

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Facultad de Química/Kimika Fakultatea

Kimikako Gradua

GRADU AMAIERAKO LANA

Metanoaren erreformazio lehorra egiteko Ni/CeO₂-Al₂O₃ monolitoen prestakuntza:
Gelaxka-dentsitatearen efektua

Egilea: Gaizka Astiz Saragüeta

Zuzendaria: Oihane Sanz Iturralde

Donostia, 2021-eko ekaina

Aurkibidea

| | |
|---|-----------|
| Laburpena | 1 |
| Abstract | 2 |
| Resumen | 3 |
| 1. Sarrera | 5 |
| 1.1. CH ₄ -ren erreformazio erreakzio lehorra..... | 5 |
| 1.2. MEL erreaktoreak | 8 |
| 1.3. Monolito metalikoen eroankortasun termikoa..... | 9 |
| 1.4. Helburua | 11 |
| 2. Prozedura esperimental | 13 |
| 2.1. Monolitoen prestakuntza | 13 |
| 2.1.1. Substratu egituratuen eraikuntza | 13 |
| 2.1.2. Monolitoen aurretratamendua..... | 14 |
| 2.2. Euskarriaren prestakuntza | 15 |
| 2.2.1. Inpregnazioa poro-bolumenean..... | 15 |
| 2.2.2. Z potentzialaren neurketa..... | 16 |
| 2.2.3. Partikula tamainaren neurketa..... | 17 |
| 2.3. Murgilketa bidezko estaldura..... | 18 |
| 2.3.1. Suspentsioaren prestaketa..... | 18 |
| 2.3.2. Estaldura prozesua | 19 |
| 2.4. Karakterizazio teknikak | 20 |
| 2.4.1. X izpien difrakzioa (XID)..... | 20 |
| 2.4.2. Biskositatearen neurketa | 21 |
| 2.4.3. Ekorketazko mikroskopia elektronikoa (EME) | 22 |
| 2.4.4. Nitrogeno fisisortzioa | 23 |
| 2.4.5. Programatutako tenperatura erredukzioa (PTE)..... | 25 |
| 2.4.6. CO Kimisortzioa..... | 27 |
| 2.4.7. Itsasgarritasun-testa..... | 28 |
| 2.4.8. Presio galera..... | 28 |
| 2.5. Aktibitate testa..... | 29 |
| 2.5.1. Elikadura-atala | 30 |
| 2.5.2. Erreaktore-atala..... | 30 |
| 2.5.3. Produktuen analisi-atala..... | 31 |
| 3. Emaitzak | 33 |
| 3.1. Monolitoen prestakuntza | 33 |
| 3.1.1. Alumina kopurua | 33 |
| 3.1.2. Ekorketazko mikroskopia elektronikoa (EME) | 33 |
| 3.2. Katalizatzaile egituratuen prestakuntza..... | 34 |
| 3.2.1. Suspentsioaren prestakuntza | 34 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2.2. Estaldura | 37 |
| 3.2.3. Nitrogeno fisisortzioa | 39 |
| 3.2.4. Programatutako tenperatura erredukzioa (PTE)..... | 40 |
| 3.2.5. CO Kimisortzioa..... | 41 |
| 3.2.6. Itsasgarritasun-testa..... | 42 |
| 3.2.7. Presio galera..... | 42 |
| 3.3. Aktibitatea..... | 43 |
| 4. Eztabaida..... | 47 |
| 4.1. Katalizatzaile egituratuen prestakuntza..... | 47 |
| 4.2. Aktibitate katalitikoa | 48 |
| 5. Ondorioak | 51 |
| 6. Bibliografia | 53 |
| Eranskinak..... | 59 |
| I Eranskina: kristal tamainaren kalkulua X izpien bidez..... | 59 |
| II Eranskina: TCD-aren erantzun-faktoreen kalkulua | 61 |
| III Eranskina: CO ₂ eta CH ₄ -ren konbertsioaren kalkulua..... | 62 |
| IV Eranskina: H ₂ /CO erlazioaren kalkulua..... | 64 |

Laburpena

Berotze globala, gaur egun dauden arazoan artean larrienetarikoa da. CO_2 eta CH_4 gasak honen errudun nagusiak dira eta metanoaren erreformazio lehorrari esker (MEL) bi konposatu hauen erreakzioak, erabilera anitzeko produktuak lortzea ahalbidetzen du. Erreakzioak tenperatura altuak behar ditu, endotermikoa da eta katalizatzaileen beharra dauka. GrAL honetan $\text{Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatzaileak erabili dira MEL erreakzioa jorratzeko. Gainera, katalizatzailea monolitoetan jarritz, erreakzioaren izaera termikoa hobetu daiteke.

% 15 $\text{Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatzaile suspentsio bat prestatu da, ondoren gelaxka-dentsitate ezberdineko Fecralloy[®]-zko monolitoak estaliz murgilketa bidezko estaldura prozesuaren bitartez. Behin katalizatzaile egituratuak izanda, hainbat karakterizazio teknika egin zaizkie hauen propietateak ezagutzeko (Ekorketazko Mikroskopia Elektronikoa, N_2 fisisortzioa, Programatutako Tenperatura Erredukzioa, CO kimisortzioa, itsasgarritasun testa, presio galera). Ondoren, MEL erreakzioa egin da katalizatzaile egituratu hauekin eta hauts katalizatzailearekin, 600°C -tan eta $2000 \text{ mL}/(\text{min}\cdot\text{g}_{\text{kat}})$ -ko abiadura espazialarekin.

MEL erreakzioaren emaitzek konbertsioa monolitoaren gelaxka-dentsitatea handitzean igotzen dela adierazi dute. Zenbat eta gelaxka tamaina handiagoa izan, gelaxka-dentsitatea txikiagoa izango da, eta ondorioz, monolitoaren eroankortasun termikoa txikituko da. Erreakzioaren tenperatura monolitoaren zentroan kontrolatuta dagoenez, eroankortasun termiko baxuago batek erreakzioaren tenperatura globala handiagoa izatea eragiten du. Tenperatura globala handiagoa izateak, erreakzioaren konbertsioa hobea izatea eragiten du. Horregatik, gelaxka-dentsitatea txikitzean, monolitoaren aktibitate katalitikoa hobetzen da. Gainera, hauts katalizatzailearen konbertsioa altuagoa izan da monolitoetan baino. Honen arrazoia da, CO kimisortzioan ikusi den moduan, hautsak Ni partikula tamaina txikiagoa aurkeztu duela. Honek, metalaren dispersioa hobetzen du, eta honek aldi berean, aktibitate katalitikoaren hobekuntza ekartzen du.

Abstract

Global warming is one of the most serious problems facing today. This is mainly due to CO_2 and CH_4 and thanks to dry reforming of methane (DRM) the reaction between these two compounds allows to obtain products of different uses. This reaction requires high temperatures, is endothermic, and needs catalysts. In this Final Degree Project, Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts will be used to carry out the DRM reaction. Furthermore, by placing the catalyst in monoliths, it is possible to improve the thermal behaviour of the reaction.

A catalyst suspension of 15% Ni/CeO₂-Al₂O₃ has been prepared, with which Fecralloy[®] monoliths of different cell densities have been subsequently coated by means of the immersion coating technique. Once the structured catalysts have been prepared, different characterization techniques have been applied in order to know their properties (Scanning Electron Microscope, N₂ physisorption, Temperature Programmed Reduction, CO chemisorption, adherence test, pressure loss). Afterwards, the DRM reaction has been carried out at 600 °C and 2000 mL / (min · g_{cat}) space velocity, with both these structured catalysts and powdered catalysts.

The results of the DRM reaction show that the conversion improves the lower the cell density of the monolith. The larger the size of the cells, the lower the cell density, which makes the thermal conductivity of the monolith worse. Being the temperature of the reaction controlled in the center of the monolith, a poor thermal conductivity means that the overall temperature of the reaction is higher. This, in turn, influences positively the conversion. That is why, as the cell density decreases, the catalytic activity of the monolith is higher. Furthermore, the conversion of the reaction using powdered catalysts has been higher than that obtained using monoliths. This is because, as can be seen in the CO chemisorption, the powdered catalyst shows a smaller particle size. This improves the dispersion of the metal, which, in turn, increases the catalytic activity.

Resumen

El calentamiento global es uno de los problemas más graves a los que hacer frente a día de hoy. El CO_2 y el CH_4 son los principales culpables y gracias al reformado seco del metano (RSM) la reacción de estos dos compuestos permite obtener productos de diversas utilidades. Esta reacción necesita de temperaturas elevadas, es endotérmica y requiere catalizadores. En este TFG se hará uso de catalizadores $\text{Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para llevar a cabo la reacción RSM. Además, colocando el catalizador sobre monolitos, es posible mejorar el carácter térmico de la reacción.

Se ha preparado una suspensión de catalizador de 15 % $\text{Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, con la que posteriormente se han recubierto monolitos de Fecralloy® de diferentes densidades de celda por medio de la técnica de recubrimiento por inmersión. Una vez preparados los catalizadores estructurados, se han aplicado diferentes técnicas de caracterización con el fin de conocer sus propiedades (microscopía electrónica de barrido, fisisorción de N_2 , Reducción a Temperatura Programada, quimisorción de CO , test de adherencia, pérdida de presión). Después, se ha llevado a cabo la reacción RSM a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y una velocidad espacial de $2000\text{ mL}/(\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}})$, tanto con estos catalizadores estructurados como con catalizadores en polvo.

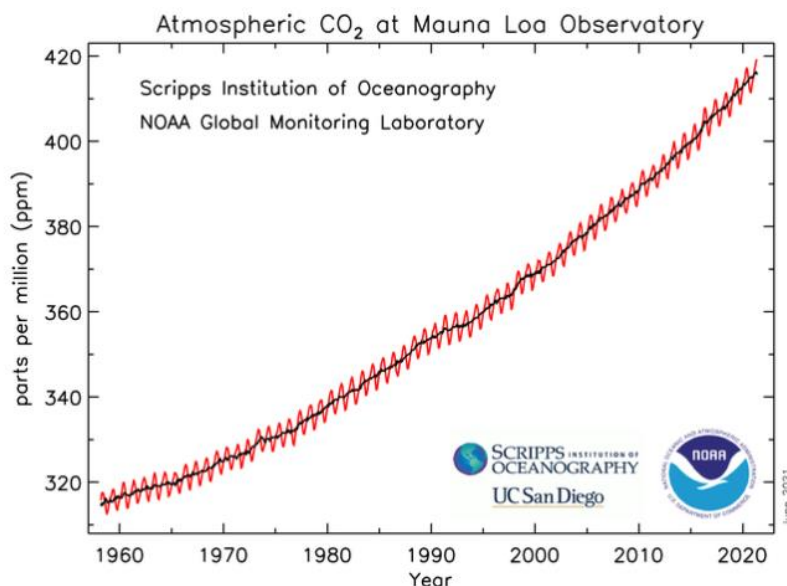
Los resultados de la reacción RSM muestran que la conversión mejora cuanto mayor es la densidad de celda del monolito. Cuanto mayor es el tamaño de las celdas, menor es la densidad de celda, lo que hace que la conductividad térmica del monolito sea peor. Estando la temperatura de la reacción controlada en el centro del monolito, una conductividad térmica deficiente supone que la temperatura global de la reacción sea superior. Esto a su vez, influye positivamente en la conversión. Es por eso que, al disminuir la densidad de celda, la actividad catalítica del monolito es mayor. Además, la conversión de la reacción utilizando catalizadores en polvo ha sido superior a la obtenida utilizando monolitos. Esto es debido a que, como se puede apreciar en la quimisorción de CO , el catalizador en polvo muestra un menor tamaño de partícula. Esto mejora la dispersión del metal, lo cual, a su vez, incrementa la actividad catalítica.

1. Sarrera

1.1. CH₄-ren erreformazio erreakzio lehorra

Gaur egun, munduak jasaten ari den energia-krisia eta ingurumenaren kutsadura, gizartearentzat arazo larriak bihurtu dira eta arazo hauei konponbide eraginkorrak aurkitzea lehentasuna bilakatu da. Bi arazo hauen arrazoi nagusia erregai fosilen etengabeko eta gehiegizko kontsumoa da, energia-baliabideen agortzea eta negutegi-efektuko gasen metaketa atmosferan eragin duena.^[1]

Negutegi-efektuko gas hauek lur planetaren historian betidanik egon dira. Esate baterako, CO₂-a lurraren denbora geologikoan zehar ia beti egon den osagai naturala da eta biomasa ekoizteko eta, beraz, bizitza sortzeko karbono-lehengai nagusia da. Hala ere, industrializazioaz geroztik CO₂ kontzentrazio atmosferikoak nabarmen igo dira, 172-300 ppm tartean egotetik 419 ppm-ra igoz 2021ko maiatzean (1.1 irudia).^[2] Igoera hau, karbonoan aberatsak diren erregai fosilen errekuntzarengatik eman da (ikatz, gas naturala, erregaiak...), egunean munduko energia-iturrien % 80-85a suposatzen dutena.^[3]



1.1 irudia. CO₂-aren kontzentrazioaren igoera 1960-ko hamarkadatik gaur egunera.^[2]

Bestalde, metanoa berotze globala areagotzen duen beste negutegi-efektuko gasa da, mbere gaitasuna CO₂-arena baino 28-36 aldiz handiagoa duena.^[4] Erregai fosilen konbustioaren ondorioz sortzen diren negutegi-efektuko gasak energia garbian bihurtzea, gaur egunean dagoen erronka handienetarikoa da.

Metanoaren erreformazio lehorra (MEL) helburu hau betetzeko aukera ematen duen prozesu bat da. Erreakzio hau bereziki interesgarria da aipatutako bi negutegi-efektuko gas kaltegarri hauek, hots, CO₂ eta CH₄-a, erabiltzen dituelako, sintesi gasa sortuz, 1.1 ekuazioan ikus daitekeen moduan.

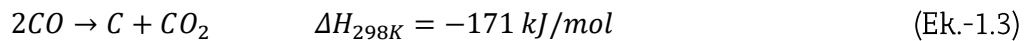
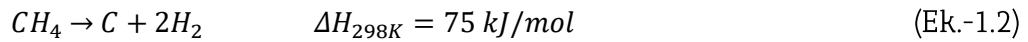


MEL erreakziotik lortzen den sintesi gasa H₂ eta CO gasen nahastea da, 1 inguruko H₂/CO erlazioa duena. Mol erlazio honek erreakzio honi balio erantsia ematen dio. Sintesi gasa MEL erreakziotik lortu ostean, oxigenatutako hidrokarburo, konposatu kimikoak eta batez ere, erregaiak sintetizatzeko erabili daiteke, Fischer-Tropsch sintesiaren bitartez adibidez.^[5]

Beraz, metanoaren erreformazio erreakzioa lehorra metanoa eta gehien bat CO₂-a ziklo itxi batean sartzeko modu bat izan daitekeela ikusi da, berotze globalaren areagotzea ekiditen laguntzen duena. Hala ere, erreakzio hau hainbat berezitasun aurkezten ditu, kontuan hartu beharrekoak. Erreakzioa oso endotermikoa da, eta tenperatura altuetan egin behar da (600-700 °C) konbertsio balio egokiak lortzeko. Bi baldintza hauek betetzeko eta erreakzioa kontrolatu ahal izateko, beraz, sistema isotermo baten beharra dago.^[5]

Bestalde, metanoaren erreformazio lehorrak katalizatzaileen beharra dauka. Hainbat metal ezberdin erabili dira MELean, hala nola, Ni, Co edo metal nobleak (Ru, Rh, Pt edo Pd), aktibitate katalitiko altua eta egonkortasuna bilatuz, baina, orain arte egindako ikerketek Ni katalizatzaileak egokienak direla aurkezten dute.^[4] Metal nobleak aktibitate altua, desaktibazio baxua eta karbono metaketa baxuaren abantailak dituzten arren, Ni -ean oinarritutako katalizatzaileak industriarentzat aukera onena izango direla pentsatzen da, metal nobleekin konparatuta daukaten prezio baxua eta eskuragarritasunarengatik eta aurkezten duten aktibitate antzekoarengatik.^{[5],[6]}

Alabaina, Ni katalizatzaileek bi arazo nagusi dituzte. Lehenik, nikellean karbonoa (kokea) metal nobleetan baino errazago depositatzen da, katalizatzailea azkar desaktibatuz, eta bigarrenik, Ni katalizatzaileak sinterizatzeko joera handiagoa daukate, hau da, Ni partikulak elkarren artean elkartzeko. 1.2 eta 1.3 ekuazioetan ikus daitekeen moduan, karbono deposizioa batez ere metanoaren cracking erreakziotik (Ek.-1.2) eta karbono monoxidoaren desproporziotik (Ek.-1.3) dator.



