 10% $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Se considera un modelo de reactor de flujo pistón heterogéneo isotérmico unidimensional dinámico con dispersión axial. El modelo es capaz de predecir la evolución temporal de CO_2 , CH_4 y H_2O durante los ciclos de almacenamiento de CO_2 e hidrogenación a CH_4 en un amplio rango de temperaturas (250-400 °C) y en un amplio rango de concentraciones de reactivos. Las ecuaciones cinéticas propuestas se basan en el mecanismo de reacción derivado de observaciones experimentales del Capítulo 3. El modelo solo incluye un centro de adsorción y, por lo tanto, el CO_2 y el H_2O compiten por los mismos centros de adsorción. La adsorción de CO_2 sobre NaOH libera H_2O a la fase gaseosa, que puede almacenarse nuevamente en un centro de adsorción disponible, ubicado aguas abajo, para formar NaOH. Sin embargo, es necesario considerar expresiones cinéticas adicionales para ajustarse a los datos experimentales. Se propone que el H_2O se puede adsorber en un centro ya carbonatado para formar bicarbonatos inestables que posteriormente se pueden descomponer. Por tanto, los bicarbonatos actúan como un depósito inestable de H_2O .

Durante la etapa de hidrogenación los carbonatos adsorbidos se descomponen facilitados por la presencia de H_2 . Se utiliza una expresión cinética potencial de la literatura, para modelar la formación de CH_4 , aunque su elección no es relevante, dado que la descomposición de carbonatos es la etapa controlante. El H_2O producida puede interactuar con los centros de adsorción para formar especies de NaOH hidratadas. El modelo también permite seguir la

evolución del CO₂, CH₄ y H₂O en la fase gaseosa junto con las coberturas fraccionales de carbonatos, hidróxidos y bicarbonatos a lo largo de la longitud del reactor para obtener una comprensión más profunda del mecanismo y la dinámica del proceso de almacenamiento de CO₂ e hidrogenación a CH₄.

La evaluación del rendimiento simulado de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ se realiza en toda la operación. Como se trata de una operación cíclica, el estado del catalizador al comienzo de un período determinado depende del estado del catalizador al final del período anterior. En simulaciones con un período de adsorción corto y un período de hidrogenación largo, el catalizador no se satura completamente con CO₂ al final del período de adsorción y permanece algo de agua adsorbida, específicamente en los centros de adsorción ubicados en las posiciones finales del reactor. Por otro lado, el catalizador se regenera completamente al final del período de hidrogenación y una fracción significativa de los centros de almacenamiento se encuentra ocupada por H₂O. En simulaciones con períodos largos de adsorción e hidrogenación, el catalizador se satura completamente con CO₂ al final del período de adsorción y no queda agua adsorbida. Por último, en simulaciones con un período de adsorción largo y un período de hidrogenación corto, el catalizador no se regenera completamente. Los centros de adsorción se encuentran parcialmente ocupados por CO₂ y H₂O al final del período de hidrogenación, lo cual limita la capacidad de adsorción de CO₂ del período de adsorción posterior.

El rendimiento global del catalizador se evalúa en función de la conversión de CO₂, la conversión de H₂ y la producción de CH₄. La conversión máxima de CO₂ del 95% se obtiene con $t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}$ de 10/300, es decir, un período de adsorción muy corto y un período de hidrogenación largo. La conversión máxima de H₂ del 56% se obtiene con $t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}$ de 60/20, es decir, un tiempo de adsorción que conduce a una saturación completa del catalizador y un período de hidrogenación muy corto. Por otro lado, se obtiene una producción máxima de CH₄ de 232 $\mu\text{mol g}^{-1}$ para $t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}$ de 60/300, es decir, un tiempo de adsorción

que conduce a una saturación completa del catalizador y un período de hidrogenación muy largo para promover la descomposición completa de los carbonatos adsorbidos y su hidrogenación a CH_4 . Por lo tanto, no es posible definir una combinación de tiempos de adsorción e hidrogenación única ($t_{\text{CO}_2}/t_{\text{H}_2}$) para maximizar todos los parámetros catalíticos anteriores. Son apropiados tiempos de adsorción de alrededor de 60 segundos (cerca de la saturación del catalizador) y tiempos de hidrogenación moderados, que producen una gran cantidad de CH_4 por ciclo con una conversión de H_2 razonable. Para seleccionar mejor el tiempo de hidrogenación óptimo, se establece un nuevo parámetro catalítico, la velocidad de formación promedio de CH_4 ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$). Se selecciona como tiempo óptimo de hidrogenación 120 segundos, que permiten trabajar con tres lechos idénticos en paralelo, uno operando en adsorción y dos en hidrogenación produciendo metano, con una considerable velocidad de formación promedio.

Capítulo 8

RESUMEN Y CONCLUSIONES

8. RESUMEN Y CONCLUSIONES

8.1. SUMMARY

The use of fossil fuels to meet the increasing demand for energy results in the emission of a large amount of CO₂ into the atmosphere. An alternative to overcome this environmental problem is the CO₂ valorisation through its hydrogenation to CH₄. For this, it is necessary the previous CO₂ capture and concentration, being a cost-intensive process. Recently, in order to eliminate the costly concentration step, the combined process of CO₂ adsorption and catalytic hydrogenation to CH₄ using a dual function material (DFM) has been considered. Dual function materials contain an alkaline or alkaline-earth compound that acts as an adsorbent and a metal that assists the methanation reaction. DFMs allow the CO₂ capture and its direct conversion to methane, without the need for intermediate thermal processes intensive in energy consumption.

In this Doctoral Thesis, different DFMs are prepared by wet impregnation and are characterized in terms of surface area by N₂ adsorption and desorption, crystallinity by XRD, dispersion of the active phase by H₂ chemisorption, TEM and XRD, composition by ICP, basicity by CO₂-TPD and reducibility and oxidation state of the noble metal (interaction with the support) by H₂-TPR and XPS. Studies of temperature programmed surface reaction (TPSR) are also carried out to complement the activity tests. The catalytic activity of the synthesized samples is evaluated in a vertical tubular stainless steel reactor loaded with 1 gram of DFM. The composition of the reactor outlet gas-stream is continuously measured using an FT-IR for the quantitative analysis of CO₂, CH₄, CO and H₂O.

The formation and decomposition of species during the cyclic process of CO₂ adsorption and hydrogenation to CH₄ is studied by infrared spectroscopy.

A complete reaction scheme is proposed which is able to describe the temporal evolution of CO₂, CH₄, CO and H₂O during the adsorption and hydrogenation periods. Oxides (CaO or Na₂O) and hydroxides (Ca(OH)₂ or NaOH) are identified as CO₂ storage sites, the former oxides being the most reactive towards CO₂ adsorption.

An extensive study is carried out on the evolution of the physicochemical properties of DFMs based on ruthenium and nickel as metals and CaO and Na₂CO₃ as adsorbent phases. Different combinations of both, different loadings and the incorporation sequence are studied. In general, a high dispersion of the metallic phase is achieved, especially for DFMs based on Na₂CO₃, as well as a good disposition of the adsorbent. Among the prepared sample, the ruthenium-based DFMs Ru10Na and Ru15Ca and the nickel-based DFM 10Ni10Na stand out.

Once a nickel-based DFM (10Ni10Na) has been selected, several strategies are studied to enhance its activity. On the one hand, the influence of the calcination-reduction temperature is studied in order to evaluate the possibility of increasing the amount of metallic nickel. In this context, 550-500 °C is proposed as the optimal combination of calcination-reduction temperatures. On the other hand, the addition of promoters has been reported as an option to increase CH₄ production when running the operation with continuous feeding of CO₂ and H₂. However, the incorporation of promoters has hardly been studied for DFMs. Among several promoters, the addition of small amounts of ruthenium to the 10Ni10Na sample is considered as a plausible option to considerably improve the activity in the cyclic CO₂ adsorption and hydrogenation.

A statistical analysis of the variability of the activity of all DFMs is carried out with the information obtained from the characterization of the samples. The amount of accessible metal is the most relevant parameter affecting the activity. Since the samples are dual function materials, composed of a metal and an adsorbent, the adsorbent content also plays a significant role in the influence of

CH₄ production. A mathematical expression is proposed that estimates the amount of CH₄ produced by a DFM taking into account the amount of accessible metal and the amount of adsorbent. Finally, it is postulated that the active zone of the DFMs is the contact perimeter between the metal and the adsorbent.

Finally, a dynamic kinetic model is proposed to describe the CO₂ adsorption and in situ hydrogenation to CH₄ on the DFM 4% Ru 10% Na₂CO₃/Al₂O₃. The model can be a suitable tool to define optimal operating conditions, such as the duration of the adsorption and hydrogenation periods, the temperature or the dose of H₂ during the hydrogenation period. The model considers a one-dimensional isothermal heterogeneous plug flow reactor with axial dispersion, in which mass transfer resistances between gas and solid phases are ignored. The competitive CO₂ and H₂O adsorption on the same adsorption site and the formation of unstable bicarbonates is considered in the model in order to describe the experimental data. The model accurately predicts in a wide range of reagent concentrations and temperatures the temporal evolution of CO₂, CH₄ and H₂O during the cyclic CO₂ adsorption and hydrogenation to CH₄. Once the model has been developed and validated, different operating scenarios are simulated, which allows the choice of optimal operating times and the proposition of an operating strategy.

8.2. RESUMEN

El uso de combustibles fósiles para satisfacer la creciente demanda de energía da como resultado la emisión de una gran cantidad de CO₂ a la atmósfera. Una alternativa para superar este problema medioambiental es la valorización del CO₂ mediante su hidrogenación a CH₄. Para ello, es necesario la captura y concentración previa del CO₂, siendo un proceso intensivo en costes. Recientemente, con el fin de eliminar la costosa etapa de concentración, se ha planteado el proceso combinado de adsorción de CO₂ e hidrogenación catalítica a CH₄ utilizando un material con función dual (DFM). Los materiales duales,

contienen un producto alcalino o alcalinotérreo que actúa como adsorbente y un metal que asiste la reacción de metanación. Los DFMs permiten la captura de CO₂ y su conversión directa a metano, sin la necesidad de procesos térmicos intermedios intensivos en consumo energético.

En la presente Tesis Doctoral, se preparan distintos DFMs por impregnación húmeda y se caracterizan en términos de área superficial por adsorción y desorción de N₂, cristalinidad por XRD, dispersión de la fase activa por quimisorción de H₂, TEM y XRD, composición por ICP, basicidad por CO₂-TPD y reducibilidad y estado de oxidación del metal noble (interacción con el soporte) por H₂-TPR y XPS. También se realizan estudios de reacción superficial a temperatura programada (TPSR), para complementar los ensayos de actividad. La actividad catalítica de las muestras sintetizadas se evalúa en un reactor tubular vertical de acero inoxidable cargado con 1 gramo de DFM y la composición del gas de salida se mide continuamente usando un FT-IR para el análisis cuantitativo de CO₂, CH₄, CO y H₂O.

La formación y descomposición de especies durante el proceso cíclico de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ se estudia por espectroscopía infrarroja. Se propone un esquema de reacción completo que describe el proceso basado en la evolución temporal de reactivos y productos. Los óxidos (CaO o Na₂O) y los hidróxidos (Ca(OH)₂ o NaOH) se identifican como centros de almacenamiento de CO₂, siendo los primeros más reactivos en la adsorción de CO₂.