Metanoaren cracking erreakzioa temperatura altuek eta presio baxuek hobesten dute eta karbono dioxidoaren desproporzioa, Boudouard erreakzioaren izenarekin ere ezagutzen dena, berriz, temperatura baxuek eta presio altuek.^[6] Karbono deposizioa saihetsezina da, baina hainbat metodo ikertu dira Ni katalizatzaileen kokearekiko erresistentzia hobetzeko, hala nola katalizatzailearen partikulen tamaina murriztea (aktibitatea hobetzen duena gainera) edo euskarriak eta promotoreak gehitzea.

Esan beharra dago ere, metanoaren erreformazio lehorraren erreakzioak daukan izaera endotermikoaren ondorioz, kanpoko energiaren beharra daukala. Kanpotik beroa ematean, MEL erreakzioan sortzen diren temperatura gradienteez puntu beroak sortu ditzakete, katalizatzailearen sinterizazioa eragiten dutenak, eta ondorioz, aktibitate katalitikoan beherakada bat sortzen dutenak.^[7]

Metanoaren erreformazio lehorrean konbertsio egokiak lortzeko temperatura oso altuak behar direnez, gainazal espezifiko eta egonkortasun termiko altuko euskarriak beharrezkoak dira. Baldintza hauek betetzen dituzten hainbat konposatu daude, hala nola, MgO, Al₂O₃, ZrO₂, SBA-15 edo TiO₂. Katalizatzailearen euskarri moduan Al₂O₃ gatza erabiltzea erabaki da, konposatu hauen artean gainazal espezifiko altuena aurkezten duena delako.^[8] Honi esker, bere gainazalean Ni partikulen dispersio hobeago bat ahalbidetzen du, temperatura altuen ondoriozko Ni-aren sinterizazioa ekiditen lagunduz.^{[9], [10]}

Horretaz gain, metal alkalinoen (K, Ca, Ba edo Mg) eta lantanidoen taldeko elementuen (Ce, La edo Zr) gehikuntzak kokearen ondoriozko Ni katalizatzaileen desaktibazioa ekiditen laguntzen duela ikusi da.^[11] Promotoreen artean CeO₂-z osatutakoek aktibitate katalitiko eta egonkortasun itxaropentsua daukatela ikusi da, karbono deposizio kopuruak murrizten dituztelarik. CeO₂ promotorea egokia da Ce⁴⁺/Ce³⁺ errebox erreakzioaren ondorioz oxigenoa askatzen baitu. Propietate berezi honi esker, askatutako oxigenoa karbonoaren gasifikazioa sortzen du, katalizatzailearen desaktibazioa murriztuz.^[12]

1.2.MEL erreaktoreak

Aurretik ikusitako erreazio baldintzak betetzeko sistema isotermo baten beharra dagoela aztertu da. Ohizko erreaktoreak erabiliz, hau da, ohandze finkoko katalizatzaileak erabiliz, katalizatzailearen azalera osoan zehar tenperatura konstante mantentzeko zailtasun handiak daude.

Ohandze finko katalitikoak katalizatzaile partikulengatik osatuak daude eta haien izaerarengatik, difusio-mugek eta karga galerak alderantzizko efektuak dituzte. Difusio-mugak hobetzeko, fluxu-abiadura altuagoak eta partikula tamaina txikiagoak behar dira, baina honek, aldi berean, karga galera handiagoak ekartzen ditu. Agerian dagoenez, konpromezu honek propietate bat hobetzean besteari kalteak egitera behartzen du.^[13]

Arazo honi aurre egiteko, konponbidea funtzio fisikoak eta funtzio katalitikoak banatzea da. Horregatik, substratu egituratuak erabiltzea erabaki da.

Substratu egituratuak, kanal paralelo edo poro txikiez osatutako egitura zurrun tridimentsionalak dira.^[13] Substratu egituratuen gainazala katalizatzaile geruza fin batekin estaliz, erreaktore edo katalizatzaile egituratuak sortzen dira. Hauek, ohandze finkoko katalizatzaileak baina propietate hobekoak dituzte, hala nola, metal aktiboaren dispersio hobekoa, karga galera txikiagoa, efizientzia altuagoa edo segurtasun handiagoa.^[14]

Hainbat motatako sistema egituratuak erabiltzen dira gaur egun: kanal luzeko monolitoak, sare-erreaktoreak, mikrokanal-erreaktoreak eta aparrak. Kasu honetan kanal luzeko monolitoak erabili dira, gelaxka paraleloz osatuta daudenak (1.2 irudia).



1.2 irudia. Kanal luzeko monolito metaliko baten egitura.

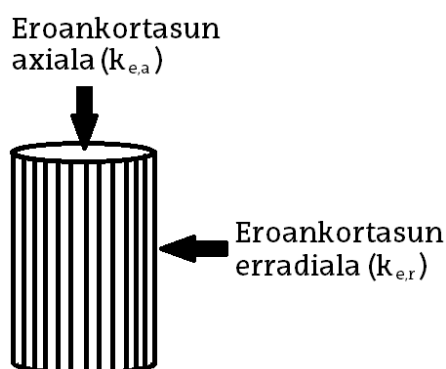
Orain arte monolitoen aplikazio nagusia automozioaren industrian dago, ihes-gasen garbiketarako erabiltzen direlarik.^[15] Batez ere, extrusioz sortutako

monolito zeramikoak erabiltzen dira. Monolito mota hauek tenperatura altuak jasateko erresistentzia altua duten arren, hainbat muga dituzte ere. Extrusio teknikaren ondorioz monolitoaren paretaren lodiera mugatuta dago, $100\mu\text{m}$ baino handiagoa izan behar dena, eta gainera, erresistentzia mekaniko eta eroankortasun termiko baxua daukate.^[16] Horregatik, honen alternatiba bezala monolito metalikoak proposatu dira, eroankortasun termiko askoz altuagoa eta paretaren lodiera baxuagoa izan dezaketenak.

1.3. Monolito metalikoen eroankortasun termikoa

Substratu egituratu metalikoek ohantze finkoko katalizatzaileek baino eroankortasun termiko askoz altuagoa daukate. Honen ondorioz, tenperaturaren kontrola beharrezkoa duten erreakzio endotermiko edo exotermikoetan, monolito metalikoen erabilera ohantze finkoko katalizatzaileen erabilera baino egokiagoa da. Ohantze finkoko katalizatzaileetan bero-transferentzia mekanismo nagusia gas faseko konbekzioa da. Honen ondorioz, bero-transferentzia handitzeko modu bakarra, gas-fluxua handitzea da, karga galera handitzen duena aldi berean. Alabaina, monolito metalikoetan metal-matrizean zeharreko kondukzioari esker bero-transferentzia nabarmen handitzen da.^[13]

Bero-transferentziaren handipena ulertzeko kontuan hartu behar diren fenomenoak erreaktorearen paretatik katalizatzaileera (egituratua edo ohantzean) dagoen bero-transferentzia (h_w), eroankortasun efektibo axiala ($k_{e,a}$) eta eroankortasun efektibo erradiala ($k_{e,r}$) dira (1.3 irudia).



1.3 irudia. Monolito baten eroankortasun efektibo axiala ($k_{e,a}$) eta erradiala ($k_{e,r}$).

Monolito baten eroankortasun axiala ($k_{e,a}$) 1.4 ekuazioaren bitartez kalkulatzen da, eta eroankortasun erradiala ($k_{e,r}$) berriz, 1.5 ekuazioaren bitartez.^[17]

$$k_{e,a} = k_s(1 - \varepsilon) \quad (\text{Ek.-1.4})$$

1.4 eta 1.5 ekuazioetan, k_s euskarriaren materialaren eroankortasun termiko intrintsekoa da, ε monolitoaren hutsune-frakzioa da, k_w estalduraren eroankortasun termiko intrintsekoa eta ξ estaldura-bolumen frakzioa da.

$$k_{e,r} = k_s \left(1 - \sqrt{\varepsilon + \xi + \frac{\sqrt{\varepsilon + \xi} - \sqrt{\varepsilon}}{(1 - \sqrt{\varepsilon + \xi}) + \frac{k_w}{k_s}(\sqrt{\varepsilon + \xi} - \sqrt{\varepsilon}) + \frac{k_w}{k_s}\sqrt{\varepsilon}}} \right)^{-1} \quad (\text{Ek.-1.5})$$

Bestalde, monolito metalikoaren materiala ongi aukeratzea garrantzi handia dauka. Bero-transferentziak konbertsioa eta selektibitatea mugatzen duenean, bero-transferentzia altuko material metalikoak aukeratu behar dira. Industrian hainbak metal eta aleazio erabiltzen dira, hala nola, aluminioa, altzairua herdoilgaitza (AISI 304) edo Fecralloy[®]-a.^[18]

Fecralloy[®]-a, Fe, Cr, Al eta Y-z osatutako aleazioa da, temperatura oso altuak jasaten dituena. Honen ondorioz, MEL erreakzioaren baldintzetan egokia da. 900 °C inguruan aleazio honen Al gainazalera difusioz migratzen du, ondoren inguruko O₂-arekin Al₂O₃-ra oxidatzen dena, geruza erresistente bat osatuz.^[19] Al₂O₃ geruzari esker karbono deposizioak murrizten dira ere, eta katalizatzailea fisikoki atxikitzen laguntzen du.^[20] Aleazio honen harikortasunak monolitoak bezalako egiturak egitea ahalbidetzen du.^[19]

Fecralloy[®] monolito batean kalkulaturako h_w 270 W/m²K ingurukoa izan zen, eta ohantze finkoko batena berriz, 90 W/m²K ingurukoa.^[21] Bero-transferentzia hobeago honek tuboaren paretaren eta monolitoaren zentroko temperatura ezberdintasunak txikiagoak izatea eragiten du, temperatura gradienteak txikiagoak izanda.^[22]

1.4 eta 1.5 ekuazioak erabilia eta estaldura-bolumen frakzioa arbuigarria dela suposatuz, Fecralloy monolito ezberdinen eroankortasun axial eta erradialak kalkulatu dira (1.1 taula). 4 monolito mota desberdin aztertu dira, R1, R2, R3 eta R4 izenekin bereizi direnak. Monolito hauen arteko ezberdintasun bakarra, gelaxka diametroa da. Zenbat eta diametro handiagoa gelaxka gutxiago egongo dira, gelaxka-dentsitatea txikituz eta hutsune-frakzioa handituz.

1.1 taula. Monolito mota bakoitzaren eroankortasun axiala eta erradiala.

| Monolito mota | Gelaxka-dentsitatea | Hutsune-frakzioa | $K_{e,a}$ (W/mK) | $K_{e,r}$ (W/mK) |
|---------------|---------------------|------------------|------------------|------------------|
| R1 | 2342 | 0,78 | 3,05 | 3,52 |
| R2 | 1377 | 0,83 | 2,53 | 2,72 |
| R3 | 463 | 0,89 | 1,95 | 1,76 |
| R4 | 287 | 0,91 | 1,76 | 1,44 |

1.1 taulan ikus daitekeen moduan, Fecralloy[®]-zko monolitoen gelaxken tamaina aldatuz, eroankortasun axiala eta eroankortasun erradialen balioak aldaketak jasaten dituzte. Gelaxka-dentsitate altuena daukan monolito motak, hots, R1 monolitoak, eroankortasun axial eta erradial handienak aurkezten ditu. Monolitoaren eroankortasuna zenbat eta handiagoa izan, jasango duen tenperatura gradientea txikiagoa izango da.^[23] Honetaz gain, h_w balorea zelda kopuruarekiko proportzionala izango da, erreaktorearen paretarekin kontaktugainazal handiagoa izango baitu.^[22]

1.4. Helburua

GrAL honen bitartez Fecralloy[®]-zko monolito metalikoen gelaxken diametroa aldatuz, metanoaren erreformazio erreakzio lehorraren joera katalitikoa aztertuko da. Horretarako, aurretik azaldu diren arrazoiengatik, Ni/CeO₂-Al₂O₃ katalizatzailea erabiliz estaliko dira Fecralloy[®]-zko monolitoak. Konbertsioa aztertu aurretik, monolitoei eta katalizatzaileari hainbat neurketa eta karakterizazio teknika egingo zaizkie: Z potentziala, partikula tamainaren neurketa, X izpien difrakzioa (XID), likatasunaren neurketa, Ekorketazko mikroskopia elektronikoa (EME), nitrogeno fisisortzioa, programatutako tenperatura erredukzioa (PTE), CO kimisortzioa, itsasgarritasun testa eta presio galera.

2. Prozedura esperimentalala

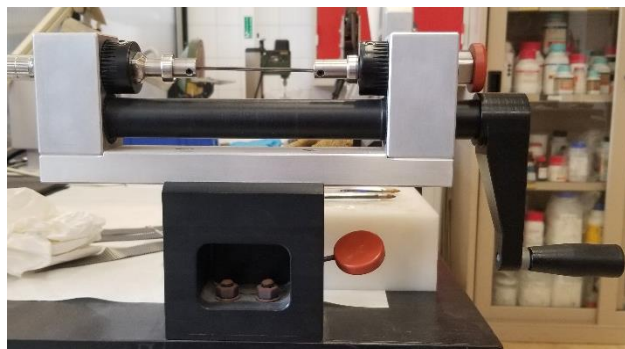
2.1. Monolitoen prestakuntza

2.1.1. Substratu egituratuaren eraikuntza

Substratu egituratuak oso egokiak dira materia eta bero transferentzia kontrolatzeko aukera ematen dutelako. Substratu egituratuak katalizatzaile geruza fin batekin estaliz, errektore egituratuak lortzen dira.

Monolito hauek Fecralloy® aleazio metalikoaz egindako plakekin prestatu dira, 50 µm-ko lodierakoak. Monolitoak sortzeko bi plaka mota erabili dira, bata leuna eta bestea ondulatua.

Plakak 3 cm-ko zabalera dute, eta ondulazioaren baitako luzera desberdinak dituzte. Behin egindak eta biribilduak monolitoek 16 mm-ko diametroa eta 3 cm-ko luzera daukate. Monolitoa prestatzeko plaka ondulatua plaka leunaren gainean kokatzen da, guztiz lerrokatuak gelditzen direlarik. Ondoren, plakak biribiltzeko gailuan (2.1 irudia) kokatzen dira eta bi hagatxoren bitartez eusten dira. Behin eutsirik, biribiltzen dira, nahi den diametroa lortu arte. Bukatzeko plakak posizio horretan gelditzeko Kanthal® hari zati baten bitartez eusten dira.