Se realiza un estudio extenso sobre la evolución de las propiedades fisicoquímicas de DFMs basados en rutenio y níquel como metales para la metanación y CaO y Na₂CO₃ como fases adsorbentes. Se estudian diferentes combinaciones de ambos, diferentes cargas y la secuencia de incorporación. De forma general, se logra una alta dispersión de la fase metálica, en especial para los DFMs basado Na₂CO₃, así como una buena disposición del adsorbente. Se destacan los DFMs Ru10Na y Ru15Ca basados en rutenio y el DFM 10Ni10Na basado en níquel.

Una vez seleccionado un DFM basado en níquel (10Ni10Na) se estudia la posible mejora de su actividad dada su menor actividad intrínseca. Por un lado, se estudia la influencia de la temperatura de calcinación-reducción con el fin de obtener una disposición óptima entre el metal y el adsorbente o la posibilidad de extraer una mayor cantidad de níquel metálico. En este contexto, se plantea 550-500 °C como combinación de temperaturas óptima de calcinación-reducción. Por otro lado, la adición de promotores se ha reportado como una opción para aumentar el rendimiento en la metanación de CO₂ con alimentación continua de CO₂ e H₂. Sin embargo, en la operación dual, apenas se ha estudiado, por ello, se analiza la incorporación de promotores al DFM 10Ni10Na. La promoción con rutenio se plantea como una opción plausible para mejorar considerablemente la actividad en el proceso cíclico de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄.

Con los datos cuantitativos de actividad y los obtenidos en la caracterización se realiza un análisis estadístico de la variabilidad de la actividad de todos los DFMs. La cantidad de metal accesible resulta el parámetro más influyente en la actividad. Lógicamente, al tratarse de materiales duales compuestos por un metal y un adsorbente, el contenido de adsorbente también presenta influencia significativa en la producción de CH₄. Se plantea una expresión matemática que estima la cantidad de CH₄ que produce un DFM a partir de los valores de metal accesible y cantidad de adsorbente. Finalmente, se postula que la zona activa de los DFMs es el perímetro de contacto entre el metal y el adsorbente.

Por último, se propone un modelo cinético dinámico para describir la adsorción de CO₂ y la hidrogenación in situ a CH₄ sobre el DFM 4% Ru 10% Na₂CO₃/Al₂O₃. El modelo puede ser una herramienta adecuada para definir condiciones óptimas de funcionamiento, como la duración de las etapas de adsorción e hidrogenación, la temperatura o la dosis de H₂ durante la hidrogenación. El modelo considera un reactor de flujo pistón heterogéneo isotermodimensional con dispersión axial, en el que se obvian las

resistencias a la transferencia entre el gas y el sólido. Se incluye la adsorción competitiva de CO_2 y H_2O en el mismo centro de adsorción y también la formación de bicarbonatos inestables para poder ajustar los datos experimentales. El modelo predice con precisión la evolución temporal de CO_2 , CH_4 y H_2O durante los ciclos de almacenamiento de CO_2 e hidrogenación a CH_4 , en un amplio rango de concentraciones de reactivos y temperatura. Una vez desarrollado y validado el modelo se simulan diferentes escenarios de operación lo que permite la elección de los tiempos óptimos de operación y la proposición de una estrategia de operación.

8.3. CONCLUSIONS

The analysis of the results shown in this Doctoral Thesis and its relationship with the bibliographic references analysed allow us to establish the conclusions that are collected below.

8.3.1. Mechanism of CO_2 adsorption and hydrogenation to CH_4 on dual function materials

At the beginning of the adsorption period, CO_2 is completely adsorbed on the DFM irrespective the nature of the adsorbent, i.e. CaO or Na_2CO_3 . Subsequently, CO_2 and H_2O breakthroughs are detected in the reactor outlet stream. CaO -based DFMs present CaO and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ species as CO_2 storage sites. Adsorption occurs preferentially on CaO and once these sites are occupied, adsorption can proceed on $\text{Ca}(\text{OH})_2$ by releasing H_2O . In parallel, for DFMs containing Na_2CO_3 , CO_2 is preferentially adsorbed on Na_2O species and then on NaOH with the release of H_2O .

During the hydrogenation period, CH_4 , H_2O and CO are detected. The detection of H_2O is delayed with respect to the beginning of the hydrogenation period, indicating that the H_2O formed through the hydrogenation of CO_2 is adsorbed in the storage sites forming hydroxides ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ and NaOH). The CO

formation is lower regardless of the nature of the adsorbent, which highlights the high selectivity to CH₄ of the synthesized DFMs. Therefore, during the hydrogenation period, the decomposition of the carbonates, the hydrogenation of CO₂ to CH₄ and the adsorption of H₂O take place, being summarized in the global reaction $\text{CaCO}_3 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ca(OH)}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, for the CaO and in $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, for Na₂CO₃.

8.3.2. Effect of adsorbent loading on Ru-CaO/Al₂O₃ and Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃ DFMs

As the adsorbent content in Ru-CaO/Al₂O₃ and Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃ DFMs increases, the specific surface area decreases. Furthermore, in the case of CaO, it hinders the correct dispersion of the noble metal, limiting the dispersion of Ru for high adsorbent contents. This trend is contrary to that observed for DFMs containing Na₂CO₃, since higher contents have a promoter effect and facilitate the dispersion of Ru. The total basicity of the samples is promoted by increasing the adsorbent loading. Weak basicity is predominant for low adsorbent loadings, while strong basicity, for higher loadings. Furthermore, the strength of strong basicity increases with adsorbent loading due to the formation of highly stable carbonates. Specifically, the contribution of strong basicity is greater for CaO than for Na₂CO₃.

The catalytic activity in the dual process decreases with increasing operating temperature for samples with low adsorbent content, either CaO or Na₂CO₃, since they mainly present weak basicity. On the other hand, higher adsorbent loadings promote CO₂ adsorption and hydrogenation to CH₄. In the case of CaO, the formation of stable carbonates requires higher temperatures to adequately regenerate the DFM during the hydrogenation step. Consequently, the formation of CH₄ is promoted with temperature. In contrast, the stability of carbonates is lower for Na₂CO₃, promoting the formation of CH₄ at intermediate temperatures. The Ru10Na DFM is selected as optimal from those based on ruthenium.

8.3.3. Effect of nickel loading on Ni-CaO/Al₂O₃ and Ni-Na₂CO₃/Al₂O₃ DFMs

As the nickel loading increases in CaO-based DFMs, i.e. Ni-CaO/Al₂O₃, the particle size of Ni increases. However, for Na₂CO₃-based DFMs, i.e. Ni-Na₂CO₃/Al₂O₃, the influence of Ni loading on the particle size is minor, obtaining smaller particles compared to CaO-based DFMs. A higher Ni content promotes the decomposition of carbonates at lower temperatures for samples containing CaO, while it does not induce relevant changes in the stability of carbonates in the case of samples with Na₂CO₃. The reducibility of Ni species is promoted by increasing its loading and by the presence of the adsorbent, which prevents intimate contact between Ni and Al₂O₃. CH₄ formation is promoted with increasing Ni loading. The higher Ni loading promotes an intimate contact between the storage sites (carbonates) and the reduction sites (Ni), which facilitates decomposition and hydrogenation reactions. Maximum CH₄ production is obtained at 520 °C for the samples containing CaO. On the other hand, maximum CH₄ production is obtained at 400 °C for samples containing Na₂CO₃. Consequently, the 10NiNa formulation is selected as optimal DFM from those based on nickel.

The incorporation of nickel by coimpregnation results in a lower CO₂ adsorption and hydrogenation to CH₄ in the case of DFMs containing CaO, while the incorporation methodology hardly affects the catalytic behaviour in the case of DFMs based on Na₂CO₃. The incorporation of 15% CaO, prior to nickel, significantly reduces its interaction with the support. However, with the sequential impregnation of 10% Na₂CO₃ (5.8% Na₂O), there is still available Al₂O₃ surface on which nickel can be accommodated, so the coimpregnation does not induce significant changes.

8.3.4. Influence of the calcination-reduction temperature and the addition of promoters

The calcination-reduction temperature of the DFM 10% Ni 10% Na₂CO₃/Al₂O₃ has a marked influence on its physicochemical

properties, as well as on its catalytic activity. The increase in the calcination-reduction temperature causes a greater sintering of the nickel, as well as a greater interaction with the support, which leads to a drastic reduction in dispersion. On the other hand, a higher calcination-reduction temperature also causes a decrease in the basicity of the DFM, caused by a greater agglomeration of the adsorbent particles. These facts notably reduce the catalytic activity as the calcination-reduction temperature increases. In fact, the DFM with the lowest calcination-reduction protocol (NiNa 550) presents the highest amount of CO₂ stored and the highest CH₄ production, with a selectivity to CH₄ of 90%.

On the other hand, the presence of a promoter generally favours the CO₂ adsorption and hydrogenation to CH₄ at intermediate and high temperatures. Specifically, the sample promoted with ruthenium (Ru-NiNa) notably increases CH₄ production. This result can be explained by the greater reducibility of Ni, promoted by Ru, and the greater capacity of the sample to chemisorb H₂, which emphasizes the synergistic effect between Ni and Ru. The Ru-promoted DFM presents a high stability in oxygen-free operation, just like the reference sample (NiNa). However, in the presence of O₂, the activity is reduced by the progressive oxidation of the metallic phases, being able to recover the activity with intermediate hydrogenations between cycles or by carrying out O₂-free cycles for the DFM Ru-NiNa.

8.3.5. Comparison between DFMs and analysis of the relationship between physicochemical properties and CH₄ production in DFMs

Maximum CH₄ production is significantly higher for ruthenium-based DFMs compared to nickel-based ones. Adding a small amount of ruthenium to a nickel-based DFM significantly increases CH₄ production. These facts highlight the higher intrinsic activity of ruthenium compared to nickel. Furthermore, it is postulated that the regeneration of carbonates depends on the metallic phase. The CH₄ productions per gram and per minute of the DFMs based on ruthenium, nickel or both obtained in this Doctoral Thesis are an order

of magnitude higher than those of other DFMs with similar formulation in the bibliography. On the other hand, the H₂ conversions obtained are also higher. Consequently, it is concluded that the DFMs of this Doctoral Thesis present a higher CH₄ production per unit of time and a higher H₂ conversion compared to those reported in the literature.

The amount of accessible metal (M) presents the highest correlation coefficient (0.751) with CH₄ production among all the quantitative parameters obtained in the characterization. Therefore, from the statistical analysis of the variability of the activity of DFMs, it is shown numerically that there is a strong dependence between the accessible metal and the maximum amount of methane produced. Likewise, a correlation is developed to estimate the maximum amount of CH₄ that will be produced considering the accessible metal and adsorbent loadings. Finally, it is demonstrated that the active zone is the perimeter of the metallic particles in contact with the adsorbent, since both the exponent of the accessible metal and that of the adsorbent converge at values close to 0.5.

8.3.6. Modeling, simulation and optimization of CO₂ adsorption and hydrogenation to CH₄.

A kinetic model is presented that describes the CO₂ adsorption and its hydrogenation in situ to CH₄ on the DFM 4% Ru 10% Na₂CO₃/Al₂O₃. A dynamic one-dimensional isothermal heterogeneous plug flow model with axial dispersion is considered. The model predicts the concentration of CO₂, CH₄ and H₂O during cycles of CO₂ adsorption and hydrogenation to CH₄ in a wide range of temperatures (250-400 °C) and in a wide range of reagent concentrations (1.4-10.9%). The model only includes one type of adsorption site, and therefore CO₂ and H₂O compete for the same adsorption sites. Additionally, H₂O can adsorb onto an already carbonated site to form unstable bicarbonates, which act as an unstable reservoir of H₂O. Finally, the model allows following the evolution of CO₂, H₂, CH₄ and H₂O in the gas phase together with the fractional

coverages of carbonates, hydroxides and bicarbonates along the length of the reactor.

Simulations with long adsorption and hydrogenation times lead to high CH₄ productions per cycle, however, low CO₂ and H₂ conversion percentages. Therefore, intermediate values, adsorption times close to saturation (60 seconds) and moderate hydrogenation times are desirable, producing a large amount of CH₄ per cycle with reasonable H₂ conversion. To better select the optimal hydrogenation time, a new catalytic parameter is established, the average CH₄ formation rate ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$). 120 seconds is selected as the optimum hydrogenation time, which allows working with three identical beds in parallel, one operating in adsorption and two in hydrogenation, producing methane with a considerable average formation rate.

8.4. CONCLUSIONES

El análisis de los resultados mostrados en esta Tesis Doctoral y su relación con las referencias bibliográficas analizadas permiten establecer las conclusiones que se recogen a continuación.

8.4.1. Mecanismo de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ sobre materiales con función dual

Al comienzo del período de almacenamiento, el CO₂ alimentado se adsorbe en su totalidad sobre los DFMs basados en ambos adsorbentes (CaO o Na₂CO₃). Posteriormente, la adsorción de CO₂ conlleva la liberación de H₂O y, a continuación, una vez que los centros de adsorción se encuentran saturados, se detecta CO₂ (no adsorbido) en la corriente de salida del reactor. Los DFMs basados en CaO, presentan las especies de CaO y Ca(OH)₂ como centros de almacenamiento de CO₂. La adsorción se produce preferentemente sobre CaO y una vez que esos centros están ocupados, la adsorción puede proceder sobre Ca(OH)₂ mediante la liberación de H₂O. Paralelamente, para los DFMs que

contienen Na_2CO_3 , el CO_2 se adsorbe preferentemente sobre especies de Na_2O y luego sobre NaOH con la liberación de H_2O .

Durante la etapa de hidrogenación, se detectan CH_4 , H_2O y CO . La detección de H_2O se encuentra retrasada con respecto al comienzo del período de hidrogenación, indicando que el H_2O formada a través de la hidrogenación de CO_2 se adsorbe en los centros de almacenamiento formando hidróxidos ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ y NaOH). La formación de CO es menor independientemente de la naturaleza del adsorbente, lo que destaca la alta selectividad a CH_4 de los DFMs sintetizados. Por lo tanto, durante la etapa de hidrogenación, tiene lugar la descomposición de los carbonatos, la hidrogenación de CO_2 a CH_4 y la adsorción de H_2O , resumiéndose en la reacción global $\text{CaCO}_3 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, para el CaO y en $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, para el Na_2CO_3 .

8.4.2. Efecto de la carga de adsorbente en DFMs $\text{Ru-CaO/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ru-Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

A medida que aumenta el contenido de adsorbente en DFMs $\text{Ru-CaO/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ru-Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ disminuye la superficie específica. Además, en el caso del CaO , dificulta la correcta dispersión del metal noble, limitando la dispersión de Ru para altos contenidos de adsorbente. Esta tendencia es contraria a la observada para los DFMs que contienen Na_2CO_3 , ya que mayores contenidos tienen un efecto promotor y facilitan la dispersión de Ru . La basicidad total de las muestras se promueve aumentando la carga de adsorbente. La basicidad débil es predominante para cargas de adsorbente bajas, mientras que la basicidad fuerte, para cargas más altas. Además, la fortaleza de la basicidad fuerte aumenta con la carga de adsorbente debido a la formación de carbonatos altamente estables. Específicamente, la contribución de la basicidad fuerte es mayor para el CaO con respecto al Na_2CO_3 .

La actividad catalítica en el proceso dual se disminuye con el aumento de la temperatura de operación para muestras con bajo contenido de adsorbente, ya sea CaO o Na_2CO_3 , dado que principalmente presentan basicidad débil. Por

otro lado, cargas de adsorbente más altas promueven la adsorción de CO_2 e hidrogenación a CH_4 . En el caso del CaO , la formación de carbonatos estables requiere temperaturas más altas para regenerar adecuadamente el DFM durante la etapa de hidrogenación. En consecuencia, la formación de CH_4 se promueve con la temperatura. En cambio, la estabilidad de los carbonatos es menor para el Na_2CO_3 , promoviendo la formación de CH_4 a temperaturas intermedias. El DFM Ru10Na se selecciona como óptimo entre los basados en rutenio.

8.4.3. Efecto de la carga de níquel en DFMs Ni-CaO/ Al_2O_3 y Ni- Na_2CO_3 / Al_2O_3

A medida que aumenta la carga de níquel, en DFMs Ni-CaO/ Al_2O_3 , el tamaño de partícula de Ni aumenta. Sin embargo, para DFMs Ni- Na_2CO_3 / Al_2O_3 , la influencia de la carga de Ni en el tamaño de partícula es menor, obteniéndose partículas más pequeñas en comparación con el CaO . Un mayor contenido de Ni, promueve la descomposición de los carbonatos a temperaturas más bajas para las muestras que contienen CaO , mientras no induce cambios relevantes en la estabilidad de los carbonatos en el caso de las muestras con Na_2CO_3 . La reducibilidad de las especies de Ni, para ambos adsorbentes, se promociona al aumentar la carga de este y por la presencia del adsorbente, que impide un contacto íntimo entre el Ni y la Al_2O_3 . En la operación de almacenamiento e hidrogenación, la formación de CH_4 aumenta con la carga de Ni. A medida que aumenta esta, se incrementa el contacto entre los centros de almacenamiento (carbonatos) y los centros de reducción (Ni), lo que facilita las reacciones de descomposición e hidrogenación. La producción máxima de CH_4 se obtiene a $520\text{ }^\circ\text{C}$ para las muestras que contienen CaO . Por otro lado, para las muestras que contienen Na_2CO_3 se obtiene a $400\text{ }^\circ\text{C}$, resultando en una notable mayor producción. En consecuencia, el DFM 10NiNa se selecciona como óptimo entre los basados en níquel.

La incorporación de níquel mediante coimpregnación da como resultado una menor adsorción de CO_2 e hidrogenación a CH_4 en el caso de DFMs que

contienen CaO, mientras que la metodología de incorporación apenas afecta en el comportamiento catalítico en el caso de DFMs basados en Na_2CO_3 . La incorporación de un 15% de CaO, previa al níquel, reduce significativamente la interacción de este con el soporte. Sin embargo, con la impregnación secuencial de un 10% Na_2CO_3 (5,8% Na_2O), todavía existe superficie de Al_2O_3 disponible sobre la que se puede acomodar el níquel, por lo que la coimpregnación no induce cambios significativos.

8.4.4. Influencia de la temperatura de calcinación-reducción y la adición de promotores

La temperatura de calcinación-reducción de los DFMs con formulación 10% Ni 10% $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ tiene una marcada influencia en sus propiedades fisicoquímicas, así como en su actividad catalítica. El aumento de la temperatura de calcinación-reducción provoca una mayor sinterización del níquel, así como una mayor interacción con el soporte, lo que conduce a una drástica reducción de la dispersión. Por otra parte, una temperatura de calcinación-reducción más alta también provoca una disminución de la basicidad del DFM, causada por una mayor aglomeración de las partículas adsorbentes. Estos hechos reducen notablemente la actividad catalítica a medida que aumenta la temperatura de calcinación-reducción. De hecho, el DFM con el protocolo de calcinación-reducción más bajo (NiNa 550), presenta la mayor cantidad de CO_2 almacenado y la mayor producción de CH_4 , con una selectividad del 90%.

Por otro lado, la presencia de un promotor favorece, de forma general la adsorción de CO_2 e hidrogenación a CH_4 a temperaturas intermedias y altas. En concreto, la muestra promovida con rutenio (Ru-NiNa) aumenta notablemente la producción de CH_4 . Este resultado puede explicarse por la mayor reducibilidad de Ni, promovida por el Ru, y la mayor capacidad de la muestra para quimisorber H_2 , lo que enfatiza el efecto sinérgico entre el Ni y el Ru. Además presenta una alta estabilidad en el funcionamiento libre de oxígeno, al igual que la muestra de referencia (NiNa). Sin embargo, en presencia de O_2 la

actividad se reduce por la oxidación progresiva de las fases metálicas, pudiendo recuperarse notablemente con hidrogenaciones intermedias entre ciclos o realizando ciclos libres de O₂ para el DFM Ru-NiNa.

8.4.5. Comparación entre DFMs y análisis de la relación entre las propiedades fisicoquímicas y la producción de CH₄ en los DFMs

La producción máxima de CH₄ es significativamente superior para los DFMs basados en rutenio en comparación con los basados en níquel. La adición de una pequeña cantidad de rutenio a un DFM basado en níquel, aumenta significativamente la producción de CH₄. Estos hechos remarcan la mayor actividad intrínseca del rutenio en comparación con el níquel. Además, se postula que la regeneración de los carbonatos depende de la fase metálica. Las producciones de CH₄ por gramo de DFM y por minuto de los DFMs basados en rutenio, níquel o ambos obtenidas en esta Tesis Doctoral son un orden de magnitud superior a las de otros DFMs con formulación similar de la bibliografía. Por otro lado, las conversiones de H₂ obtenidas también son superiores. En consecuencia, se concluye que los DFMs de esta Tesis Doctoral presentan una mayor producción de CH₄ por unidad de tiempo y una mayor conversión de H₂ en comparación con los pocos estudios presentes en la bibliografía.

La cantidad de metal accesible (M) presenta el coeficiente de correlación más alto (0,751), entre todos los parámetros cuantitativos obtenidos en la caracterización y la producción de CH₄. Por lo tanto, a partir del análisis estadístico de la variabilidad de la actividad de los DFMs, se demuestra numéricamente que existe una fuerte dependencia entre el metal accesible y la cantidad máxima de metano producida. Asimismo, se desarrolla una correlación para estimar la cantidad de CH₄ máxima que se va a producir a partir del valor del contenido metálico accesible y la cantidad de adsorbente. Por último, se demuestra que la zona activa es el perímetro de las partículas metálicas en contacto con el adsorbente, ya que tanto el exponente del metal accesible como el del adsorbente convergen en valores próximos a 0,5.