2.1 irudia. Plaka metalikoak biribiltzeko gailua.

Plaka leunak ondulazio sistema ezberdinak erabiliz ondulatzen dira, tamaina ezberdineko ondulazioak sortzen dituztenak. Ondulazio hauek monolitoan diametro ezberdineko gelaxkak sortuko dituzte. Lau erradio ezberdineko kanalak sortzeko ondulazio tresna ezberdinak erabiltzen dira, luzera unitateko ondulazio kantitate ezberdinak ematen dituztelarik (erradio ezberdinak beraz).

2.1 taulan 4 monolito mota ezberdinak egiteko beharrezko plaken neurriak ikus daitezke eta behin hauek sortuta, aurkezten dituzten ezaugarriak.

2.1 taula. Monolitoen ezaugarriak.

| Monolito mota | Batezbesteko plaken luzera (cm) | Albo-gainazala (cm ²) | Batezbesteko pisua (g) | Gelaxkak monolitoko | Gelaxka dentsitatea (cps) | Ondulazioak 100 mm-ko | Zentroen arteko distantzia (mm) | Plaka ondulatu + leunaren lodiera (mm) |
|---------------|---------------------------------|-----------------------------------|------------------------|---------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------------|--|
| 1 | 51,99 | 623,91 | 8,70 | 736 | 2342 | 100 | 1,00 | 0,55 |
| 2 | 41,82 | 501,90 | 7,00 | 414 | 1377 | 70 | 1,43 | 0,66 |
| 3 | 26,27 | 315,22 | 4,40 | 145 | 463 | 40 | 2,50 | 1,12 |
| 4 | 22,84 | 274,14 | 3,82 | 90 | 287 | 30 | 3,33 | 1,35 |

Behin monolito guztiak eginda hauek garbitzeko hurrengo prozedura erabili da. Lehenengo, ura eta xaboiarekin ultrasoinu bainu batean sartu dira 30 minutuz eta ondoren, azetonan beste 30 minutuz egon dira ultrasoinu bainuan ere.

2.1.2. Monolitoen aurretratamendua

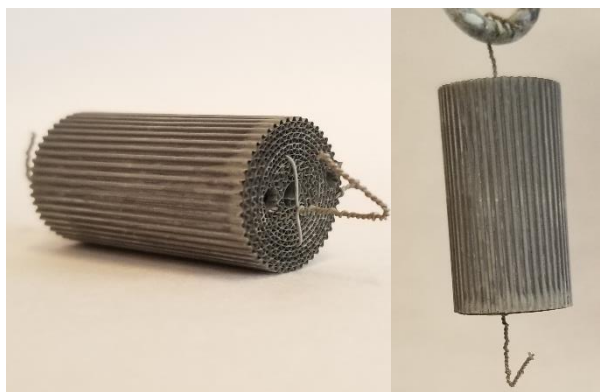
Fecralloy[®]-zko monolitoak behin prestatuta, tratamendu termiko bat jasan dute. Fecralloy[®] materiala aurretratatu eta aurreoxidatu propietate hobekoak aurkezten ditu, eta ondorioz, erreaktore egituratu egokiagoak lortzen dira. Alde batetik gainazal erabilgarria handitzen da eta bestetik fase aktiboaren atxikimendua hobetzen da. Aurreoxidazioak Al₂O₃ gainazal bat sortzen du, substratuaren eta fase aktiboaren artean interakzio kimikoak bultzatzen dituena.

Monolitoen aurretratamendua egiteko, 900 °C-tan 22 h egon dira, 10 °C minutuko aldaparekin.^{[19], [24]} Fecralloy[®]-ak daukan aluminio kopurua gehiena (2.2 taula) baldintza hauetan gainazalera migratzen du eta oxidatu egiten da alumina (Al₂O₃) gainazal bat sortuz. Alumina gainazal honek gainera txoke-termiko erresistentzia altua eskaintzen du, monolitoari tenperatura oso altuak jasateko gaitasuna emanez.

2.2 taula. Fecralloy-aren konposizioa.

| Konposatua | Fe | Cr | Al | Y | Zr |
|------------|------|----|----|-----|-----|
| % | 72,8 | 22 | 5 | 0,1 | 0,1 |

Behin monolitoak kaltzinatuta, Kanthal[®] hariaz baliatuta bi euskarri kokatzen zaizkie, ondorengo estaltze prozesua egiteko balioko dutenak. Euskarriak monolitoaren goialdean eta behealdean kokatzen dira, 2.2 irudian ikus daitekeen moduan.



2.2 irudia. Euskarriak dituen monolito bat.

2.2.Euskarriaren prestakuntza

$CeO_2-Al_2O_3$ euskarria nola prestatzen den adieraziko da atal honetan. Horretarako poro-bolumeneko inpregnazio metodoa erabili da, eta lortzen Z potentzialaren neurketa eta partikula tamainaren neurketa jorratuko dira.

2.2.1. Inpregnazioa poro-bolumenean

Poro-bolumeneko inpregnazio metodoa katalizatzaile eutsiak lortzeko modu erraz bat da. Metodo honetan eutsiko den metalaren gatz aitzindaria, euskarriaren poro-bolumenera egokitzen den bolumen batean disolbatzen da. Disoluzioa poroetan kapilaritate bidez barneratzen da, euskarrian zehar modu homogeneoan sakabanatuz.

Kasu honetan euskarria Spheralite alumina izango da (Al_2O_3) eta erabiliko den promotorea zerio oxidoa (CeO_2). Alumina gatzaren poroetan zerio atomoak sartzeko, ura garraio moduan erabiliko da. Bestalde, zerioa gatz moduan dago ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Sigma-Aldrich). Gatza hau alumina poroetan sartutakoan ura lehortuko da eta ondoren kaltzinazioaren bitartez $CeO_2-Al_2O_3$ lortuko da.

Prozesu hau egiteko lehenengo aluminak poroetan har dezaken bolumen zehatza kalkulatu beharra dago. Horretarako hainbat saiakuntza egin dira bureta batekin ur destilatu bolumen ezberdinak gehituta 1 g aluminari. Aluminak poroetan har dezaken bolumen maximoa 0,45 mL ur gramo bakoitzeko dela ikusi da.

Adibide moduan 25 g %10 $CeO_2-Al_2O_3$ prestatzeko egin beharko litzatekeen prozedura eta kalkuluak azalduko dira. Aluminaren poro-bolumena 0,45 g/mL denez, 11,25 mL disoluzio prestatuko dira.

Aluminaren poro-bolumena kontuan izanda, 2,7792 g CeO_2 beharko dira osotara bukaeran. CeO_2 eta $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ -ren pisu molekularrak kontuan hartuta, 7,0115 g zerio nitrato hartu behar dira, 2.1 ekuazioan ikus daitekeen moduan.

$$\text{Zerio nitrato } g = \frac{2,7792g \text{ } CeO_2 \cdot 434,22 \frac{g}{mol} \text{ } Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O}{172,155 \frac{g}{mol} \text{ } CeO_2} = 7,0115 g \quad (\text{Ek.-2.1})$$

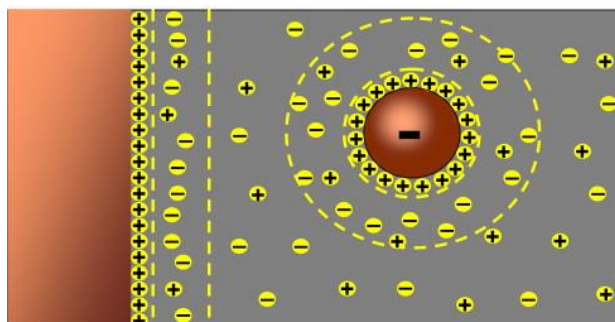
Honela, 7,0115 g zerio nitrato 11,25 mL arte urarekin diluituz disoluzioa prestatuko da probeta batean, gutxinaka ura gehituz eta irabiatuz. Ondoren, disoluzio hau tantaka botako da 25 g aluminara, alumina baita irabiatuz, dena hauts moduan gelditu arte. Gero, alumina lehorgailuan sartuko da gau batez, ura kentzeko.

Behin prozesu hau eginda, lortutako hautsa kaltzinatu behar da, zerio oxidoa osatzeko. 4 h 750 °C-tan egonda lortu da hau, 2 °C minutuko aldapa ezarriz.

2.2.2. Z potentzialaren neurketa

Z potentziala suspentsioan dagoen edozein partikula, makromolekula edo gainazal-material aurkezten duen propietate fisikoa da. Z potentzialaren bidez solido suspentsioen eta dispersio koloidalaren egonkortasuna ezagutu daiteke. Baita ere, suspentsio, emulsio edo proteina disoluzioen formulazioa optimizatzeko, gainazalekin interakzioak aurreratzeko edo estaldurak optimizatzeko erabili daiteke.

Sistema koloidalaren egonkortasuna mantentzeko bide bat egonkortze elektrostatikoa da, partikulen arteko interakzioen efektua sistemako espezie kargatuen distribuzioaren ondorioz. Partikula gehienek gainazalean potentzial bat sortzen da, dispersio koloidal akuoso gehienek elektrolitoak dituztelako. Honek, partikularen inguruko ioietan eragina dauka, kontrako zeinuko kargen ioien kontzentrazioa handituz gainazal inguruan (2.3 irudia).



2.3 irudia. Sistema koloidalaren egonkortze elektrostatikoa.^[25]

Partikulek Z potentzial oso handia edo oso txikia badute (+30 mV baino gehiago edo -30 mV baino gutxiago) aldarapenak izango dituzte eta partikulek ez dute haien artean elkartzeko joera izango, suspentsioa egonkortuz.

Hainbat faktorek eragiten dute zeta potentzian, haien artean garrantzitsuenak pH-a, eroankortasuna eta kontzentrazioa. Hauen artean, eragin nabarmenena pH-ak dauka, suspentsioa pH baxuetan eta pH altuetan egonkorra izanik.

Zerio alumina dispertsioaren Z potentziala aztertzeko hurrengo pausoak jarraitu dira: pH ezberdina izango duten 6 lagin prestatuko dira, pH 2-tik pH 12-raino, binaka igotzen. Lagin bakoitzak 20 mg zerio alumina ($\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) izango du, 50 mL Sharlau NaCl 3 mmol disoluzio batean diluituta. NaCl disoluzioaren 1 L prestatu dira.

Lagin bakoitzaren pH-a kontrolatzeko azido nitriko kontzentratua eta diluituaren disoluzioak erabili dira azidotzeko, eta basikotasuna lortzeko amoniako kontzentratu eta NH_4^+ diluituko disoluzioak erabili dira.

Behin pH-a egokituta, laginak ultrasoinu bainu batean ordubete egon dira. Bukatzeko 24 ordu irabiaketa orbitalean egon dira, Bandelin (Sonores Digitec Ultrasound machine) ekipoa. Honen ondoren, pH-a berriro neurtu da, balio zehatza lortuz. Z potentziala neurtu aurretik, laginak irabiaturik mantendu dira, hauen egonkortasuna bermatzeko. Bukatzeko, lagin bakoitzaren Z potentziala neurtu da banaka, Malvern Instruments ZetaSizer ekipoa erabiliz.

2.2.3. Partikula tamainaren neurketa

Solidoaren partikula tamaina beste parametro garrantzitsua da suspentsio baten egonkortasunarentzat. Partikula handiagoak azkarrago sedimentatzen dira. Bestalde, estaldura egiterakoan suspentsioa substratu egituratuarekin modu egokian lotzeko, honek partikula tamaina egokia izan behar du.

Partikula tamainaren neurketa argi dispertsio metodo batez egin da. Erabilitako ekipoa Malvern Instruments Mastersizer 2000 izan da. Laser baten bidez suspentsioa zeharkatzean, partikulek argia desbideratzen dute. Partikularen tamainaren arabera difrakzioak balio ezberdinak hartzen ditu. Partikula handiek angelu txikiagoarekin difraktatuko dute argia, eta partikula txiek berriz, angelu

handiagoarekin. Angeluaren neurketa eginez partikula tamainaren distribuzioa lortzen da, partikulak esferikoak direla suposatuz.

Neurketa egiteko ekipoa lagin bat sartu behar da. Lagina prestatzeko 100 mg $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 20 mL uretan disolbatu dira. Ondoren, pH-a 4 ra egokitu da. pH-a azidotzeko HNO_3 diluitua edo kontzentratua erabili da. Gero, lagina ultrasoinu bainu batean sartu da 2 orduz. Honi esker partikulak banatzen dira eta dispertsio hobe lortzen da. Ultrasoinu bainuak energia sortzen duenez bertako ura berotzen du, zerioaren aglomerazioa ekarriz. Hau ekiditeko eta tenperatura mantentzeko noizbehinka izotza botatzen da.

Bestalde, ekipoa ura behar du laginaren neurketa egiteko. 1 L-ko 3 botila prestatu dira pH 4-an. pH-a egokitzeko lehen azaldutako metodologia berdina erabili da.

2.3. Murgilketa bidezko estaldura

Monolitoak katalizatzailearekin lotzeko prozesua murgilketa bidezko estaldura bitartez egin da. Horretarako, katalizatzailea kontzentrazio ezagunean duen suspentsio bat prestatuko da. Suspentsio honetan substratu egituratua sartuz, katalizatzailea bertan atxikitua gelditzea lortzen da.

2.3.1. Suspentsioaren prestaketa

Katalizatzailea duen suspentsioa egiteko, poro-bolumen impregnazioz eta kaltzinazioz prestatu da euskarri katalitikoa ($\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). Suspentsio honek Ni izango du katalizatzaile moduan, % 15-ko kontzentrazioan. Suspentsioa prestatzeko erabili den formulazioa 2.3 taulan erakusten da.

2.3 taula. Suspentsioa prestatzeko erabili den formulazioa.

| Konposatua | Kopurua (g) |
|---|--------------------|
| H_2O | 131,22 |
| PVA | 4,553 |
| $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ | 30,67 |
| Euskarri katalitikoa ($\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) | 32,806 |
| Alumina koloidal | 4,984 |

Erabili den prozedura hurrengoa izan da. Lehenengo ur kantitate egokia kristalezko pote batean bota da, ondoren Sigma-Aldrich polibinil alkohola (PVA-

Mowiol) gehituz. Ostera potea 80 °C-tara berotu da irabiatuz, polibinil alkohola disolbatzeko. PVA disolbatzean disoluzioa hozten utzi da. Hau eginda, Sigma-Aldrich nikel nitrato hexahidratatua gehitzen da eta bukatzeko Nyacol alumina koloidala. Behin konposatu guztiak gehituta, pH-a 4-ra egokitu behar da suspentsioa, alumina eta CeO₂ pH honetan egonkorra baitira.

2.3.2. Estaldura prozesua

Prozesu honen bidez monolitoak katalizatzailea konposizio zehatzean duen suspentsioarekin estaltzen dira. Teknika honek lau pauso nagusi ditu.^[19]

Lehenengo pausoa, monolitoa suspentsioan murgiltzen da, horrela honen gelaxketako poroak betez. Pauso hau egiteko, suspentsioa ontzi batean botatzen da eta monolitoa 3 cm/min-ko abiaduraz barneratzen da ontzian. Ondoren, minutu batez urperaturik gelditzen da. Bukatzeko, abiadura berdinarekin ateratzen da. Estaldura kontrolatzeko 2.4 irudian ikus daiteke erabili den ekipoa. Ekipoa honek abiadura egokian barneratu eta kanporatzen du monolitoa, honek daukan euskarria aparailuaren makoan zintzilikatuz.



2.4 irudia. Estaldura prozesua egiteko erabiltzen den ekipoa.

Bigarren pausoa gehiegizko suspentsio kantitatea kentzen da. Hau zentrifugazio bitartez lortzen da, Eppendorf Rotors for Centrifuge 5702 aparailuan. Erabili den monolito motarako zentrifugazio baldintzak 400 rpm minutu batez izan dira. Hala ere, zentrifugazioa bukatzean begi-bistaz monolitoaren kanalak blokeaturik dauden ikusi behar da, eta horrela izatekotan, aire konprimituko pistolaren bidez garbitzen dira.

Hurrengo pausoa monolitoa lehorteaz datza, estufan 120 °C-tan 30 minutuz egonda. Estaldura aurretik monolitoak daukan pisua eta estalduraren lehorte prozesuaren ondoren daukan pisua konparatuz, estali den katalizatzaile

kantitatea jakin daiteke. Azaldu diren hiru pauso nagusi hauek errepikatuz, lortu nahi den suspentsio kopuru egokia estaldu daiteke monolitoan.

Azkeneko pausoa monolitoaren kaltzinazioari dagokio, 4 h-z 500 °C-tan egonda 5 °C/min-ko aldaparekin. Kaltzinazio honi esker PVA eliminatzen da. Murgilketa bidezko estalduran 250 mg estali nahi izan dira, behin kaltzinatuta 200 mg inguruko katalizatzaile estaldura bat emango duena.

% 15 Ni/CeO₂-Al₂O₃ suspentsioa, behin estaldura guztiak egiteko erabilia, lurrundu eta kaltzinatu egin da karakterizatu ahal izateko. Horretarako, lehenengo 80 °C-tan lurrundu da suspentsioa. Ondoren, muflan kaltzinatu da hurrengo baldintzetan: 120 °C-tan 12 h, 8 °C/min aldaparekin; eta 500°C-tan 4 h, 5 °C/min aldaparekin. Behin kaltzinazio prozesua eginda, % 15 Ni/CeO₂-Al₂O₃ hautsa lortu da.

2.4. Karakterizazio teknikak

2.4.1. X izpien difrakzioa (XID)

X izpien difrakzioa solido baten egitura kristalinoa aztertzeko oso erabilia den teknika da. Teknika hau X izpien mailako uhinen eta materia solidoaren arteko interakzioan oinarrituta dago. X izpien difrakzioari esker lagin solido baten hainbat propietate ezagutu daitezke, hala nola, fase kristalinoak, kristal tamaina edo solido baten dentsitatea. Kasu honetan teknika hau laginaren kristal tamaina eta fase kristalinoak ezagutzeko erabiliko da.

Konposatu kristalinoak aztertzeko X izpiak erabiltzen dira material kristalinoen distantzia interatomikoen uhin-luzera antzekoak dituztelako. Honela, X izpien difrakzioa aztertuz, egitura molekularra ezagutu daiteke.

Uhinak kristal sistema batekin talka egitean, hau da, sistema ordenatu batekin talka egitean, sakabanatu egiten dira. Sakabanatze honi difrakzioa deritzo. Uhinak gainazal ordenatuaren kontra jotzean norabide zehatz batzuetan difraktatzen da. Sakabanatutako uhinek interferentzia konstruktibo bat jasaten dutenean, haien seinalea anplifikatu eta detektatu egin daiteke. Bragg-en legeari esker (Ek.-2.2), interferentzia konstruktiboak gertatuko diren norabide ezberdinak jakin daitezke.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Ek.-2.2})$$

Ekuazio honetan n difrakzio ordena da, λ erradiazioaren uhin-luzera, d_{hkl} plano familia bakoitzaren arteko distantzia eta θ difrakzio angelua da.

Bukatzeko, emaitza moduan difraktograma izeneko grafika bat lortzen da, izpien intentsitatea eta difrakzio angelua (θ) erlazionatzen dituen. Datu hauen tratamendua eginez, konposatuaren kristal tamaina ezagutu daiteke. Teknika hau egiteko Bruker D8 Advance ekipoa erabili da, Bragg-Bretano $\theta - 2\theta$ geometriarekin. Horrez gain, $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ -eko monokromadore bat erabili da ekipoa. Alumina, $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ eta $\text{Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ hautsean aztertu dira teknika honen bidez, Scherrer-en ekuazioa erabilia (Ikus I eranskina).

2.4.2. Biskositatearen neurketa

Biskositatearen neurketa fluidoaren propietateak aztertzeko erabiltzen den teknika da. Neurketa honen bitartez, katalizatzaile suspentsioa, kasu honetan $\text{Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ suspentsioa, estaldura egiteko likatasun egokia duen aztertzen da. Jokaera erreologikoa eta estaldura abiadura estaldura gainazal egokiaren formazioa kontrolatzeko parametro garrantzitsuenak dira.^[26] Jokaera hau aldagai edo faktore askoren menpe dago, hala nola, suspentsioaren formulazioa (disolbatzailea, aditiboak...) edo suspendituko den hautsaren propietateak.

Likatasuna deformatzen den likido batek esfortzu horren deformatzailearen aurka egiten duen erresistentziari deritza. Biskositate txikiko suspentsioak estaldura kopuru baxuak eta atxikidura altua emango dute. Biskositate altuko suspentsioekin aldiz, estaldura kopuru handiagoak eta atxikidura baxuagoa lortuko da.

TA Instruments AR 1500ex erreometro bat erabili da neurketak egiteko. Erreometroak indar tangenzial bat ezartzen du, fluidoan deformazio abiadura zehatz bat sortuz. Horretarako ekipoa geometria ezberdineko aparailuak ditu, likidoaren likatasunaren arabera ezberdinak direnak. Kasu honetan, biskositate baxuko suspentsioa izanda, zilindro motako geometria erabili da (2.5 irudia). 2 zilindro ezberdin daude, biak zentrukideak. Kanpoaldeko zilindroa barrutik hutsa da eta, finko mantentzen den bitartean, barrualdekoa biratu egiten du, likidoaren fluxu laminarra lortuz. Lagin likidoa bi zilindroen arteko tartean kokatzen da. Suspentsioak barrualdeko zilindroari sortzen dion erresistentzia indarra neurtzen du ekipoa, hautatutako deformazio abiaduran.



2.5 irudia. Likatasunaren neurketa egiteko erabilitako geometria zilindrikoa.

Neurketa egiteko 6,6 mL suspentsio sartzen dira kanpoaldeko zilindroan. Likatasuna tenperaturarekin aldatzen denez, ekipoa 25 °C-tan mantentzen da neurketa egiten den bitartean. Ondoren, 0,0003 s⁻¹-tik 3600 s⁻¹-eraino aldatzen joaten da fluxu abiadura, fluidoak birei sortzen dien erresistentzia neurtuz. Neurketa amaitzean grafika bat lortzen da, eta 100 eta 3600 s⁻¹-etan hartzen dira neurketak.

2.4.3. Ekorketazko mikroskopia elektronikoa (EME)

Ekorketazko mikroskopia elektronikoa (EME), materialen gainazalak aztertzeke erabiltzen den mikroskopia mota da. Mikroskopia honen bitartez, materialen egitura azter daiteke, eta ondorioz, materialak izango dituen propietateak aurrean edo baieztatu. EME bidez lortutako irudiak beraz, homogeneitatea, zimurdura edo porositatea bezalako propietateei buruzko informazioa eman dezakete. Kasu honetan substratu egituratuei buruzko informazioa aztertuko den arren, estaldurei buruzko informazioa lortu daiteke ere, hala nola, estalitako geruzaren lodiera.

Ekorketazko mikroskopia elektronikoa elektroi bonbardaketa baten ondorioz lortzen du laginaren gainazala aztertzea. Hau egiteko, mikroskopiaok elektroi jaurtitzailetik askatzen ditu elektroiak. Elektroi-sorta hau anodotik igarotzean abiadura handitzen du, lente elektromagnetiko batzuen bitartez. Elektroi-sortaren norabidea zilindro magnetikoaren bidez kontrolatzen da, zuzenean laginera bideratzeko. Elektroiak laginaren aurka talka egingo dute, elektroi sekundarioak askatuz, eta aldi berean, hauek elektroi detektagailura iritsiko dira, informazioa jasotzen duena. Elektroi detektagailura elektroiak iristean argi-distirak sortzen dira, detektatuak eta anplifikatuak izaten direnak ondoren

irudi bat sortzeko. EME-ak hutsunepean lan egin behar du, inguruneko molekulen interferentzia ekiditeko.

Ekorketazko mikroskopia elektronikoaren bitartez lagin bat aztertzeko, hau eroalea izan behar du. Eroaleak ez diren laginak aztertzeko, estaldura aurretratatamendu bat aplikatzen zaie, normalean urre geruza mehe batekin estaliz. Kasu honetan bi substratu egituratu aztertu dira (bat kaltzinatu aurretik eta bestea kaltzinatuta). Kaltzinatutako substratuari urreztatze prozesua egin zaio SC 500 SPUTTER COATER ekipoa. Lagina 2 minutuz egon da 20 mA-ko intentsitatepean.

Behin laginari aurretratatamendua eginda, porta batean kokatu da, alde bikoitzeko grafitozko zintaz baliatuz itsatsita gelditzeko. Ondoren, ekorketazko mikroskopia elektronikoan sartzen da. SEM HITACHI S-2700 mikroskopioan egin da laginaren azterketa.

2.4.4. Nitrogeno fisisortzioa

Nitrogeno adsortzioa solidoen gainazal propietateak aztertzeko erabilgarritasun handiko teknika bat da. Besteak beste, poro tamainaren kalkulua eta gainazal espezifikoa kalkulatzeko baliagarria da.

Teknika hau azaltzeko, adsortzioaren oinarriak ezagutu behar dira. Solidoa (adsorbatzailea) eta gasaren (adsorbatoa) artean interakzio indarrak sortuko dira, Van der Waals indarrak edo interakzio elektronikoak izan daitezkeenak. Interakzio indar hauek solidoen gainazalak egituraren akatsak kontsideratzen direlako gertatzen dira, energia altuagoko atomoak izanik.

Van der Waals interakzioak sortzen direnean adsortzio fisikoa edo fisisortzioa gertatzen dela esaten da eta bestalde, interakzio elektronikoak gertatzen badira adsortzio kimikoa edo kimisortzioa gertatzen dela esaten da.

Fisisortzioa edo adsortzio fisikoa energia txikikoa izaten da eta tenperatura baxuetan ematen da. Oreka itzulkor bat ematen du eta ez da batere espezifikoa. Adsorbatuko den gas-kantitatea solido-kantitatearekiko, gasaren izaerarekiko, tenperaturarekiko eta gasaren lurrun-presioarekiko proportzionala izango da. Adsorbatuko den gas-kantitatea ez da solidoaren izaerarekiko proportzionala, lehen esan den moduan Van der Waals indarrak ahulak eta ez-espezifikoak direlako. V_a adsorbatutako gas-kantitatea izanda, hurrengo espresioa lortzen da (Ek.-2.3).

$$V_a = f(P, T, \text{gas}, \text{solido}) \quad (\text{Ek.-2.3})$$

Adsortzio fisikoa egiteko gehien erabiltzen den gasa nitrogenoa da eta tenperatura konstantean egiten denez saiakuntza, adsortzio-desortzio isoterma bat lortzen da, adsorbatutako nitrogeno kopurua (V_a) eta nitrogenoaren presioa erlazionatzen dituen (Ek.-2.4).

$$V_a = f(P)_{T, \text{gas}, \text{solido}} = f(P/P_0)_{T, \text{gas}, \text{solido}} \quad (\text{Ek.-2.4})$$

Nitrogenoaren saturazio-presiora iristean (P_0) kondentsatu egiten da. Ondorioz, isoterma egiteko saturazio-presioa baino presio txikiagoak erabiltzen dira, saturazio-presioarekiko erlatiboki ematen direnak (P/P_0).

Adsortzio isotermaren bidez solidoaren propietate testuralak lortu daitezke, adierazpen matematiko egokiak aplikatuz kasu bakoitzean. Gainazal espezifikoak kalkulatzeko *Brunauer-Emmlett-Teller (BET)* modeloa erabiltzen da, *Barett-Joyner-Halenda (BJH)* metodoa poroen tamainaren banaketarako eta *Pierce* metodoa erabiltzen da poro-bolumen totala kalkulatzeko.

Adsortzio fisikoa egiteko erabili den ekipoa Micromeritics ASAP 2020 izan da. Esan bezala, nitrogenoa (Air Liquide, %99,999-ko kalitatea) erabili da adsorbato moduan, 77K-etan eta presio atmosferikoan. Teknika hau monolitoak karakterizatzeko eta erabili diren hainbat solidoen hauts-laginen karakterizazioa egiteko erabili da. Solidoen kasuan 200 mg inguruko laginak erabili dira. Hauts laginak karakterizatzeko fisisortzio hodi arruntak erabili dira (2.6 irudia) eta monolitoen adsortzio fisikoa egiteko substratu egituratuentzat egindako porta bereziak erabili dira, 2.6 irudiko eskuineko atalean ikusten diren modukoak.



I



II

2.6 irudia. I: hauts fisisortzioa egiteko erabilitako porta. **II:** monolitoen fisisortzioak egiteko erabilitako porta.

Lehenik eta behin, laginaren desgasifikazioa egin behar da, poroa blokeatzen egon dezaketen molekulak deuseztatzeko eta gainazala aktibatzeke. 180 °C-tan egiten da desgasifikazioa, 10^{-3} torr-eko hutsunea lortuz. Desgasifikatu aurretik eta desgasifikatu ondoren lagina pisatuz, gainazal espezifikoa kalkulatzeko erabiliko den laginaren pisua lortzen da.

Ondoren N₂ adsortzioa egiten da. Presio erlatibo baxuetan gasa eremu energetikoetan adsorbatzen da, lehenik monokapa bat osatuz eta presio erlatibo altuagoetan multikapak sortuz. Ia 1 inguruko presio erlatiboetan, nitrogenoa poroetan kondentsatzen da, poro-bolumen totala kalkulatzeko ahalbidetzen duena. Bukatzeko desortzioa egiten da, adsortzio-desortzio isoterma lortuz.

2.4.5. Programatutako tenperatura erredukzioa (PTE)

Programatutako tenperatura erredukzioa (PTE) material solidoen karakterizazioa egiteko baliagarria den teknika bat da. Katalisi heterogeneoan, teknika hau katalizatzaileen erredukzio baldintza eraginkorrenak ezagutzeko oso erabilia da. TPR teknikan, lagina aurrekatalizatzaile oxidatua izango da. Erredukzioa egiteko, H₂ eta Ar (% 10 H₂ argonean) gas fluxu bat laginean zehar igarotzen da, programatutako tenperatura igoera bat ematen den bitartean, 80 °C-tik 1000 °C-ra. H₂ gasak erredukzioa jorratzen du, gasaren konduktibitatea hobetzeko argoiarekin nahasten delarik.

Erabili den ekipoa Micrometrics AutoChem II 2920 izan da, 2.7 irudian ikusten dena. Ekipo honek bi atal nagusi ditu: labea eta tranpa hotza. Labean lagina daukan porta kokatzen da, eta tranpa hotza, erredukzio erreakzioan sortutako ur-lurrina izotz bilakatzeaz arduratzen da. Laginaren erreduzibilitatea, konduktibitate termiko detektagailu (TCD) baten bitartez lortu daiteke. Aurrekatalizatzailearen erredukzioa ematean, H₂ gasaren konduktibitatea aldatzen da. TCD-ak H₂ fluxu garbiaren eta lagina zeharkatu duen H₂ fluxuaren arteko konduktibitate termikoaren arteko ezberdintasuna neurtzen du, TCD seinalea emanez. Erredukzioan sortzen den ur-lurrina konduktibitate termikoan eragina izan ez dezan, tranpa hotzaren bitartez solidotzen da. Tranpa hotza -15 °C inguruan egon behar du. Ekipoak tenperatura, denbora eta TCD seinalearen arteko erlazioa emango du.