8.4.6. Modelado, simulación y optimización de la adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄.

Se presenta un modelo cinético que describe la adsorción de CO₂ y su hidrogenación in situ a CH₄ sobre el DFM 4% Ru 10% Na₂CO₃/Al₂O₃. Se considera un modelo de flujo pistón heterogéneo isoterma unidimensional dinámico con dispersión axial. El modelo predice la concentración de CO₂, CH₄ y H₂O durante los ciclos de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ en un amplio rango de temperaturas (250-400 °C) y en un amplio rango de concentraciones de reactivos (1,4-10,9%). El modelo solo incluye un tipo de centro de adsorción y, por lo tanto, el CO₂ y el H₂O compiten por los mismos centros de adsorción. Además, el H₂O se puede adsorber en un centro ya carbonatado para formar bicarbonatos inestables, los cuales actúan como un depósito inestable de H₂O. Finalmente, el modelo permite seguir la evolución de CO₂, H₂, CH₄ y H₂O en la fase gaseosa junto con las coberturas fraccionales de carbonatos, hidróxidos y bicarbonatos a lo largo de la longitud del reactor.

Las simulaciones con largos tiempos de adsorción e hidrogenación conducen a altas producciones de CH₄ por ciclo, sin embargo, bajos porcentajes de conversión de CO₂ e H₂. Por lo tanto, son convenientes valores intermedios, tiempos de adsorción cercanos a la saturación (60 segundos) y tiempos de hidrogenación moderados, que producen una gran cantidad de CH₄ por ciclo con una conversión de H₂ razonable. Para seleccionar mejor el tiempo de hidrogenación óptimo, se establece un nuevo parámetro catalítico, la velocidad de formación promedio de CH₄ ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$). Se selecciona como tiempo óptimo de hidrogenación 120 segundos, que permiten trabajar con tres lechos idénticos en paralelo, uno operando en adsorción y dos en hidrogenación produciendo metano con una considerable velocidad de formación promedio.

8.5. TRABAJOS FUTUROS

La decisión sobre la finalización de mi Tesis Doctoral es un compromiso equilibrado entre el volumen y la calidad del trabajo, así como, del período limitado dedicado a su realización. Al extraer las conclusiones finales, surgen nuevas ideas que podrían complementar los resultados obtenidos, o abordar aspectos que aparentemente aún no han sido explorados en campo. En este sentido, a continuación se presentan algunas sugerencias para trabajos futuros:

En primer lugar, en relación al diseño de DFMs, sería interesante analizar formulaciones basadas en ambos adsorbentes (CaO y Na_2CO_3). El CaO proporciona mayoritariamente basicidad fuerte y el Na_2CO_3 basicidad débil y media. Por lo tanto, un DFM basado en ambos adsorbentes, podría ser capaz de almacenar una cantidad notable de CO_2 en un amplio intervalo de temperatura y, por consiguiente, producir CH_4 en un intervalo más amplio.

Asimismo, sería interesante estudiar DFMs basados en níquel y Na_2CO_3 , con un contenido superior de adsorbente. En la Tesis Doctoral se ha observado que un 10% Na_2CO_3 (5,8% Na_2O) deja disponible una gran cantidad de superficie de Al_2O_3 sobre la que se agrega el níquel e interactúa fuertemente. Sin embargo, se ha concluido que la incorporación de un 15% de CaO , previa al níquel, reduce significativamente la interacción de este con el soporte. Por lo que la adición de una mayor cantidad de Na_2CO_3 , a pesar de no mejorar la actividad en los DFMs basados en rutenio ($\text{Ru-Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$), podría mejorar la actividad, al reducir la interacción entre el níquel y el soporte.

Por último, en relación al diseño de DFMs, resultaría también interesante analizar la temperatura de estabilización de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ así como de la primera calcinación tras la incorporación del precursor del adsorbente, en especial para el Na_2CO_3 . Una mayor temperatura en la estabilización del soporte o calcinación del adsorbente y el soporte, como hemos visto en la Tesis, reduce su superficie específica. De esta manera, se podría modular la superficie específica y por consiguiente el contacto entre el níquel y el soporte.

En segundo lugar, respecto a las condiciones operacionales, sería interesante profundizar en la estabilidad de los DFMs. Analizar diferentes estrategias de operación con regeneraciones intermedias y evaluar su actividad para operaciones de larga duración. De la misma manera, sería interesante estudiar el efecto del H₂O, así como el efecto conjunto del vapor de H₂O y O₂. Por otro lado, tras la simulación del proceso dual, se ha seleccionado trabajar con 3 lechos en paralelo, uno en adsorción y dos en regeneración. En este contexto, sería interesante analizar experimentalmente el efecto de regenerar dos lechos con la misma corriente. De esta manera, la entrada al segundo lecho (salida del primero), tendría una concentración más baja de H₂ y una cantidad razonable de CH₄.

En tercer lugar, también sería un trabajo futuro interesante, evaluar las muestras preparadas en la metanación de CO₂ con alimentación continua de CO₂ e H₂ y comparar los resultados con el proceso cíclico de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄. Esta comparación sería de especial interés en las muestras con promotores, dado que se han obtenido en algunos casos mejoras en el proceso dual y no se han observado diferencias significativas durante la caracterización.

Por último, la continuación con el modelo desarrollado en esta Tesis para la operación cíclica de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄, puede consistir en la incorporación de las resistencias a la transferencia entre el gas y el sólido, considerando concentraciones y temperaturas diferenciadas. Asimismo, puede ser interesante la disposición del material de doble función sobre un monolito y reajustar el modelo, para que pueda predecir la evolución temporal de reactivos y productos. También, una continuación del modelo interesante, puede consistir en el modelado de la operación en ciclos con O₂ y H₂O en la etapa de almacenamiento. El nuevo modelo tendría que contabilizar la desactivación, y en esta ocasión, en vez de modelar un ciclo en estado estacionario, se modelaría una serie de ciclos, en los cuales se podrían incluir, regeneraciones intermedias.

Capítulo 9

NOMENCLATURA

9. NOMENCLATURA

9.1. VARIABLES Y CONSTANTES FÍSICAS

C_i	Concentración del componente i (mmol cm^{-3})
D	Coefficiente de dispersión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
D_m	Dispersión metálica (%)
d_c	Tamaño de partícula (nm)
D_p	Diámetro de poro (Å)
E_i	Energía de activación i (kJ mol^{-1})
$F_{\text{CH}_4}^{\text{out}}$	Flujo de CH_4 a la salida ($\mu\text{mol s}^{-1}$)
$F_{\text{CO}}^{\text{out}}$	Flujo de CO a la entrada ($\mu\text{mol s}^{-1}$)
$F_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$	Flujo de CO_2 a la entrada ($\mu\text{mol s}^{-1}$)
$F_{\text{CO}_2}^{\text{out}}$	Flujo de CO_2 a la salida ($\mu\text{mol s}^{-1}$)
$F_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}}$	Flujo de H_2O a la entrada ($\mu\text{mol s}^{-1}$)
k_i	Constante cinética de la reacción i (ver Tabla 7.1)
k_i^0	Factor preexponencial de la reacción i (J mmol^{-1})
K_{eq}	Constante de equilibrio (atm^{-2})
K_{CO_2}	Constante de adsorción de CO_2 ($\text{cm}^3 \text{mmol}^{-1}$)
m	Parámetro de ajuste (adimensional)
r_i	Velocidad de reacción del componente i ($\text{mmol g}^{-1} \text{s}^{-1}$)

P	Presión (atm)
R	Constante de los gases ideales ($J K^{-1} mmol^{-1}$)
S_{BET}	Superficie BET ($m^2 g^{-1}$)
S_E	Error estándar (adimensional)
s^2_i	Varianza estimada de i (unidades de la variable al cuadrado)
S_m	Superficie metálica ($m^2 g^{-1}$)
t	Tiempo (s)
t_{CO_2}	Tiempo de la etapa de almacenamiento de CO_2 (s)
t_{H_2}	Tiempo de la etapa de hidrogenación (s)
T	Temperatura (K)
V_p	Volumen de poros ($cm^3 g^{-1}$)
W	Masa de catalizador (g)
x	Posición axial (cm)
$X_{Al_2O_3}$	Fracción unitaria de alúmina (adimensional)
X_{Ads}	Contenido de adsorbente total (%)
X_{CO_2}	Conversión de CO_2 (%)
X_{H_2}	Conversión de H_2 (%)
X_m	Contenido metálico total (%)
Y_{CH_4}	Producción de CH_4 por ciclo ($\mu mol g^{-1}$)
Y_{CO}	Producción de CO por ciclo ($\mu mol g^{-1}$)
Y_{H_2O}	Producción de H_2O por ciclo ($\mu mol g^{-1}$)

9.2. SÍMBOLOS GRIEGOS

α	Factor de corrección (adimensional)
ε	Porosidad (adimensional)
ε_i	Error de i (adimensional)
θ_i	Factor de cobertura por el componente i (adimensional)
ρ	Densidad (g cm ⁻³)
σ_i	Desviación típica de i (unidades de la variable)
Ω	Capacidad de adsorción máxima (mmol g ⁻¹)

9.3. ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

BET	Brunauer, Emmett y Teller
BJH	Barrer, Joyner y Halenda
CAC	Captura y Almacenamiento de CO ₂
CCS	CO ₂ Capture and Storage
CCU	CO ₂ Capture and utilization
COP 21	Conferencia sobre el Cambio Climático 2015
COP 24	Conferencia sobre el Cambio Climático 2018
CUC	Captura y Utilización de CO ₂
DEA	Dietanolamina
DFM	Dual Function Material, Material con Función Dual
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, Energía Dispersiva de rayos X

FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier
GEI	Gases de Efecto Invernadero
GHSV	Gas Hourly Space Velocity, velocidad espacial
GNS	Gas Natural Sintético
HAADF	High Angle Annular Dark Field, Imagen Gran Anular de Campo Oscuro
ICP–AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplado por Inducción
IR	Infrarrojo
MEA	Monoetanolamina
PDE	Partial Differential Equation, Ecuación Diferencial Parcial
PLC	Programmable Logic Controller, Controlador Lógico Programable
PSA	Pressure Swing Adsorption, Adsorción por Oscilación de Presión
PtG	Power to Gas, Energía a Gas
RWGS	Reverse Water Gas Shift, Inversa Desplazamiento de Gas de Agua
SCADA	Supervisory Control and Data Acquisition, Control de Supervisión y Adquisición de Datos
SGIKER	Servicios Generales de Análisis
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy, Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión
TEM	Transmission Electron Microscopy, Microscopía Electrónica de Transmisión
TGA	Thermogravimetric analysis, Análisis termogravimétrico

TOS	Time on Stream, Tiempo En Corriente
TPD	Temperature Programmed Desorption, Desorción a Temperatura Programada
TPR	Temperature Programmed Reduction, Reducción a Temperatura Programada
TPSR	Temperature Programmed Surface Reaction, Reacción superficial a Temperatura Programada
TQSA	Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental
UE	Unión Europea
UPV/EHU	Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy, Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X
XRD	X-Ray Diffraction, Difracción de Rayos X

Capítulo 10

BIBLIOGRAFÍA

10. BIBLIOGRAFÍA

[1] S.J.G. Cooper, R. Green, L. Hattam, M. Röder, A. Welfle, M. McManus, Exploring temporal aspects of climate-change effects due to bioenergy, *Biomass Bioenerg.* 142 (2020) 105778.

[2] E. Gissi, E. Manea, A.D. Mazaris, S. Frascchetti, V. Almpanidou, S. Bevilacqua, M. Coll, G. Guarnieri, E. Lloret-Lloret, M. Pascual, D. Petza, G. Rilov, M. Schonwald, V. Stelzenmüller, S. Katsanevakis, A review of the combined effects of climate change and other local human stressors on the marine environment, *Sci. Total Environ.* 755 (2021) 142564.