2.7 irudia. PTE teknika egiteko erabilitako ekipoa.

Katalizatzailearen erreduzibilitatea kalkulatzeko lehenengo erredukzio erreakzioa ezagutu behar da, 2.5 ekuazioan ikus daitekeena. Kasu honetan Ni/CeO₂-Al₂O₃ katalizatzailea erabili da, NiO aurrekatalizatzaile moduan dagoena.

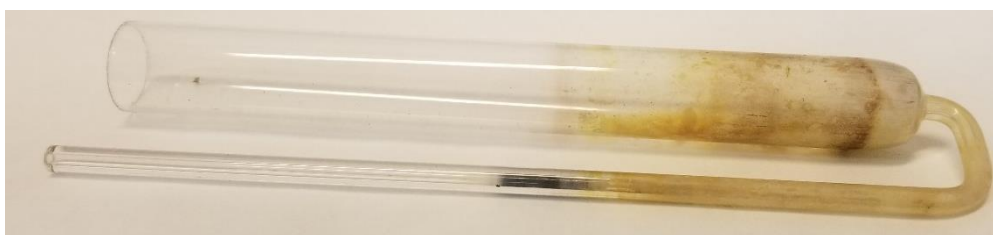


Kontsumitu den hidrogeno kopurua eta jarritako lagin kantitatea jakinda, laginaren erreduzibilitatea kalkula daiteke.

PTE analisia egiteko hurrengo prozedura egin da. Laginak U formako kuartzozko porta batean kokatu dira. Hautsen kasuan 12 mm-ko diametroko porta erabili da eta monolitoen kasuan 22 mm-ko diametroko porta (2.8 irudia) Horretarako, aurretik lagin azpian eta gainean kuartzozko artile geruza bat kokatzen da. Lagina monolitoa bada, goialdeko kuartzozko artilea ez da beharrezkoa. Ondoren, lagina ekipoaren labean kokatzen da. Bestalde, izotz eta gatzarekin tranpa hotza prestatu eta kokatzen da. Bukatzeko, analisia hastarazi egiten da.



I



II

2.8 irudia. **I:** hautsen analisia egiteko erabilitako porta. **II:** monolitoen analisia egiteko erabilitako porta.

2.4.6. CO Kimisortzioa

Katalizatzaile baten aktibitatea dituen zentro aktibo kopuruaren arabera izango da. Kimisortzioa edo adsortzio kimikoa deituriko karakterizazio teknika honen bidez, katalizatzaile lagin baten zentro aktibo kopurua neur daiteke. Hau jakinda, katalizatzailearen gainazal aktiboa lortu daiteke ere.

Fisisortzioan bezala, teknika honetan gas molekulak solido metaliko baten gainazalean absorbatzen dira, baina kasu honetan, gasaren eta gainazal metalikoaren arteko interakzioak sendagoak dira, lotura kimikoak sortzen direlako. Adsortzio fisikoan Van der Waals indarrak gertatzen diren bitartean, adsortzio kimikoan gas molekulak atomoetan, ioietan edo erradikaletan banatu daitezke adsortzio zentroarekin lotura kimiko bat sortuz.^[27] Gainera, kimisortzioan adsorbatoaren eta adsorbatzailearen artean estekiometria zehatz bat dago.

Aurretik esan den bezala, teknika honekin katalizatzaile baten zentro aktibo kopurua jakin daiteke. Honi esker, dispersioa eta gainazal metalikoa kalkula daiteke, halaber, metalaren partikula tamainaren estimazio bat egitea posible da. Hauetatik interes handieneko parametroa dispersioa da (D), 2.6 ekuazioaren bidez kalkulatu dena.

$$D (\%) = \frac{\text{Gainazal atomo metaliko kopurua}}{\text{Atomo metaliko kopurua osotara}} \cdot 100 \quad (\text{Ek.-2.6})$$

Kasu honetan, kimisortzio dinamikoa Micrometrics AutoChem II 2920 ekipoa egin da. Kimisortzioa hasi aurretik, aurrekatalizatzailearen erredukzioa gauzatzen da, PTE prozesuan egiten den antzeko moduan, oraingoan 700 °C-tan 2 orduz egonik. Metal batek gas bat kimikoki adsorbatzeko daukan gaitasuna gas motaren arabera da. Normalean H₂ gasa erabiltzen da, baina kimisortzio dinamikoak egiterakoan hidrogeno gasa erabiltzen bada adsortzioa egiteko, saihetsezina da O₂ kopuru txiki bat sartzea (ppm-tan), katalizatzailearen berroxidazioa sortzen duena. Hau ekiditeko, CO-arekin egiten da adsortzioa, hidrogenoa gas eramaile moduan erabilita. Gainera, CO-aren adsortzioa H₂-ren adsortzioa baino sendagoa da, kimisorbitu daitekeen hidrogenoa desplazatuz.^[28]

Kimisortzioa egiteko burutu den prozedura hurrengoa da. Lehenengo laginaren erredukzioa ematen da 700°C-tan 2 orduz. Ondoren, katalizatzaile lagina

100°C-ko kimisortzio tenperaturara hozten da eta CO pultsuak bidaltzen dira, esan bezala, H₂ gas eramaile moduan erabilia. CO kontsumoa saturazioaren ondorengo pultsuen azalaren arteko konparaketaren bidez egin da. Laginak U formako kuartzozko porta batean kokatu dira, PTE karakterizazio teknikan erabilitako berdinak direnak.

2.4.7. Itsasgarritasun-testa

Itsasgarritasun-testa edo aderentzia-testa katalizatzaile egituratuen egonkortasun mekanikoa neurtzeko egiten den prozesu bat da. Horretaz gain, estalduraren itsasgarritasuna eta kohesioa neurtzen dira, ultrasoinu bibrazioen bitartez.

Test hau ultrasoinu bainu batean egiten da (BANDELIN Sonorex digitec NT 510, 160 W_{eff}). Monolitoa ontzi batean sartzen da, petroleo eterretan.^[29] Ondoren, 30 minutuz ultrasoinu bainuan jartzen da. Gero, atera eta 30 minutuz lehortzen da 120 °C-tan.

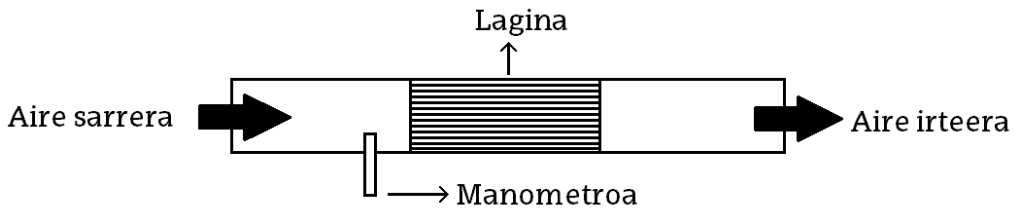
Bukatzeko monolitoa pisatzen da. Monolitoaren hasierako katalizatzaile kopurua ($g_{kat.}^0$) eta testaren bukaerako katalizatzaile kopurua jakinda ($g_{kat.}^1$), aderentzia kalkula daiteke, 2.7 ekuazioan ikus daitekeen moduan.

$$Aderentzia (\%) = \frac{g_{kat.}^0 - g_{kat.}^1}{g_{kat.}^0} \quad (\text{Ek.-2.7})$$

Monolito bakoitzari 4 aderentzia-test egin zaizkio jarraian. Test batetik bestera monolitoak 120 °C-tan 30 minutuz lehortu izan dira.

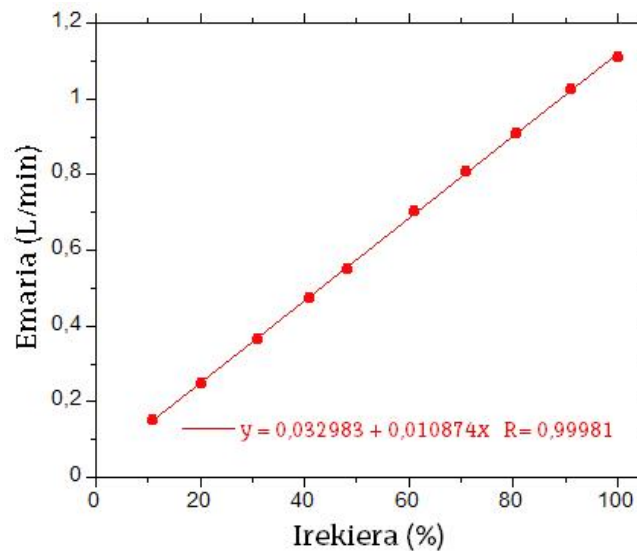
2.4.8. Presio galera

Monolitoen karakterizazioa egiteko, hauek jasaten duten presio galera neurtzen da, instalakuntza bat egiterakoan gastuak areagotzen dituen parametro bat baita. Presio galeraren kalkulua egiteko aire emaria ezberdinak erabili dira, 2.9 irudian ikusten den ekipu esperimentalera erabiliz. Monolitoa tutu barruan kokatzen da eta aire emaria bakoitzerako, presio zehatz bat neurtzen da, Sifam Instruments Limited Digitron 2080 manometro bat erabiliz.



2.9 irudia. Presio galera neurtzeko erabilitako ekipu esperimentalaren eskema.

Ekipu esperimentalaren aire emaria Brooks 5850TR kontrolagailu masikoen bitartez erregulatzen da, orratz-balbula baten irekiera ezberdinak ezarriz. Kontrolagailu masikoak erabili aurretik kalibratu behar dira eta hau egiteko BIOS DryCal DC-Lite emari neurgailua erabili da. Jarraian kalibratua ikus daiteke, 2.10 irudian:



2.10 irudia. Kalibratua, aire emaria kontrolagailu masikoen irekierarekiko.

Presio galera R1, R2, R3 eta R4 motatako monolitoetan neurtu da, bai katalizatzailearik gabe, bai katalizatzaileaz estalita.

2.5. Aktibitate testa

Aktibitate katalitikoa aztertzeko, errektore-sistema bat erabili da. Sistema hau hiru atal nagusitan banatzen da: elikadura-atala, errektore-atala eta produktuen analisi-atala.

2.5.1. Elikadura-atala

Elikadura-atala hiru gas-botilez osatuta dago. Alde batetik, H₂ botila bat, erredukzioan erabiliko dena, beste aldetik nahasketa-gasa, erreakzioa egiteko erabiliko dena eta bukatzeko, N₂ botila bat, erreaktore-sistemaren purga egiteko erabiltzen dena. Nahasketa-gasa CO₂, CH₄ eta N₂ nahaste bat da, proportzio ezberdinetan daudenak (%45 CO₂, %45 CH₄ eta %10 N₂).

2.5.2. Erreaktore-atala

2.5.2.1. Erreaktorearen deskribapena

Erreaktorearen atala hurrengo bi osagai nagusiez osatuta dago. Lehenengo, Microactivity Reference 2 ekipoa, eta bigarrenik, PID Eng & Tech ekipo komertziala, aktibitate testak egiteko erabili dena. Aldi berean, Microactivity Reference 2 ekipoak kontrolagailu masikoak, presio-kontrolagailuak, kutxa beroa, labe elektrikoa eta erreaktoreaz osatuta dago.

Elikatzen den gasaren emaria kontrolagailu masikoen bitartez erregulatzen da. Erreaktorea labe elektrikoaz inguratuta dago, eta hau aldi berean, kutxa beroaren barruan kokatzen da. Labe honek, PID tenperatura kontrolatzaile bati konektatuta dagoen termopare baten laguntzaz, erreaktorearen tenperatura modu zehatz batean erregulatzen du.

2.5.2.2. Erreakzio baldintzak

Aktibitate testa konbertsioa edo aktibitatea denboraren funtzioan monitorizatzean datza. Erreakzioa presio atmosferikoan egin da, 2000 mL/(min·g_{kat.})-eko abiadura espazialarekin. Honekin batera, erreakzioa 600 °C-tan burutu da.

Aktibitate testa bi lagin mota ezberdinekin egin da: katalizatzaile hautsarekin eta monolito katalitikoekin. Jarraian, bi lagin moten aktibitate testa egiteko prozesuak dituen pausoak azalduko dira. Prozesua oinarrian berdina da, baina hainbat ezberdintasun ditu lagin motaren arabera.

- Katalizatzaile hautsaren erreakzioa:

1. Lehenengo, katalizatzaile hautsa tamizatu egiten da, 100-200 µm-ko diametroa duen frakzioa hartuz. Frakzio honetatik, 0,045 g katalizatzaile hartuko dira.
2. Katalizatzaile hautsa 210 µm-ko partikula tamainako 2,9320 g SiC-rekin nahasten da, nahaste hau ongi homogenizatuz. SiC (karborundoa) inerte da, eta eroale termiko oso ona izanda, ohandze finkoak tenperatura homogeneoa

izateko erabiltzen da. Nahasketa hau 9 mm-ko diametroko errektorean sartzen da.

3. Sistema osoaren fuga-testa egiten da, 2 bar-eko presioan.
4. N₂ gasa erabiliz purga egiten da 20 minutuz.
5. Katalizatzailearen erredukzioa egiten da H₂ gasa erabiliz, 700 °C-tan 2 orduz, 2 °C/min-ko maldarekin. H₂ gasa 100 mL/(min·g_{kat.})-ko abiadura espazialarekin ezarri da, 0,045 g katalizatzaile jarri direla kontuan hartuta, 4,5 mL/min-ko emaria izango dena.
6. H₂ gasa erabiliz, errektorea erreazio tenperaturara hozten da, hau da, 600 °C-tara, erredukzioaren emaria berdina erabiliz.
7. Erreakzioa burutzen da, nahasketa-gasa elikatuz 2000 mL/(min·g_{kat.})-ko abiadura espazialarekin, hots, 90 mL/min-ko emariarekin.

- Monolito katalitikoaren erreazioa:

1. Monolitoa 17 mm-ko diametroko errektorean sartzen da. Kasu honetan ez dago SiC-ren beharrik, euskarria bera metalikoa izanda, eroale termiko ona baita.
2. Sistema osoaren fuga-testa egiten da, 2 bar-eko presioan.
3. N₂ gasa erabiliz purga egiten da 20 minutuz.
4. Katalizatzailearen erredukzioa egiten da H₂ gasa erabiliz, 700 °C-tan 2 orduz, 2 °C/min-ko maldarekin. H₂ gasa 100 mL/(min·g_{kat.})-ko abiadura espazialarekin ezarri da.
5. H₂ gasa erabiliz, errektorea erreazio tenperaturara hozten da, hau da, 600 °C-tara, erredukzioaren emaria berdina erabiliz.
6. Erreakzioa burutzen da, nahasketa-gasa elikatuz, 2000 mL/(min·g_{kat.})-ko abiadura espazialarekin.

2.5.3. Produktuen analisi-atala

Metanoaren erreformazio lehorraren erreazioaren analisi-sistema Agilent Technologies 7890A gas-kromatografoaz osatuta dago, bai hauts katalizatzaileentzat, bai monolitoentzat. Agilent 7890A kromatografoak bi detektore ezberdin ditu, TCD bat eta FID bat, baina kasu honetan TCD detektorea erabiliko da soilik. Horretaz gain, HP-PlotQ30 eta HP-5 zutabeak, Molsieve 5A bahe molekularra eta sei bideko hiru balbula ditu.