[3] M. Fairbrother, I. Johansson Sevä, J. Kulin, Political trust and the relationship between climate change beliefs and support for fossil fuel taxes: Evidence from a survey of 23 European countries, *Global Environ. Chang.* 59 (2019) 102003.

[4] S. Chakraborty, J. Nayak, B. Ruj, P. Pal, R. Kumar, S. Banerjee, M. Sardar, P. Chakraborty, Photocatalytic conversion of CO₂ to methanol using membrane-integrated Green approach: A review on capture, conversion and purification, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103935.

[5] I. Gunnarsdottir, B. Davidsdottir, E. Worrell, S. Sigurgeirsdottir, Review of indicators for sustainable energy development, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 133 (2020) 110294.

[6] F.D. Meylan, V. Moreau, S. Erkman, Material constraints related to storage of future European renewable electricity surpluses with CO₂ methanation, *Energ. Policy* 94 (2016) 366-376.

[7] R.J. Millar, J.S. Fuglestedt, P. Friedlingstein, J. Rogelj, M.J. Grubb, H.D. Matthews, R.B. Skeie, P.M. Forster, D.J. Frame, M.R. Allen, Emission budgets and pathways consistent with limiting warming to 1.5 °C, *Nat. Geosci.* 10 (2017) 741-747.

[8] J. Rogelj, A. Popp, K.V. Calvin, G. Luderer, J. Emmerling, D. Gernaat, S. Fujimori, J. Strefler, T. Hasegawa, G. Marangoni, V. Krey, E. Kriegler, K. Riahi, D.P. van Vuuren, J. Doelman, L. Drouet, J. Edmonds, O. Fricko, M. Harmsen, P. Havlík,

F. Humpenöder, E. Stehfest, M. Tavoni, Scenarios towards limiting global mean temperature increase below 1.5 °C, *Nat. Clim. Change* 8 (2018) 325-332.

[9] G.P. Peters, O. Geden, Catalysing a political shift from low to negative carbon, *Nat. Clim. Change* 7 (2017) 619-621.

[10] W.J. Lee, C. Li, H. Prajitno, J. Yoo, J. Patel, Y. Yang, S. Lim, Recent trend in thermal catalytic low temperature CO₂ methanation: A critical review, *Catal. Today* (2020).

[11] B. Ye, J. Jiang, Y. Zhou, J. Liu, K. Wang, Technical and economic analysis of amine-based carbon capture and sequestration at coal-fired power plants, *J. Clean. Prod.* 222 (2019) 476-487.

[12] C. Ampelli, S. Perathoner, G. Centi, CO₂ utilization: An enabling element to move to a resource-and energy-efficient chemical and fuel production, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 373 (2015).

[13] G. Centi, E.A. Quadrelli, S. Perathoner, Catalysis for CO₂ conversion: A key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries, *Energ. Environ. Sci.* 6 (2013) 1711-1731.

[14] M. Bailera, P. Lisbona, L.M. Romeo, S. Espatolero, Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂, *Renewable and Sustainable Energ. Rev.* 69 (2017) 292-312.

[15] P. Sabatier, J.B. Senderens, New synthesis of methane, *J. Chem. Soc. Faraday T.* 82 (1902) 333-337.

[16] C. Du, X. Wang, W. Chen, S. Feng, J. Wen, Y.A. Wu, CO₂ transformation to multicarbon products by photocatalysis and electrocatalysis, *Mater. Today Advan.* 6 (2020) 100071.

[17] V. Nguyen, B. Nguyen, Z. Jin, M. Shokouhimehr, H.W. Jang, C. Hu, P. Singh, P. Raizada, W. Peng, S. Shiung Lam, C. Xia, C.C. Nguyen, S.Y. Kim, Q.V. Le, Towards artificial photosynthesis: Sustainable hydrogen utilization for photocatalytic reduction of CO₂ to high-value renewable fuels, *Chem. Eng. J.* 402 (2020) 126184.

- [18] M.J.W. Blom, van Swaaij, Wim P. M., G. Mul, S.R.A. Kersten, Overall mass balance evaluation of electrochemical reactors: The case of CO₂ reduction, *Electrochim. Acta* 333 (2020) 135460.
- [19] F. Lv, N. Han, Y. Qiu, X. Liu, J. Luo, Y. Li, Transition metal macrocycles for heterogeneous electrochemical CO₂ reduction, *Coord. Chem. Rev.* 422 (2020) 213435.
- [20] S. Erşan, J.O. Park, Light-Independent Biological Conversion of CO₂, *Joule* 10 (2020) 2047–2051.
- [21] H. Salehizadeh, N. Yan, R. Farnood, Recent advances in microbial CO₂ fixation and conversion to value-added products, *Chem. Eng. J.* 390 (2020) 124584.
- [22] T. Jomjaree, P. Sintuya, A. Srifa, W. Koo-amornpattana, S. Kiatphuengporn, S. Assabumrungrat, M. Sudoh, R. Watanabe, C. Fukuhara, S. Ratchahat, Catalytic performance of Ni catalysts supported on CeO₂ with different morphologies for low-temperature CO₂ methanation, *Catal. Today* (2020) In press.
- [23] A. Quindimil, U. De-La-Torre, B. Pereda-Ayo, A. Davó-Quiñonero, E. Bailón-García, D. Lozano-Castelló, J.A. González-Marcos, A. Bueno-López, J.R. González-Velasco, Effect of metal loading on the CO₂ methanation: A comparison between alumina supported Ni and Ru catalysts, *Catalysis Today* 356 (2019) 419-432.
- [24] K. Hashimoto, Metastable metals for “green” materials for global atmosphere conservation and abundant energy supply, *Mat. Sci. Eng.* 179-180 (1994) 27-30.
- [25] B. Kim, S. Ma, H. Molly Jhong, P.J.A. Kenis, Influence of dilute feed and pH on electrochemical reduction of CO₂ to CO on Ag in a continuous flow electrolyzer, *Electrochim. Acta* 166 (2015) 271-276.
- [26] M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review, *Renew. Energ.* 85 (2016) 1371-1390.
- [27] W. Kreuter, H. Hofmann, Electrolysis: The important energy transformer in a world of sustainable energy, *Int. J. Hydrogen Energ.* 23 (1998) 661-666.

- [28] Ø. Ulleberg, T. Nakken, A. Eté, The wind/hydrogen demonstration system at Utsira in Norway: Evaluation of system performance using operational data and updated hydrogen energy system modeling tools, *Int. J. Hydrogen Energ.* 35 (2010) 1841-1852.
- [29] A. Ursúa, L.M. Gandía, P. Sanchis, Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends, *Proc. IEEE.* 100 (2012) 410-426.
- [30] B. Hacker, P. Gesikiewicz, T. Smolinka, Arbeitspaket 1b: systemoptimierung und Betriebsführung der PEM-Elektrolyse, *energie|wasser-praxis.* 65 (2015) 37-40.
- [31] L. Lei, J. Zhang, R. Guan, J. Liu, F. Chen, Z. Tao, Energy storage and hydrogen production by proton conducting solid oxide electrolysis cells with a novel heterogeneous design, *Energ. Conver. Manag.* 218 (2020) 113044.
- [32] J.C.M. Pires, F.G. Martins, M.C.M. Alvim-Ferraz, M. Simões, Recent developments on carbon capture and storage: An overview, *Chem. Eng. Res. Design.* 89 (2011) 1446-1460.
- [33] G.T. Rochelle, Amine Scrubbing for CO₂ Capture, *Science* 325 (2009) 1652-1654.
- [34] E. Dace, D. Blumberga, I. Veidenbergs, Modeling Syngas Composition in an Integrated System of Biomass Gasification, Electrolysis and Methanation, *Energ. Proced.* 75 (2015) 801-806.
- [35] P. Kangas, F. Vidal Vázquez, J. Savolainen, R. Pajarre, P. Koukkari, Thermodynamic modelling of the methanation process with affinity constraints, *Fuel* 197 (2017) 217-225.
- [36] K. Ghajib, F. Ben-Fares, Power-to-Methane: A state-of-the-art review, *Ren. Sust. Energ. Rev.* 81 (2018) 433-446.
- [37] A.M. Abdel-Mageed, K. Wiese, M. Parlinska-Wojtan, J. Rabeah, A. Brückner, R.J. Behm, Encapsulation of Ru nanoparticles: Modifying the reactivity toward CO and CO₂ methanation on highly active Ru/TiO₂ catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 270 (2020) 118846.

- [38] J. Ashok, S. Pati, P. Hongmanorom, Z. Tianxi, C. Junmei, S. Kawi, A review of recent catalyst advances in CO₂ methanation processes, *Catal. Today* 356 (2020) 471-489.
- [39] Y. Jiang, J. Lang, X. Wu, Y.H. Hu, Electronic structure modulating for supported Rh catalysts toward CO₂ methanation, *Catal. Today* 356 (2020) 570-578.
- [40] Y. Varun, I. Sreedhar, S.A. Singh, Highly stable M/NiO–MgO (M = Co, Cu and Fe) catalysts towards CO₂ methanation, *Int. J. Hydrogen Energ.* 45 (2020) 28716-28731.
- [41] R. Ye, L. Liao, T.R. Reina, J. Liu, D. Chevella, Y. Jin, M. Fan, J. Liu, Engineering Ni/SiO₂ catalysts for enhanced CO₂ methanation, *Fuel* 285 (2021) 119151.
- [42] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, Review on methanation – From fundamentals to current projects, *Fuel* 166 (2016) 276-296.
- [43] J. Gao, Q. Liu, F. Gu, B. Liu, Z. Zhong, F. Su, Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas, *RSC Adv.* 5 (2015) 22759-22776.
- [44] L. Xu, H. Yang, M. Chen, F. Wang, D. Nie, L. Qi, X. Lian, H. Chen, M. Wu, CO₂ methanation over Ca doped ordered mesoporous Ni-Al composite oxide catalysts: The promoting effect of basic modifier, *J. CO₂ Util.* 21 (2017) 200-210.
- [45] Y. Wu, J. Lin, Y. Xu, G. Ma, J. Wang, M. Ding, Transition Metals Modified Ni–M (M=Fe, Co, Cr and Mn) Catalysts Supported on Al₂O₃–ZrO₂ for Low-Temperature CO₂ Methanation, *ChemCatChem.* 12 (2020) 3553-3559.
- [46] L. Pastor-Pérez, E.L. Saché, C. Jones, S. Gu, H. Arellano-Garcia, T.R. Reina, Synthetic natural gas production from CO₂ over Ni-x/CeO₂-ZrO₂ (x = Fe, Co) catalysts: Influence of promoters and space velocity, *Catal. Today* 317 (2018) 108-113.
- [47] H. Lu, X. Yang, G. Gao, J. Wang, C. Han, X. Liang, C. Li, Y. Li, W. Zhang, X. Chen, Metal (Fe, Co, Ce or La) doped nickel catalyst supported on ZrO₂ modified mesoporous clays for CO and CO₂ methanation, *Fuel* 183 (2016) 335-344.

[48] M. Mihet, M.D. Lazar, Methanation of CO₂ on Ni/ γ -Al₂O₃: Influence of Pt, Pd or Rh promotion, *Catal. Today* 306 (2018) 294-299.