Microactivity erreaktorearen irteerako produktuak 150 °C-tan aurkitzen den laginketa-balbula baten bidez injektatzen dira, 250 µL-ko ahalmena duen *loop* batekin eta 30 mL/min-eko He fluxu batekin, gas eramaile moduan jokatzen duena.

Balbula-sistema bati, bahe molekularrari eta HP PlotQ30 zutabeari esker, CO₂, CH₄, N₂, CO eta H₂ konposatuak banatzen dira. Ondoren TCD-ak hauen analisia egiten du, 300 °C-tan dagoelarik. II eta III eranskinetan konbertsioa kalkulua ikus daiteke.

3. Emaitzak

3.1. Monolitoen prestakuntza

Atal honetan, monolitoen prestakuntzan lortutako emaitzak aurkeztuko dira. Alde batetik, monolitoen kaltzinazioak sortutako alumina kopurua kalkulatu da eta bestalde, ekorketazko mikroskopiaaren bidez monolitoaren gainazala aztertuko da.

3.1.1. Alumina kopurua

Monolitoak Fecralloy[®] aleazioaz eginak daude. Monolitoak kaltzinatuz, Fecralloy[®]-ak daukan aluminioa gainazalera partzialki migratzen du eta oxidatu egiten da, gainazalean Al₂O₃ geruza bat sortuz. Gainazal honek garrantzi handia dauka estaldura on bat lortzeko eta beraz, modu egokian sortu den jakitea beharrezkoa da.

Jarraian, monolito mota bakoitzeko sortu den alumina kopurua gramotan ageri da (3.1 taula). Alumina kopurua albo-gainazalarekin zatitu da, monolito mota ezberdinak konparagarriak izateko.

3.1 taula. Monolito mota bakoitzeko Al₂O₃ kopurua eta Al₂O₃ kopurua/ albo-gainazala.

| Monolito mota | R1 | R2 | R3 | R4 |
|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Al ₂ O ₃ kopurua (g)/monolito | 0,39 ± 0,01 | 0,28 ± 0,02 | 0,187 ± 0,006 | 0,156 ± 0,003 |
| Albo-gainazala (cm ²) | 623,91 | 501,90 | 315,22 | 274,14 |
| Al ₂ O ₃ / albo-gainazala (g/cm ²) | 6,19 · 10 ⁻⁴ | 5,66 · 10 ⁻⁴ | 5,92 · 10 ⁻⁴ | 5,70 · 10 ⁻⁴ |

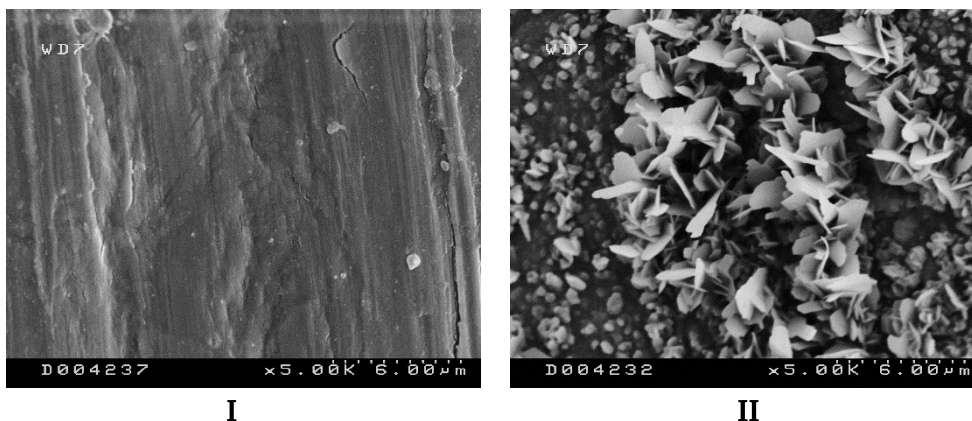
3.1 irudian ikus daitekeen moduan, monolitoaren gelaxka-dentsitatea handitu ahala, daukan Al₂O₃ kopurua handiagoa da, R1 monolito motarena handiena izanik. Hala ere, estalitako alumina kopurua monolitoaren albo-gainazalaz zatituz, monolito guztien Al₂O₃ kopurua oso antzekoa mantentzen da.

3.1.2. Ekorketazko mikroskopia elektronikoa (EME)

Fecralloy[®]-ezko monolitoak 900 °C-tan 22 h egon ondoren sortutako Al₂O₃ geruza aztertu da. Horretarako 2 monolito ezberdin aztertu dira ekorketazko mikroskopia elektronikoan. Bata, aurretratamendurik gabeko monolito bat izan da eta bestea, aurretratamendu termikoaren ondorioz kaltzinatutakoa.

3.1 irudian ikusi daitezke lortutako irudiak, ezkerrean aurretratamendurik izan ez duen monolitoarena eta eskuinean berriz, termikoki tratatutako

monolitoarena. Kaltzinatu ez den monolitoaren gainazala oso laua dela ikus daiteke eta zimur handirik ez da ikusten. Bestalde, eskuinean tratamendu termikoaren ondorioz Al_2O_3 orratzak sortu direla ikus daiteke. Orratzak nahiko homogeneoki sortu direla ikusten da eta $3\ \mu\text{m}$ inguruko tamaina dute.



3.1 irudia. EME bidez lortutako Fecralloy[®]-aren irudiak, aurretratamendurik gabe (I) eta kaltzinatuta (II).

3.2. Katalizatzaile egituratuen prestakuntza

Atal honetan, katalizatzaile egituratuak prestatzeko egin diren tratamendu eta karakterizazio tekniken emaitzak ikusiko dira.

3.2.1. Suspentsioaren prestakuntza

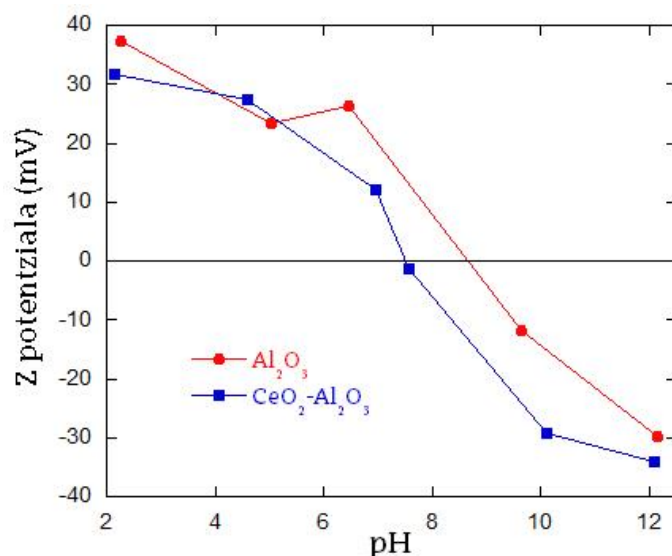
Katalizatzaile egituratuak lortzeko, substratu egituratuak katalizatzaileaz osatutako suspentsio batekin estali behar dira. Atal honetan suspentsio hau egiteko egin diren neurketen emaitzak aurkeztuko dira.

3.2.1.1. Euskarri katalitikoaren prestakuntza

Suspentsioa prestatzeko lehenengo euskarri katalitikoa prestatu da. Euskarri katalitikoa modu egokian egin dela bermatzeko hainbat neurketa eta karakterizazio teknika egin zaizkio.

- Z potentzialaren neurketa

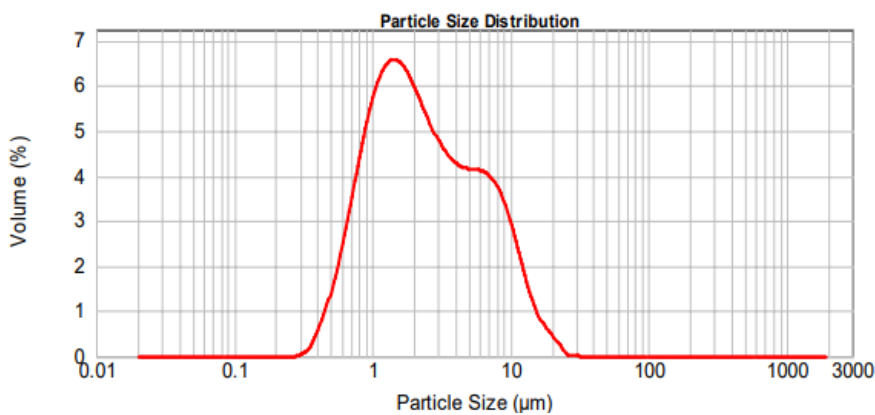
Hasteko, Z potentzialaren bidez Al_2O_3 eta euskarri katalitikoa ($\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) konparatu dira 3.2 irudian ikusten den moduan. Ikus daiteke Z potentziala pH-a igotzean txikitzen dela. Bestalde, aluminaren puntu isoelektrikoa pH 9 inguruan dago eta $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ren puntu isoelektrikoa berriz pH 7,5 inguruan.



3.2 irudia. Al_2O_3 eta $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ren Z potentziala (mV) pH-arekiko.

- Partikula tamainaren neurketa

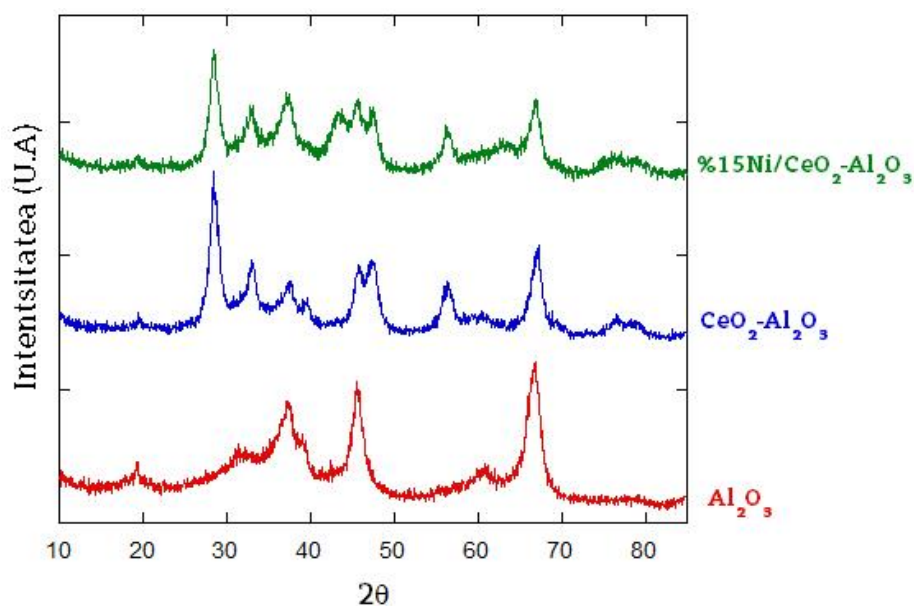
Bestalde, euskarriaren partikula tamainaren distribuzioa 3.3 irudian ikusi daiteke. Ikus daitekeen moduan, partikula gehienak 1 eta 10 μm arteko tartean daude. Haien artean, gehienak 2 μm ingurukoak dira. Bestalde, bolumenean pisatutako batezbestekoa, $D_{4/3} = 3,677 \mu\text{m}$ -koa da.



3.3 irudia. $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ren partikula tamainaren distribuzioa.

- X izpien difrakzioa (XID)

X izpien difrakzioaren teknikaren bidez (XID) lagin baten propietate estrukturalak analizatu daitezke. Al_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ eta % 15 Ni/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (azken hau, lehortuz eta kaltzinatuz lortuta) analizatu dira teknika honen bitartez, eta 3.4 irudian lortutako emaitzak ikus daitezke.



3.4 irudia. Analizatutako hiru laginen X izpien difraktogramak.

3.4 irudian ikus daitekeen moduan hiru espezieen X izpien difraktogramak orokorrean nahiko berdinak dira, piko gehienak mantentzen direlako. Beheko difraktograman, hots, aluminaren difraktograman, α - Al_2O_3 da espezie nagusia (ICPDS 00-029-0063), honen posizio nagusiak $2\theta=19.58^\circ$, 31.94° , 37.6° , 45.79° eta 60.45° izanik. Bestalde, CeO_2 - Al_2O_3 -ren difraktogramaren kasuan, α - Al_2O_3 espezieaz gain, CeO_2 espeziea dagoela baieztatu daiteke (JCPDS 34-0394), bere posizio nagusiak $2\theta=28.51^\circ$, 33.63° , 47.44° , 55.85° , 59.19° , 69.12° , 75.83° eta 79.36° izanda. Bukatzeko, % 15 Ni/ CeO_2 - Al_2O_3 -ren difraktogramaren kasuan, aurreko espezie guztiez gain, NiO (ICPDS 01-073-1519) eta NiAl_2O_4 (ICPDS 00-010-0339) aurkezten dira. NiO-ren posizio nabariak $2\theta=37.33^\circ$, 43.38° eta 63.02° dira eta nikel espinelaren (NiAl_2O_4) posizio nagusiak berriz, $2\theta=19.07^\circ$, 31.41° , 37.01° , 45° , 65.54° , 69° eta 77.74° dira.

Bestalde, karakterizazio teknika honen bidez kristal tamaina ezagutu daiteke Scherrer-en ekuazioaz baliatuta (Ikus I eranskinean). Jarraian analizatutako konposatetan ageri diren solido kristalino bakoitzaren batezbesteko kristal tamaina ageri da (3.2 taula).

3.2 taula. Al_2O_3 , CeO_2 - Al_2O_3 eta % 15 Ni/ CeO_2 - Al_2O_3 -ren kristal tamaina.

| Lagina | $D_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (nm) | D_{CeO_2} (nm) | D_{NiO} (nm) |
|--|----------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| Al_2O_3 | 4,89 | - | - |
| CeO_2 - Al_2O_3 | 5,89 | 5,81 | - |
| %15 Ni/ CeO_2 - Al_2O_3 | 5,59 | 6,06 | 4,54 |

3.2 taulan ikusten denez, Al_2O_3 laginetik $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ laginera, aluminaren kristal tamaina nabarmen handitu da. Arrazoa, $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ lortzeko kaltzinazio prozesua izan daiteke, aluminaren kristal tamaina handitu dezakeena sinterizazioaren ondorioz.

3.2.1.2. Biskositearen neurketa

Suspentsioaren biskositea estaldura prozesu egoki bat egiteko funtsezkoa den propietatea da. Estaldura homogeen bat lortzeko, suspentsioak likatasun balio zehatz batzuen artean egon behar du, eta karakterizazio teknika honen bitartez, biskositearen neurri zehatzak lortu dira.

Murgilketa bidezko estalduraren atalean azaldu den moduan, prozesu honek katalizatzaile suspentsioa parte hartzen duen bi pauso garrantzitsu ditu: monolitoa murgildu eta ateratzen den pausoa eta gehiegizko suspentsio kopurua monolitoen kanaletatik zentrifugazioz kentzeko prozesua.

Lehenengoan, substratu egituratua 10 eta 100 1/s-ko abiaduran murgiltzen da, eta bigarreanean, zentrifugazioa 1000 eta 3600 1/s-ko abiadura egiten da. Bi pauso hauengatik, garrantzitsua da suspentsioak likatasun balore zehatzak izatea abiadura hauetan, estaldura ahalik eta hoberen suertatzeko. Jarraian, aipatutako bi abiaduretan % 15 Ni/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ suspentsioak dituen likatasun balioak aurkezten dira (3.3taula).