[49] Q. Liu, S. Wang, G. Zhao, H. Yang, M. Yuan, X. An, H. Zhou, Y. Qiao, Y. Tian, CO₂ methanation over ordered mesoporous NiRu-doped CaO-Al₂O₃ nanocomposites with enhanced catalytic performance, *Int. J. Hydrogen Energ.* 43 (2018) 239-250.

[50] W. Ahmad, M.N. Younis, R. Shawabkeh, S. Ahmed, Synthesis of lanthanide series (La, Ce, Pr, Eu & Gd) promoted Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts for methanation of CO₂ at low temperature under atmospheric pressure, *Catal. Comm.* 100 (2017) 121-126.

[51] L. Zhou, Q. Wang, L. Ma, J. Chen, J. Ma, Z. Zi, CeO₂ Promoted Mesoporous Ni/ γ -Al₂O₃ Catalyst and its Reaction Conditions For CO₂ Methanation, *Catal. Lett.* 145 (2015) 612-619.

[52] M. Gruber, D. Wiedmann, M. Haas, S. Harth, A. Loukou, D. Trimis, Insights into the catalytic CO₂ methanation of a boiling water cooled fixed-bed reactor: Simulation-based analysis, *Chem. Eng. J.* 406 (2020) 126788.

[53] C. Schüler, M. Wolf, O. Hinrichsen, Contactless temperature measurements under static and dynamic reaction conditions in a single-pass fixed bed reactor for CO₂ methanation, *J. CO₂ Util.* 25 (2018) 158-169.

[54] K. Müller, M. Städter, F. Rachow, D. Hoffmannbeck, D. Schmeißer, Sabatier-based CO₂-methanation by catalytic conversion, *Environ. Earth Sci.* 70 (2013) 3771-3778.

[55] C. Janke, M.S. Duyar, M. Hoskins, R. Farrauto, Catalytic and adsorption studies for the hydrogenation of CO₂ to methane, *Appl. Catal B: Environ.* 152-153 (2014) 184-191.

[56] S. Bajohr, D. Schollenberger, D. Buchholz, T. Weinfurtnner, M. Götz, Kopplung der PtG-Technologie mit thermochemischer Biomassevergasung: Das KIC-Projekt "demoSNG", *GWF - Gas|Erdgas.* 155 (2014) 470-475.

- [57] S.I. Ngo, Y. Lim, D. Lee, K.S. Go, M.W. Seo, Flow behaviors, reaction kinetics, and optimal design of fixed- and fluidized-beds for CO₂ methanation, *Fuel* 275 (2020) 117886.
- [58] J. Lefebvre, M. Götz, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, Improvement of three-phase methanation reactor performance for steady-state and transient operation, *Fuel Process. Technol.* 132 (2015) 83-90.
- [59] M. Thema, F. Bauer, M. Sterner, Power-to-Gas: Electrolysis and methanation status review, *Ren. Sust. Energ. Rev.* 112 (2019) 775-787.
- [60] P. Melo Bravo, D.P. Debecker, Combining CO₂ capture and catalytic conversion to methane, *Waste Disp. Sust. Energ.* 1 (2019) 53-65.
- [61] B. Dou, C. Wang, Y. Song, H. Chen, B. Jiang, M. Yang, Y. Xu, Solid sorbents for in-situ CO₂ removal during sorption-enhanced steam reforming process: A review, *Renew Sust. Energ. Rev.* 53 (2016) 536-546.
- [62] A. Silaban, M. Narcida, D.P. Harrison, Characteristics of the reversible reaction between CO₂ (g) and calcined dolomite, *Chem. Eng. Commun.* 146 (1996) 149-162.
- [63] P. Gruene, A.G. Belova, T.M. Yegulalp, R.J. Farrauto, M.J. Castaldi, Dispersed Calcium Oxide as a Reversible and Efficient CO₂-Sorbent at Intermediate Temperatures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 4042-4049.
- [64] A. Samanta, A. Zhao, G.K.H. Shimizu, P. Sarkar, R. Gupta, Post-combustion CO₂ capture using solid sorbents: A review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 1438-1463.
- [65] T.S. Nguyen, L. Lefferts, K.B. Saisankargupta, K. Seshan, Catalytic Conversion of Biomass Pyrolysis Vapours over Sodium-Based Catalyst: A Study on the State of Sodium on the Catalyst, *ChemCatChem.* 7 (2015) 1833-1840.
- [66] C.J. Keturakis, F. Ni, M. Spicer, M.G. Beaver, H.S. Caram, I.E. Wachs, Monitoring solid oxide CO₂ capture sorbents in action, *ChemSusChem.* 7 (2014) 3459-3466.

[67] S. Wang, E.T. Schruk, H. Mahajan, R.J. Farrauto, The role of ruthenium in CO₂ capture and catalytic conversion to fuel by dual function materials (DFM), *Catalysts*. 7 (2017) 88.

[68] J.V. Veselovskaya, P.D. Parunin, A.G. Okunev, Catalytic process for methane production from atmospheric carbon dioxide utilizing renewable energy, *Catal. Today* 298 (2017) 117-123.

[69] C.V. Miguel, M.A. Soria, A. Mendes, L.M. Madeira, A sorptive reactor for CO₂ capture and conversion to renewable methane, *Chem. Eng. J.* 322 (2017) 590-602.

[70] M. Minutillo, A. Perna, A novel approach for treatment of CO₂ from fossil fired power plants, Part A: The integrated systems ITRPP, *Int. J. Hydrogen Energ.* 34 (2009) 4014-4020.

[71] C. Song, W. Pan, Tri-reforming of methane: A novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios, *Catal. Today* 98 (2004) 463-484.

[72] C. Song, Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing, *Catal. Today* 115 (2006) 2-32.

[73] M.S. Duyar, M.A.A. Treviño, R.J. Farrauto, Dual function materials for CO₂ capture and conversion using renewable H₂, *Appl. Catal. B: Environ.* 168-169 (2015) 370-376.

[74] Q. Zheng, R. Farrauto, A. Chau Nguyen, Adsorption and Methanation of Flue Gas CO₂ with Dual Functional Catalytic Materials: A Parametric Study, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 6768-6776.

[75] M.S. Duyar, S. Wang, M.A. Arellano-Treviño, R.J. Farrauto, CO₂ utilization with a novel dual function material (DFM) for capture and catalytic conversion to synthetic natural gas: An update, *J. CO₂ Util.* 15 (2016) 65-71.

[76] L.F. Bobadilla, J.M. Riesco-García, G. Penelás-Pérez, A. Urakawa, Enabling continuous capture and catalytic conversion of flue gas CO₂ to syngas in one process, *J. CO₂ Util.* 14 (2016) 106-111.

- [77] S. Wang, R.J. Farrauto, S. Karp, J.H. Jeon, E.T. Schruck, Parametric, cyclic aging and characterization studies for CO₂ capture from flue gas and catalytic conversion to synthetic natural gas using a dual functional material (DFM), *J. CO₂ Util.* 27 (2018) 390-397.
- [78] M.A. Arellano-Treviño, Z. He, M.C. Libby, R.J. Farrauto, Catalysts and adsorbents for CO₂ capture and conversion with dual function materials: Limitations of Ni-containing DFMs for flue gas applications, *J. CO₂ Util.* 31 (2019) 143-151.
- [79] L. Proaño, E. Tello, M.A. Arellano-Trevino, S. Wang, R.J. Farrauto, M. Cobo, In-situ DRIFTS study of two-step CO₂ capture and catalytic methanation over Ru, "Na₂O"/Al₂O₃ Dual Functional Material, *Appl. Surf. Sci.* 479 (2019) 25-30.
- [80] C. Jeong-Potter, R. Farrauto, Feasibility Study of Combining Direct Air Capture of CO₂ and Methanation at Isothermal Conditions with Dual Function Materials, *Appl. Catal. B: Environ.* 282 (2021) 119416.
- [81] S. Cimino, F. Boccia, L. Lisi, Effect of alkali promoters (Li, Na, K) on the performance of Ru/Al₂O₃ catalysts for CO₂ capture and hydrogenation to methane, *J. CO₂ Util.* 37 (2020) 195-203.
- [82] K. H. Chai, L. K. Leong, D. S. Wong, D. Tsai, S. Sethupathi, Effect of CO₂ adsorbents on the Ni-based dual-function materials for CO₂ capturing and in situ methanation, *J. Chin. Chem. Soc.* 67 (2020) 998-1008.
- [83] L. Hu, A. Urakawa, Continuous CO₂ capture and reduction in one process: CO₂ methanation over unpromoted and promoted Ni/ZrO₂, *J. CO₂ Util.* 25 (2018) 323-329.
- [84] H. Sun, J. Wang, J. Zhao, B. Shen, J. Shi, J. Huang, C. Wu, Dual functional catalytic materials of Ni over Ce-modified CaO sorbents for integrated CO₂ capture and conversion, *Appl. Catal. B: Environ.* 244 (2019) 63-75.
- [85] Z. Zhou, N. Sun, B. Wang, Z. Han, S. Cao, D. Hu, T. Zhu, Q. Shen, W. Wei, 2D-Layered Ni-MgO-Al₂O₃ Nanosheets for Integrated Capture and Methanation of CO₂, *ChemSusChem.* 13 (2020) 360-368.

- [86] L. Kiewidt, J. Thöming, Predicting optimal temperature profiles in single-stage fixed-bed reactors for CO₂-methanation, *Chem. Eng. Sci.* 132 (2015) 59-71.
- [87] D. Schlereth, O. Hinrichsen, A fixed-bed reactor modeling study on the methanation of CO₂, *Chem. Eng. Res. Des.* 92 (2014) 702-712.
- [88] R.Y. Chein, W.Y. Chen, C.T. Yu, Numerical simulation of carbon dioxide methanation reaction for synthetic natural gas production in fixed-bed reactors, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 29 (2016) 243-251.
- [89] B. Kreitz, G.D. Wehinger, T. Turek, Dynamic simulation of the CO₂ methanation in a micro-structured fixed-bed reactor, *Chem. Eng. Sci.* 195 (2019) 541-552.
- [90] W. Jung, J. Park, K.S. Lee, Kinetic modeling of CO₂ adsorption on an amine-functionalized solid sorbent, *Chem. Eng. Sci.* 177 (2018) 122-131.
- [91] C. Breyer, D. Reichert, J. Seidel, R. Hüttl, F. Mertens, S. Kureti, Kinetic modeling of the adsorption and desorption of CO₂ on α -Fe₂O₃, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 27011-27018.
- [92] K. Coenen, F. Gallucci, E. Hensen, M. van Sint Annaland, Kinetic model for adsorption and desorption of H₂O and CO₂ on hydrotalcite-based adsorbents, *Chem. Eng. J.* 355 (2019) 520-531.
- [93] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, *Catal. Today* 41 (1998) 207-219.
- [94] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723-1732.
- [95] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- [96] P. Schneider, Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited, *Appl. Catal. A: Gen.* 129 (1995) 157-165.