3.3 taula. % 15 Ni/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ suspentsioaren likatasun balioak 100 eta 3600 1/s inguruko balioetan.

| Abiadura (1/s) | Likatasuna (Pa-s) |
|-----------------------|--------------------------|
| 92,64 | 0,02405 |
| 3451 | 0,01394 |

3.2.2. Estaldura

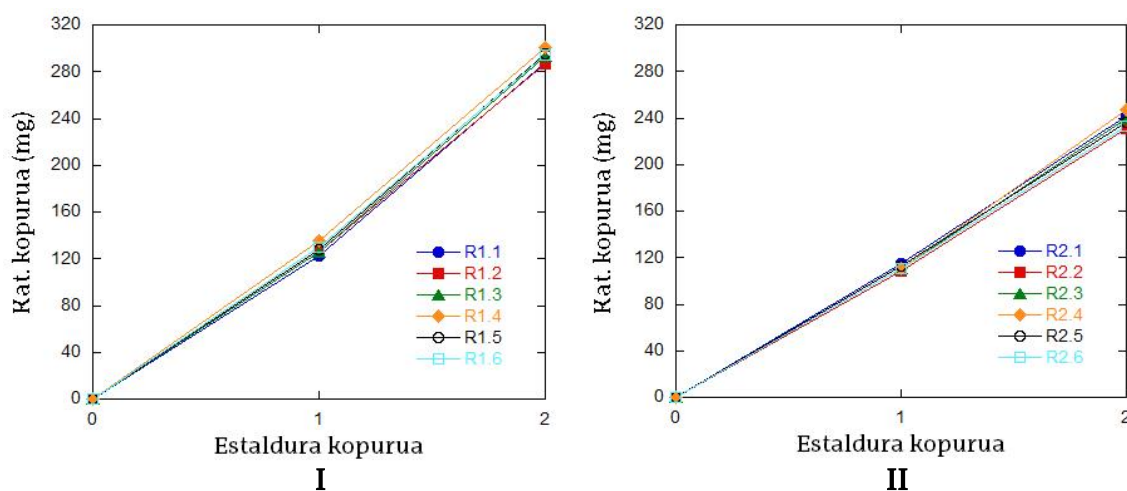
Monolito motaren arabera, katalizatzaile kopuru zehatz bat estaltzeko murgilketa bidezko estaldura prozesua hainbat alditan errepikatu behar izaten da. Jarraian R1, R2, R3 eta R4 monolitoetan 0,25 g inguru katalizatzaile estaltzeko behar izan diren estaldura kopuruak aurkezten dira (3.4taula). Datuak lortzeko, 23 R1 monolito, 17 R2 monolito, 8 R3 monolito eta R4 motako 8 monolito erabili dira.

3.4 taula. Monolito motaren arabera 0,25 g katalizatzaile estaltzeko beharrezkoak izan diren estaldura kopuruak eta albo-gainazalarekiko eta estaldura bakoitzeko mg katalizatzaileak.

| Monolito Mota | Estaldura kopurua | $g_{kat}/estaldura kop.$ | $mg_{kat}/estaldura kop.cm^2$ |
|---------------|-------------------|--------------------------|-------------------------------|
| R1 | $2,2 \pm 0,4$ | 0,114 | 0,182 |
| R2 | $2,1 \pm 0,3$ | 0,119 | 0,237 |
| R3 | $2,9 \pm 0,3$ | 0,086 | 0,273 |
| R4 | $3,4 \pm 0,4$ | 0,074 | 0,268 |

Ikusten denez, monolitoaren albo-gainazala zenbat eta handiagoa izan, katalizatzaile kopuru berdina estaltzeko behar izan diren estaldura kopuruak txikiagoak dira orokorrean. Estaldura gehien behar izan dituen monolito mota R4 monolitoa izan da, bere albo-gainazala txikiena delarik (ikus 3.1 taula)

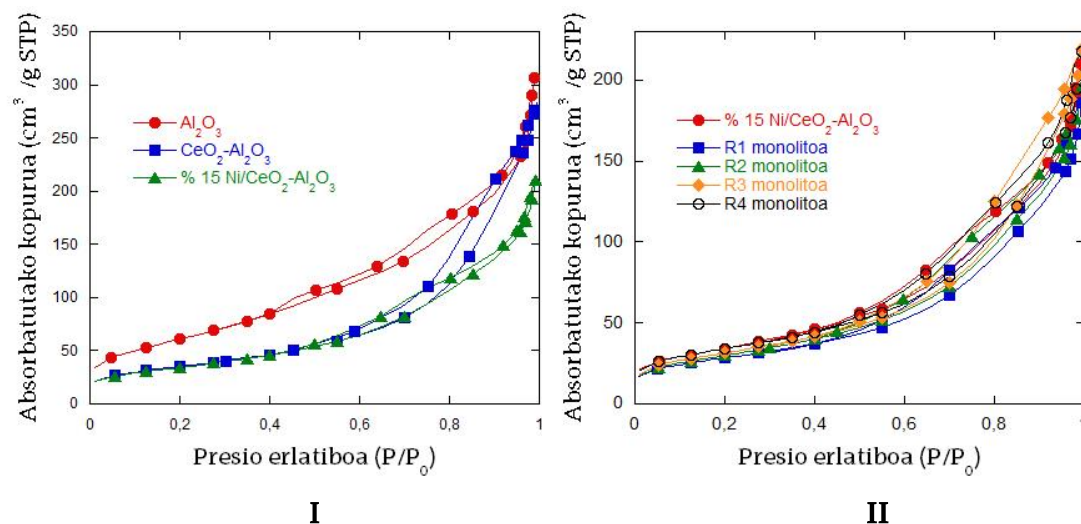
Bestalde, estaldura prozesuak errepikakortasuna izatea garrantzitsua da, lehen aipatu den moduan, beti estaldura homogeen bat lortzeko eta erreaktore egituratuak modu berdinean eginak egoteko. 3.5 irudian, R1 eta R2 motatako 6 monolitok 0,25 g katalizatzaile estaltzeko prozesuan, estaldura bakoitzean lortu duten katalizatzaile kopuruak ikus daitezke. Ikusten den moduan, estaldura bakoitzean monolito bakoitzak katalizatzaile kopuru oso antzekoak lortu ditu, errepikakortasun egokia adierazten duena. Gainera, estaldura bakoitzean katalizatzaile kopuru oso antzekoak estaltzen direla ikus daiteke, irudia linealtasun handia baitu.



3.5 irudia. 6 monolito ezberdinek estaldura bakoitzeko hartutako katalizatzaile kopurua mg-tan. **I:** R1 motatako monolitoak. **II:** R2 motatako monolitoak.

3.2.3. Nitrogeno fisisortzioa

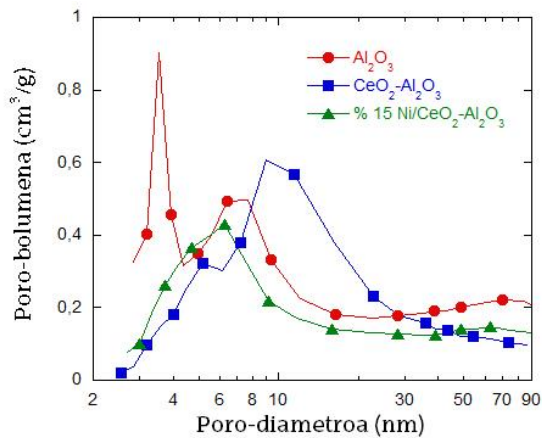
Nitrogeno fisisortzio teknikaren bitartez, laginen propietate testuralak aztertu dira. 3.6 irudian analizatutako lagin guztien adsortzio-desortzio isotermak aurkezten dira. Ezkerreko irudia hautsei dagokio (Al_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ eta % 15 $\text{Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) eta eskuinekoak berriz, katalizatzailea hautsean (% 15 $\text{Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) eta estalitako R1, R2, R3 eta R4 motatako monolitoen isotermak erakusten ditu.



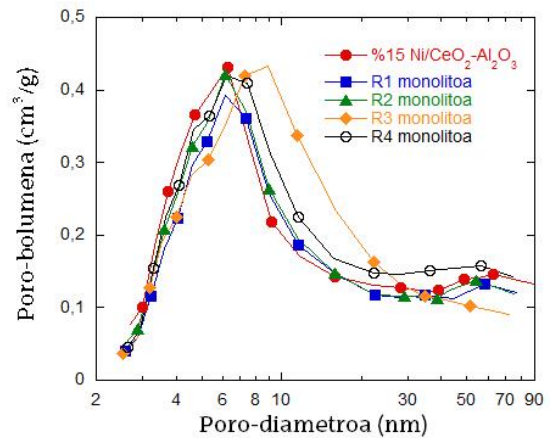
3.6 irudia. I: hautsen isotermen konparazioa (Al_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ eta % 15 $\text{Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$).
II: katalizatzaile hautsaren eta estalitako R1, R2, R3 eta R4 motatako monolitoen isotermen konparazioa.

3.6 irudiaren eskuineko atalean ikus daitekeen moduan, erreaktore egituratu guztiak isoterma oso antzekoak aurkezten dituzte. Katalizatzaile hautsarekin konparatuta ere, berdintsuak dira monolito mota guztien adsortzio-desortzio isotermak, estaldura on bat adierazten duena. 3.6 irudiko isotermak begiratuta, IV motatako isotermak direla ikusi daiteke, mesoporoen taldekoak direla adierazten duena.

Bestalde, 3.7 irudian poro-tamainaren distribuzioa ikus daiteke, alde batetik, hautsen konparazioa eta bestetik, katalizatzailea hauts moduan eta monolito mota ezberdinen arteko konparazioa.



I



II

3.7 irudia. Poro-tamainaren distribuzioaren konparaketa. **I:** hautsen konparazioa (Al_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ eta % 15 $\text{Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). **II:** katalizatzaile hautsaren eta estalitako R1, R2, R3 eta R4 motatako monolitoen arteko konparazioa.

3.5 taulan ikus daitekeen moduan, alumina CeO_2 gatzarekin nahastean, bere gainazal espezifikoa jaitsi egiten da, eta behin nikela gehituta, konstante mantentzen dela ikus daiteke. Monolitoak konparatuz hauen gainazal espezifikoa nahiko konstante mantentzen da, monolitoaren albo-gainazala jaistean pixka bat igotzen delarik. Halere, monolitoen propietate testuralak eta hautsarenak oso antzerakoak direla esan daiteke.

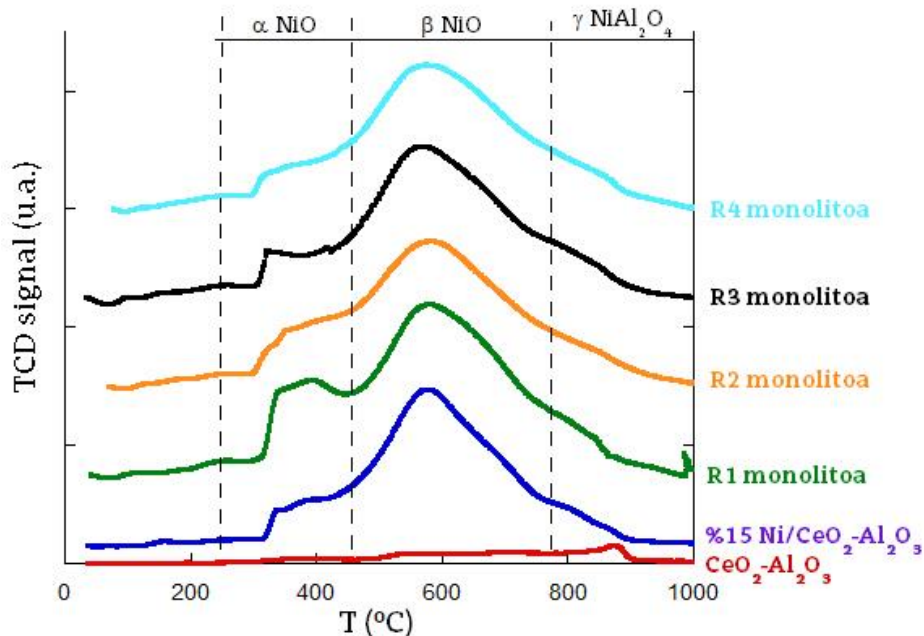
3.5 taula. Analizatutako laginen (hautsak eta monolitoak) propietate testuralen konparaketa.

| Lagina | S_{BET} (m^2/g) | V_{poro} (cm^3/g) | D_{poro} (nm) |
|--|--|--|------------------------|
| Al_2O_3 | 225 | 0,464 | 8,4 |
| $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 126 | 0,391 | 13,8 |
| % 15 $\text{Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 124 | 0,283 | 10,4 |
| R1 monolitoa | 101 | 0,244 | 11,3 |
| R2 monolitoa | 108 | 0,258 | 11,1 |
| R3 monolitoa | 113 | 0,302 | 11,9 |
| R4 monolitoa | 120 | 0,285 | 11,2 |

3.2.4. Programatutako tenperatura erredukzioa (PTE)

3.8 irudian analizatutako laginen PTE-en konparaketa ikus daiteke. Grafika honetan, $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ren kasuan izan ezik, erredukziorik ia aurkezten ez duenak, hiru erredukzio piko nagusi ikusten dira, 350, 600 eta 800 °C-tan. Erredukzio piko hauek $\alpha\text{-NiO}$, $\beta\text{-NiO}$ eta $\gamma\text{-NiAl}_2\text{O}_3$ -ari dagozkie, eta gainera, pikoak tenperatura altu hauetan agertzeak, NiO -a euskarriarekin interakzio sendoak dituela adierazten

du.^[8] 600°C-tan agertzek den pikoa (β) oso sakabanatutako NiO espeziei dagokio, Ni-O-Al loturen bitartez euskarriarekin interakzioak egiten dituztenak.^[30] 800 °C-tan agertzen den pikoa berriz (γ), NiAl_2O_4 espeziearen ondoriozkoa da.^[31]



3.8 irudia. Analizatutako laginen PTE-en konparaketak.

3.6 taulan aztertutako laginek aurkeztu duten erreduzibilitatea ikus daiteke, eta lagin gehienek %100 baino erreduzibilitate altuagoa dutela ikus daiteke. % 100 baino balio altuagoak $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ren erredukzioaren ondorioz izan daiteke

3.6 taula. Analizatutako laginek kontsumitutako H_2 eta hauen erreduzibilitatea (%).

| Lagina | H_2 kontsumoa ($\text{cm}^3/\text{g STP}$) | Erreduzibilitatea (%) |
|---|---|-----------------------|
| $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 8,08 | 14,2 |
| % 15 Ni/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 72,2 | 127 |
| R1 monolitoa | 67,2 | 118 |
| R2 monolitoa | 64,9 | 114 |
| R3 monolitoa | 57,7 | 101 |
| R4 monolitoa | 57,7 | 102 |

3.2.5. CO Kimisortzioa

Kimisortzioa edo adsortzio-kimikoaren bitartez laginen fase-aktiboari buruzko informazioa lor daiteke. 3.7 taulan, hauts laginetan eta katalizatzaile egituratuetan CO kimisortzio dinamikoan lortutako emaitzak aurkezten dira.