- [97] 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, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-380.
- [98] P. Gallezot, X-Ray Techniques in Catalysis, in: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Catalysis: Science and Technology Volume 5*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (1984) 221-273.
- [99] H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, John Wiley & Sons, (1974).
- [100] A.L. Patterson, The scherrer formula for X-ray particle size determination, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978-982.
- [101] H. Spindler, Disperison of metal son catalyst supports, *Int. Chem. Eng.* 14 (1974) 725-736.
- [102] A.J. Martin, Model for hydrogen chemisorption on transition metal surfaces, *Surf. Sci.* 74 (1978) 479-496.
- [103] E. Miyazaki, Chemisorption of diatomic molecules (H₂, N₂, CO) on transition d-metals, *J. Catal.* 65 (1980) 84-94.
- [104] S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, J.M. Gatica, C. López Cartes, J.A. Pérez Omil, J.M. Pintado, Some contributions of electron microscopy to the characterisation of the strong metal-support interaction effect, *Catal. Today* 77 (2003) 385-406.
- [105] M. Weyland, Electron Tomography of Catalysts, *Top. Catal.* 21 (2002) 175-183.
- [106] R. Thomas, Beginner's guide to ICP-MS, *Spectroscopy.* 17 (2002) 26-33.
- [107] P.R. Davies, D.J. Morgan, Practical guide for x-ray photoelectron spectroscopy: Applications to the study of catalysts, *J. Vac. Sci. Technol. A Vac. Surf. Films.* 38 (2020) 033204.
- [108] S. Zou, T. Liu, *Fundamentals of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)*, John Wiley & Sons (2020).

[109] S. Bhatia, J. Beltramini, D. D. Do, Temperature programmed analysis and its applications in catalytic systems, *Catal. Today* 7 (1990) 309-438.

[110] N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, B.D. McNicol, Temperature Programmed Reduction, *Appl. Catal.* 24 (1982) 233-309.

[111] H. Hattori, Heterogeneous Basic Catalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 537-558.

[112] G. Busca, The use of vibrational spectroscopies in studies of heterogeneous catalysis by metal oxides: an introduction, *Catal. Today* 27 (1996) 323-352.

[113] P. Concepcion, Application of Infrared Spectroscopy in Catalysis: Impacts on Catalysts' Selectivity, *IntechOpen* (2018).

[114] K. Liu, B. Zhao, Y. Wu, F. Li, Q. Li, J. Zhang, Bubbling synthesis and high-temperature CO₂ adsorption performance of CaO-based adsorbents from carbide slag, *Fuel* 269 (2020) 117481.

[115] X. Niu, Y. Feng, Y. Xu, W. Yang, Synthesis of hollow Al-doped MgO spheres via a sacrificial templating method for enhanced CO₂ adsorption, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 88 (2021) 103814.

[116] B. Zhao, L. Ma, H. Shi, K. Liu, J. Zhang, Calcium precursor from stirring processes at room temperature for controllable preparation of nano-structure CaO sorbents for high-temperature CO₂ adsorption, *J. CO₂ Util.* 25 (2018) 315-322.

[117] M. Shokrollahi Yancheshmeh, H.R. Radfarnia, M.C. Iliuta, High temperature CO₂ sorbents and their application for hydrogen production by sorption enhanced steam reforming process, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 420-444.

[118] J. Phromprasit, J. Powell, S. Assabumrungrat, Metals (Mg, Sr and Al) modified CaO based sorbent for CO₂ sorption/desorption stability in fixed bed reactor for high temperature application, *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 1212-1223.

[119] J. Blamey, V. Manovic, E.J. Anthony, D.R. Dugwell, P.S. Fennell, On steam hydration of CaO-based sorbent cycled for CO₂ capture, *Fuel* 150 (2015) 269-277.

- [120] Z. Li, Y. Wang, K. Xu, J. Yang, S. Niu, H. Yao, Effect of steam on CaO regeneration, carbonation and hydration reactions for CO₂ capture, *Fuel Process Techn.* 151 (2016) 101-106.
- [121] M. Hartman, K. Svoboda, M. Pohorelý, M. Šyc, Thermal decomposition of sodium hydrogen carbonate and textural features of its calcines, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 10619-10626.
- [122] B. Zhao, D. Jiang, Y. Xie, Dispersion of Na₂CO₃ on γ -Al₂O₃ and the threshold effect in flue-gas desulfurization, *Fuel* 81 (2002) 1565-1568.
- [123] N. Pasupulety, K. Gunda, Y. Liu, G.L. Rempel, F.T.T. Ng, Production of biodiesel from soybean oil on CaO/Al₂O₃ solid base catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 452 (2013) 189-202.
- [124] S. Tada, O.J. Ochieng, R. Kikuchi, T. Haneda, H. Kameyama, Promotion of CO₂ methanation activity and CH₄ selectivity at low temperatures over Ru/CeO₂/Al₂O₃ catalysts, *Int. J. Hydrogen Energ.* 39 (2014) 10090-10100.
- [125] L. Falbo, C.G. Visconti, L. Lietti, J. Szanyi, The effect of CO on CO₂ methanation over Ru/Al₂O₃ catalysts: a combined steady-state reactivity and transient DRIFT spectroscopy study, *Appl. Catal. B: Environ.* 256 (2019) 117791.
- [126] A. Miyazaki, I. Balint, K.-. Aika, Y. Nakano, Preparation of Ru nanoparticles supported on γ -Al₂O₃ and its novel catalytic activity for ammonia synthesis, *J. Catal.* 204 (2001) 364-371.
- [127] X. Shen, L. Garces, Y. Ding, K. Laubernds, R.P. Zerger, M. Aindow, E.J. Neth, S.L. Suib, Behavior of H₂ chemisorption on Ru/TiO₂ surface and its application in evaluation of Ru particle sizes compared with TEM and XRD analyses, *Appl. Catal. A: Gen.* 335 (2008) 187-195.
- [128] W. Yang, Y. Feng, W. Chu, Promotion Effect of CaO Modification on Mesoporous Al₂O₃-Supported Ni Catalysts for CO₂ Methanation, *Int. J. Chem. Eng.* 2016 (2016) 2041821.

- [129] V. Mazzieri, F. Coloma-Pascual, A. Arcoya, P.C. L'Argentière, N.S. Fígoli, XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al₂O₃ catalysts, *Appl. Surf. Sci.* 210 (2003) 222-230.
- [130] D. Rochefort, P. Dabo, D. Guay, P.M.A. Sherwood, XPS investigations of thermally prepared RuO₂ electrodes in reductive conditions, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 4245-4252.
- [131] N.W. Cant, I.O.Y. Liu, M.J. Patterson, The effect of proximity between Pt and BaO on uptake, release, and reduction of NO_x on storage catalysts, *J. Catal.* 243 (2006) 309-317.
- [132] B. Pereda-Ayo, R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco, Influence of the preparation procedure of NSR monolithic catalysts on the Pt-Ba dispersion and distribution, *Appl. Catal. A: Gen.* 363 (2009) 73-80.
- [133] M.C. Bacariza, D. Spataru, L. Karam, J.M. Lopes, C. Henriques, Promising catalytic systems for CO₂ hydrogenation into CH₄: A review of recent studies, *Process.* 8 (2020) 1-45.
- [134] Z. LI, M. ZHU, X. CHEN, H. MEI, Catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalyst for hydrogenation of 2-methylfuran to 2-methyltetrahydrofuran, *J. Fuel Chem. Tech.* 46 (2018) 54-58.
- [135] H. Roh, K. Jun, S. Park, Methane-reforming reactions over Ni/Ce-ZrO₂/θ-Al₂O₃ catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 251 (2003) 275-283.
- [136] G. Wu, S. Li, C. Zhang, T. Wang, J. Gong, Glycerol steam reforming over perovskite-derived nickel-based catalysts, *Appl. Catal B: Environ.* 144 (2014) 277-285.
- [137] J.P. Bortolozzi, R. Portela, P. Ávila, V. Milt, E. Miró, Novel Ni-Ce-Zr/Al₂O₃ cellular structure for the oxidative dehydrogenation of ethane, *Catalysts.* 7 (2017) 331.
- [138] 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 and Methane Steam Reforming over Nickel Aluminate Catalysts, *ACS Catal.* 6 (2016) 5873-5886.

- [139] 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, *Chem. Eng. J.* 269 (2015) 434-443.
- [140] 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, *J. Catal.* 231 (2005) 159-171.
- [141] J. Ashok, Y. Kathiraser, M.L. Ang, S. Kawi, Bi-functional hydrotalcite-derived NiO-CaO-Al₂O₃ catalysts for steam reforming of biomass and/or tar model compound at low steam-to-carbon conditions, *Appl. Catal. B: Environ.* 172-173 (2015) 116-128.
- [142] A. Zhao, W. Ying, H. Zhang, H. Ma, D. Fang, Ni-Al₂O₃ catalysts prepared by solution combustion method for syngas methanation, *Catal. Comm.* 17 (2012) 34-38.
- [143] X.-. Yin, X.-. Xie, X. Wu, X. An, Catalytic performance of nickel immobilized on organically modified montmorillonite in the steam reforming of ethanol for hydrogen production, *Ranliao Huaxue Xuebao J. Fuel Chem. Technol.* 44 (2016) 689-697.
- [144] T.A. Le, T.W. Kim, S.H. Lee, E.D. Park, Effects of Na content in Na/Ni/SiO₂ and Na/Ni/CeO₂ catalysts for CO and CO₂ methanation, *Catal. Today* 303 (2018) 159-167.
- [145] Z. Wang, X. Hu, D. Dong, G. Parkinson, C. Li, Effects of calcination temperature of electrospun fibrous Ni/Al₂O₃ catalysts on the dry reforming of methane, *Fuel Process. Technol.* 155 (2017) 246-251.
- [146] C. Zhang, X. Hu, Z. Zhang, L. Zhang, D. Dong, G. Gao, R. Westerhof, S.S.A. Syed-Hassan, Steam reforming of acetic acid over Ni/Al₂O₃ catalyst: Correlation of calcination temperature with the interaction of nickel and alumina, *Fuel.* 227 (2018) 307-324.
- [147] E. Cho, Y. Lee, H. Kim, E.J. Jang, J.H. Kwak, K. Lee, C.H. Ko, W.L. Yoon, Ni catalysts for dry methane reforming prepared by A-site exsolution on

mesoporous defect spinel magnesium aluminate, *Appl. Catal. A: Gen.* 602 (2020) 117694.

[148] Q.A. Islam, S. Paydar, N. Akbar, B. Zhu, Y. Wu, Nanoparticle exsolution in perovskite oxide and its sustainable electrochemical energy systems, *J. Power Sources* 492 (2021) 229626.

[149] L. Lindenthal, J. Popovic, R. Rameshan, J. Huber, F. Schrenk, T. Ruh, A. Nanning, S. Löffler, A.K. Opitz, C. Rameshan, Novel perovskite catalysts for CO₂ utilization - Exsolution enhanced reverse water-gas shift activity, *Appl Catal B: Environ.* 292 (2021) 120183.

[150] M. Nuñez Meireles, J.A. Alonso, M.T. Fernández Díaz, L.E. Cadús, F.N. Agüero, Ni particles generated in situ from spinel structures used in ethanol steam reforming reaction, *Mat. Today Chem.* 15 (2020) 100213.

[151] L.V. Amaral, Santos, Nathália Duarte Souza Alvarenga, V.R. Roso, Sebastião, Rita de Cássia de Oliveira, F.J.P. Pujatti, Effects of gasoline composition on engine performance, exhaust gases and operational costs, *Renew Sust Energ. Rev.* 135 (2021) 110196.

[152] T. Suoranta, M. Niemelä, P. Perämäki, Comparison of digestion methods for the determination of ruthenium in catalyst materials, *Talanta.* 119 (2014) 425-429.

[153] M. Biset-Peiró, J. Guilera, T. Zhang, J. Arbiol, T. Andreu, On the role of ceria in Ni-Al₂O₃ catalyst for CO₂ plasma methanation, *Appl. Catal. A: Gen.* 575 (2019) 223-229.

[154] S.J. Han, Y. Bang, J. Yoo, J.G. Seo, I.K. Song, Hydrogen production by steam reforming of ethanol over mesoporous Ni-Al₂O₃-ZrO₂ xerogel catalysts: Effect of nickel content, *Int. J. Hydrogen Energ.* 38 (2013) 8285-8292.

[155] N. Masiran, D.N. Vo, M.A. Salam, B. Abdullah, Improvement on Coke Formation of CaO-Ni/Al₂O₃ Catalysts in Ethylene Production via Dehydration of Ethanol, *Proced. Eng.* 148 (2016) 1289-1294.

- [156] J. Zhou, H. Ma, F. Jin, H. Zhang, W. Ying, Mn and Mg dual promoters modified Ni/ α -Al₂O₃ catalysts for high temperature syngas methanation, *Fuel Process. Tech.* 172 (2018) 225-232.
- [157] S. Li, D. Gong, H. Tang, Z. Ma, Z. Liu, Y. Liu, Preparation of bimetallic Ni@Ru nanoparticles supported on SiO₂ and their catalytic performance for CO methanation, *Chem. Eng. J.* 334 (2018) 2167-2178.
- [158] Q. Liu, B. Bian, J. Fan, J. Yang, Cobalt doped Ni based ordered mesoporous catalysts for CO₂ methanation with enhanced catalytic performance, *Int. J. Hydrogen Energ.* 43 (2018) 4893-4901.
- [159] G. Zhou, Y. Dong, D. He, Bimetallic Ru-M/TiO₂ (M = Fe, Ni, Cu, Co) nanocomposite catalysts fabricated by galvanic replacement: Structural elucidation and catalytic behavior in benzene selective hydrogenation, *Appl. Surf. Sci.* 456 (2018) 1004-1013.
- [160] A.E. Sheindlin, S.A. Kats, B.Y. Berezin, V.Y. Chekhovskoy, M.M. Kenisarin, some thermophysical properties of ruthenium in the neighbourhood of the melting point, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* 12 (1975) 12-15.
- [161] M. Muñoz, S. Moreno, R. Molina, The effect of the absence of Ni, Co, and Ni-Co catalyst pretreatment on catalytic activity for hydrogen production via oxidative steam reforming of ethanol, *Int. J. Hydrogen Energ.* 39 (2014) 10074-10089.
- [162] S. Valinejad Moghaddam, M. Rezaei, F. Meshkani, R. Darouhegi, Carbon dioxide methanation over Ni-M/Al₂O₃ (M: Fe, Co, Zr, La and Cu) catalysts synthesized using the one-pot sol-gel synthesis method, *Int. J. Hydrogen Energ.* 43 (2018) 16522-16533.
- [163] L.P.L. Gonçalves, J. Wang, S. Vinati, E. Barborini, X. Wei, M. Heggen, M. Franco, J.P.S. Sousa, D.Y. Petrovykh, Soares, Olívia Salomé G. P., K. Kovnir, J. Akola, Y.V. Kolen'ko, Combined experimental and theoretical study of acetylene semi-hydrogenation over Pd/Al₂O₃, *Int. J. Hydrogen Energ.* 45 (2019) 1283-1296.
- [164] J.A. Onrubia-Calvo, B. Pereda-Ayo, A. Bermejo-López, A. Caravaca, P. Vernoux, J.R. González-Velasco, Pd-doped or Pd impregnated 30%

La_{0.7}Sr_{0.3}CoO₃/Al₂O₃ catalysts for NO_x storage and reduction, *Appl. Catal. B: Environ.* 259 (2019) 118052.

[165] B. Pereda-Ayo, U. De La Torre, M.P. González-Marcos, J.R. González-Velasco, Influence of ceria loading on the NO_x storage and reduction performance of model Pt-Ba/Al₂O₃ NSR catalyst, *Catal. Today* 241 (2015) 133-142.

[166] G.J. Kim, M.S. Kim, J. Byun, S.C. Hong, Effects of Ru addition to Pd/Al₂O₃ catalysts on methanol steam reforming reaction: A mechanistic study, *Appl. Catal. A: Gen.* 572 (2019) 115-123.

[167] A. Zhao, W. Ying, H. Zhang, M. Hongfang, D. Fang, Ni/Al₂O₃ catalysts for syngas methanation: Effect of Mn promoter, *J. Nat. Gas Chemistry* 21 (2012) 170-177.

[168] K. Kousi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, C. Papadopoulou, Glycerol steam reforming over modified Ru/Al₂O₃ catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 542 (2017) 201-211.

[169] M.A. Arellano-Treviño, N. Kanani, C.W. Jeong-Potter, R.J. Farrauto, Bimetallic catalysts for CO₂ capture and hydrogenation at simulated flue gas conditions, *Chem. Eng. J.* 375 (2019) 121953.

[170] L. Falbo, M. Martinelli, C.G. Visconti, L. Lietti, C. Bassano, P. Deiana, Kinetics of CO₂ methanation on a Ru-based catalyst at process conditions relevant for Power-to-Gas applications, *Appl. Catal. B: Environ.* 225 (2018) 354-363.

[171] C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, B. Konrad, D. Chatterjee, K. Ecke, M. Weibel, SCR-DeNO_x for diesel engine exhaust aftertreatment: unsteady-state kinetic study and monolith reactor modelling, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 5301-5309.

[172] E. Tronconi, A. Cavanna, P. Forzatti, Unsteady analysis of NO reduction over selective catalytic reduction-De-NO_x monolith catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 2341-2349.

[173] M. Colombo, I. Nova, E. Tronconi, V. Schmeißer, B. Bandl-Konrad, L. Zimmermann, Experimental and modeling study of a dual-layer (SCR+PGM) NH_3 slip monolith catalyst (ASC) for automotive SCR aftertreatment systems. Part 1. Kinetics for the PGM component and analysis of SCR/PGM interactions, *Appl. Catal. B: Environ.* 142-143 (2013) 861-876.

[174] R. Mutschler, E. Moiola, K. Zhao, L. Lombardo, E. Oveisi, A. Porta, L. Falbo, C.G. Visconti, L. Lietti, A. Züttel, Imaging Catalysis: Operando Investigation of the CO_2 Hydrogenation Reaction Dynamics by Means of Infrared Thermography, *ACS Catal.* 10 (2020) 1721-1730.

[175] P.J. Lunde, F.L. Kester, Rates of methane formation from carbon dioxide and hydrogen over a ruthenium catalyst, *J. Catal.* 30 (1973) 423-429.

ANEXOS

ANEXOS

PUBLICACIONES

Los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral se han ido publicando en distintas revistas de prestigio de las áreas de catálisis e ingeniería química, todas ellas pertenecientes al primer cuartil. A continuación, se detallan los títulos de las publicaciones y las revistas en las que se encuentran:

A. Bermejo-López, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco. "Mechanism of the CO₂ storage and in situ hydrogenation to CH₄. Temperature and adsorbent loading effects over Ru-CaO/Al₂O₃ and Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃ catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental*, 256 (2019) 117845.

A. Bermejo-López, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco. "Ni loading effects on dual function materials for capture and in-situ conversion of CO₂ to CH₄ using CaO or Na₂CO₃" *Journal of CO₂ Utilization*, 34 (2019) 576-587.

A. Bermejo-López, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco. "Modeling the CO₂ capture and in situ conversion to CH₄ on dual function Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃ catalyst" *Journal of CO₂ Utilization*, 42 (2020) 101351.

A. Bermejo-López, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco. "Alternate cycles of CO₂ storage and in situ hydrogenation to CH₄ on Ni-Na₂CO₃/Al₂O₃: influence of promoter addition and calcination temperature" *Sustainable Energy and Fuels*, 5 (2021) 1194-1210.

A. Bermejo-López, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco. "Simulation-based optimization of cycle timing for CO₂ capture and hydrogenation with dual function catalyst" *Catalysis Today* (aceptado).

CONTRIBUCIONES A CONGRESOS

Los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral, paralelamente a la publicación de artículos en revistas científicas, también se han ido mostrando en distintos congresos, tanto nacionales como internacionales. A continuación, se detallan los títulos de las comunicaciones, el congreso en el que han sido defendidas y la modalidad:

A. Bermejo-López, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco. "Dual function materials for the storage and methanation of CO₂. Selection of the adsorbent phase". 4th International Symposium on the Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry (CCESC), Bilbao, 2018 (Oral).

A. Bermejo-López, A. Quindimil, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco. "Captura de CO₂ y metanación in situ mediante catalizadores con función dual". III Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT (JJII), Valencia, 2018 (Flash oral + poster).

A. Bermejo-López, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco. "Materiales con función dual para el almacenamiento y metanación de CO₂. Formulación óptima de la fase adsorbente". XXVI Congreso Iberoamericano de Catálisis (CICAT), Coimbra (Portugal), 2018 (Poster).

A. Bermejo-López, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco. "Captura de CO₂ y metanación in situ sobre catalizadores duales: 10Ni10Na₂CO₃/γ-Al₂O₃". Efecto de la temperatura de calcinación". Reunión de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT), Córdoba, 2019 (Oral).

A. Bermejo-López, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco. "Modelado y simulación de la captura de CO₂ y metanación in situ sobre el catalizador dual 4Ru10Na₂CO₃/γ-Al₂O₃". Reunión de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT), Córdoba, 2019 (Oral).

A. Bermejo-López, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco. "Dual function materials for the storage and methanation of CO₂. Selection of nickel loading, adsorbent and impregnation sequence". 14th European Congress on Catalysis (EuropaCat), Aachen (Alemania), 2019 (Poster).

A. Bermejo-López, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco. "In-situ FTIR study of CO₂ storage and catalytic reduction to CH₄ over dual function materials: Ru-CaO/Al₂O₃ or Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃". 3rd International Congress of Chemical Engineering (ANQUE-ICCE), Santander, 2019 (Oral).

A. Bermejo-López, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco. "Influence of the nickel loading on 10Na₂CO₃/Al₂O₃ or 15CaO/Al₂O₃ for the CO₂ storage and in situ hydrogenation to CH₄". Catalysis Engineering & Technology (CatET), Valencia, 2019 (Oral).

A. Bermejo-López, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco. "Modelado, simulación y optimización de la metanación de CO₂ por etapas de adsorción e hidrogenación". IV Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT (JJII), Bilbao, 2020 (Oral).

A. Bermejo-López, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco. "Optimización mediante simulación de la captura de CO₂ y metanación in situ sobre el catalizador dual 4Ru10Na₂CO₃/γ-Al₂O₃". XXVII Congreso Iberoamericano de Catálisis (CICAT), Puerto Vallarta (México), 2020 (Oral).