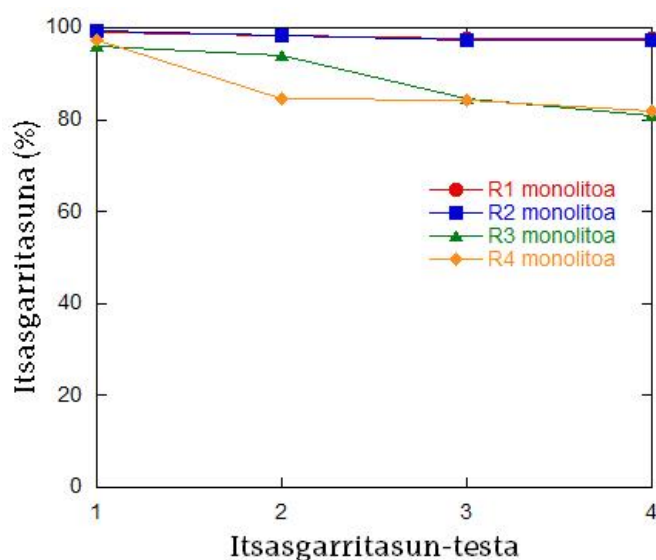
Monolitoak hauts katalizatzaileak baina dispersioa baxuagoa aurkezten dutela ikusten da, nikelaren partikula tamaina handiagoaren ondorioz.

3.7 taula. CO kimisortzioaren emaitzak.

| Lagina | Katalizatzaile kopurua (g) | Metalaren dispersioa (%) | Metalaren gainazal-azalera (m^2/g lagin) | Metalaren gainazal-azalera (m^2/g metal) | $D_{\text{part}}^{\text{Ni}^0}$ (nm) |
|--|----------------------------|--------------------------|---|---|--------------------------------------|
| % 15 Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ | 0,196 | 10,1 | 10,1 | 67,2 | 10,0 |
| R1 monolitoa | 0,195 | 6,92 | 6,91 | 46,1 | 14,6 |
| R2 monolitoa | 0,191 | 7,11 | 7,10 | 47,3 | 14,2 |
| R3 monolitoa | 0,240 | 5,02 | 5,01 | 33,4 | 20,2 |
| R4 monolitoa | 0,195 | 6,18 | 6,18 | 41,2 | 16,4 |

3.2.6. Itsasgarritasun-testa

Katalizatzaile egituratuetan geruza katalitikoaren eta substratu egituratuaren arteko aderentzia garrantzi handia daukan alderdia da. Katalizatzaile egituratuek daukaten itsasgarritasuna ezagutzeko asmoz, itsasgarritasun-testa aplikatzen da. Honi esker 3.9 irudian ikus daitezkeen emaitzak lortu dira, katalizatzaile egituratu bakoitzak 4 itsasgarritasun-test jarraian jasatean izan duen aderentzia adierazten duena.^[32]

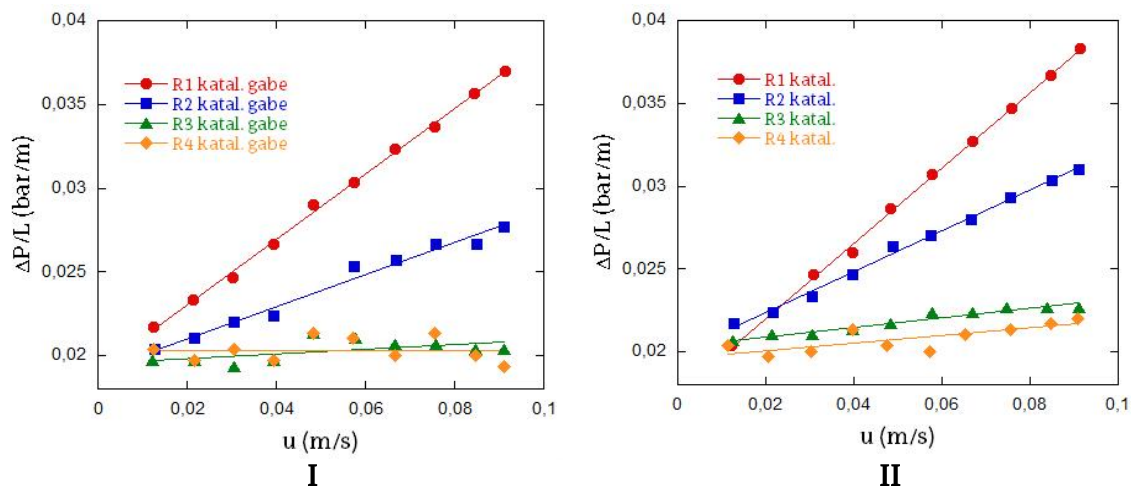


3.9 irudia. Katalizatzaile egituratuei aplikatutako itsasgarritasun-testak.

3.2.7. Presio galera

Monolitoek dituzten kanal kopuru handiari esker, eta ondorioz hutsunefrakzio altuari esker (1.1 taula), karga galera txikiak izan ohi dituzte. Hau, oihantze finkoko katalizatzaileekin eta beste motatako substratu egituratuekin konparatuta, abantaila adierazgarri bat da.^[32]

Halere, nahiz eta presio galera txikiak izan, sistema katalitiko egituratuek dituzten galera hauek ez dira arbuigarriak, eta kuantifikatu egin daitezke. 3.10 irudian substratu eta katalizatzaile egituratu ezberdinen (R1, R2, R3 eta R4 motatakoak) presio galeren emaitzak aurkezten dira.



3.10 irudia. R1, R2, R3 eta R4 motatako monolitoek aurkeztutako presio galerak, katalizatzailearik gabe (I) eta katalizatzailearekin estalita (II).

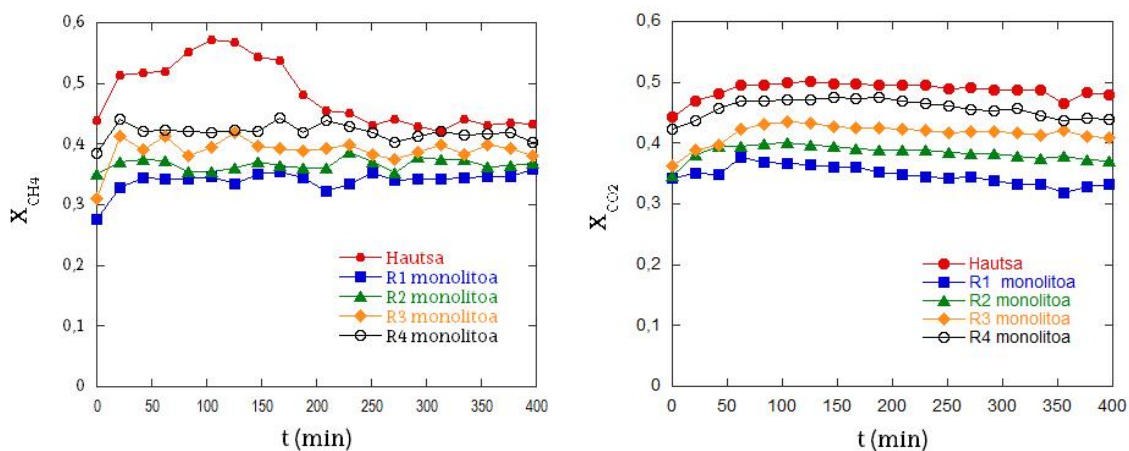
3.10 irudian ikus daitekeen moduan R1 motatako monolitoa, bai katalizatzailearekin estalita eta bai katalizatzailearik gabe, presio galera handienak jasaten dituen monolito mota da. Presio galera monolitoaren kanalen tamaina handitzen delarik jaisten da, R1-etik R4-ra pasatzean. Bestalde, katalizatzailearekin estalita egoteak monolitoaren presio galera apur bat handitzea egiten du.

3.3. Aktibitatea

Monolitoen gelaxka-tamainak MEL erreakzioan daukan eragina aztertzeke helburuarekin, 4 erradio ezberdineko gelaxkak dituzten Fecralloy®-ez osatutako monolitoak aztertu dira (R1, R2, R3 eta R4), % 15 Ni/CeO₂-Al₂O₃ katalizatzailearekin estaliak. Antzeko katalizatzaile kopuruarekin (200 mg inguru) estalitako monolito hauen errendimendua 2000 mL/(min·g_{kat.})-ko abiadura espazialarekin eta 600 °C-tan neurtu da.

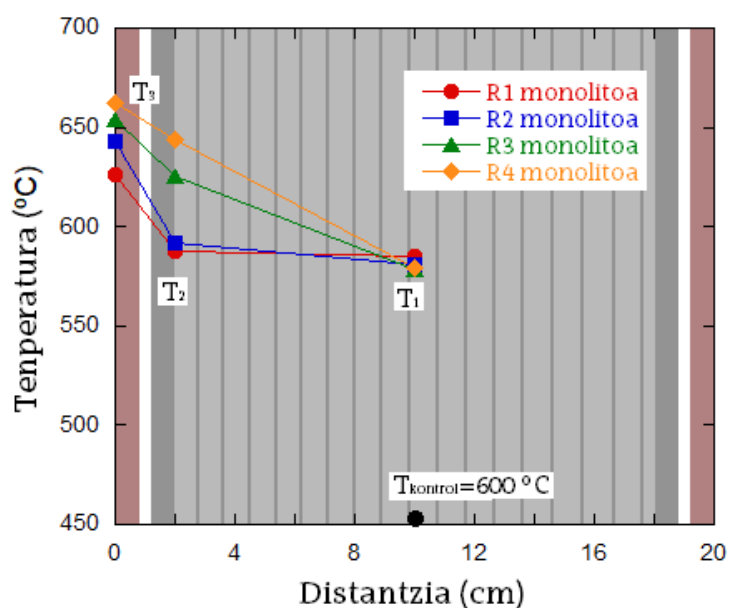
3.11 irudian ikus daitekeen moduan, bai CH₄-ren kasuan eta bai CO₂-ren kasuan, erreakzioaren errendimendua monolitoaren gelaxka-tamaina handitzean hobetzen da, R4 monolitoak errendimendu hoberena aurkezten duelarik. Bestalde, hauts katalizatzaileak bi kasuetan monolitoak baina errendimendu hobegoa duela ikus daiteke. Halere, CH₄-ren konbertsioari dagokionez, hauts moduan

dagoen katalizatzaileak desaktibazio handi bat jasaten duela ikusten da. Bestalde, lortzen den H_2/CO erlazioa 0,94 ingurukoa da (ikus 3.8 taula).



3.11 irudia. Hauts katalizatzaileak eta gelaxka-tamaina ezberdineko monolitoek aurkeztutako CO_2 (X_{CO_2}) eta CH_4 (X_{CH_4}) konbertsioa MEL erreakzioan.

Temperatura profilak ikusita (3.12 irudia eta 3.8 taula) R1 monolitotik R4 monolitora temperatura erradialaren aldakuntza handiagoa egiten da, hau da, monolitoaren gelaxka-tamaina handitzean, monolitoaren erditik monolitoaren kanpora temperatura aldaketa handiagoa da. Gainera, R1 eta R2 motatako monolitoen temperatura profilak lauagoak direla ikus daiteke, isotermoagoak izanik. Temperatura axialari erreparatuta (3.8 taula), monolitoek jasan duten temperatura aldaketa txikiagoa da, eta gelaxka-tamainak eraginik ia ez duela ikus daiteke.



3.12 irudia. Monolitoen gelaxka-erradioa aldatuz lortutako temperatura profilak, monolitoaren erdian 600 °C ezarrita.

3.8 taula. Monolito mota ezberdinen propietate katalitikoak eta izaera termikoa ($\Delta T_{axiala}=T1-600$; $\Delta T_{erradiala}=T2-T1$). H_2/CO erlazioaren kalkulua IV eranskinean aurkezten da.

| Monolito | $R_{e,r}$ (W/mK) | T1 (°C) | T2 (°C) | T3 (°C) | ΔT_{axiala} (°C) | $\Delta T_{erradiala}$ (°C) | H_2/CO | X_{CO_2} | X_{CH_4} |
|----------|------------------|---------|---------|---------|--------------------------|-----------------------------|----------|------------|------------|
| R1 | 3,52 | 585 | 588 | 626 | -15 | 3 | 0,92 | 0,329 | 0,353 |
| R2 | 2,72 | 581 | 592 | 643 | -19 | 11 | 0,93 | 0,374 | 0,363 |
| R3 | 1,76 | 578 | 625 | 654 | -22 | 47 | 0,94 | 0,403 | 0,38 |
| R4 | 1,44 | 579 | 644 | 662 | -21 | 65 | 0,94 | 0,436 | 0,398 |

4. Eztabaida

4.1. Katalizatzaile egituratuen prestakuntza

Lanan zehar, katalizatzaile suspentsio egonkor bat prestatzeko propietateak determinatu dira, ondoren substratu egituratuak modu egokian estaltzeko.

Lehenengo, Z potentzialaren kurba begiratuta, suspentsio egonkor bat lortzeko, 6 baino pH baxuagoetan edo 10 baino altuagoetan lan egitea beharrezkoa dela ikusi da (3.2 irudia). pH tarte hauek, puntu isoelektrotik urrun daudenez, Z potentzialaren balio egokiak ematen dituzte (+30 mV baino gehiago edo -30 mV baino gutxiago). Horrela, suspentsioaren prezipitazioa ekiditea lortzen da partikulen arteko errepultsio indarrei esker.^{[33], [34]} Hala ere, pH 4-ean lan egin da, Nyacol alumina koloidala pH horretan baita egonkorra.

Bestalde, suspentsio egonkor bat lortzeko partikula tamainaren distribuzioa beste oinarritzko parametroa da. Itsaskortasun handiko estaldura bat lortzeko, euskarriaren partikula tamaina 10 μm baina txikiagoa izan behar du.^{[34], [35]} Partikula tamainaren emaitzek $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ euskarriak $D_{4/3}=3,667 \mu\text{m}$ duela adierazten dute, eta beraz, bibliografiaren emaitzekin alderatuz egokia dela ikusi da.

Monolitoetan lortutako itsasgarritasuna % 80 baino altuagoa izan da kasu guztietan, eta R1 eta R2 motatako monolitoen kasuetan % 90 baino altuagoa izan da. Estalduraren itsasgarritasun altu hau hainbat faktorek eragiten dute. Faktore hauen artean lehena, Fecralloy® substratuaren zimurtasun handia da, 900 °C-tan jasandako tratamendu termikoaren bitartez Al_2O_3 orratzen sorreraren ondorioz ematen dena, 3.1 irudian ikus daitekeen moduan.^[36] Alumina gainazal honek substratu eta katalizatzailearen arteko atxikidura nabarmen hobetzen du. Bigarren faktore bat, Al_2O_3 koloidalaren gehikuntza da, partikula koloidalak partikula handien tartean kokatu daitezkeelako, itsasgarritasuna hobetuz.^[15] Bukatzeko, partikula tamainaren distribuzioak itsasgarritasunean ere eragina daukala ikusi da.^[15]

Gainera, itsasgarritasuna gelaxkaren tamaina txikitzean hobetzen dela ikusi da, itsasgarritasun handiena R1 motatakoek eta baxuena R4 motatako monolitoek izanik. Gelaxka tamaina txikitzeak, albo gainazala handitzen du, eta ondorioz, katalizatzaile geruza finagoa da. Diametro hidraulikoa txikitzean, murrizketa geometrikoak areagotzen dira.^{[32], [37]}

Aurretik ikusi den moduan, suspentsioaren likatasunak garrantzi handia dauka ere. Parametro honek bereziki estaldura prozesuan eragina dauka. Likatasun oso baxuak estaldura homogeneo eta oso itsaskorrek sortzen dituzte, baina karga espezifikoko txikiak estaltzen dira estaldura bakoitzeko. Aitzitik, likatasun oso handiek karga espezifikoko altuak estaltzea ahalbidetzen dute, baina homogeneitatea kaltetzen dute, eta monolitoaren gelaxketan buxadurak sor ditzakete. Estaldura itsaskorrek eta homogeneoak lortzeko, likatasunaren balioa 5-30 mPa/s tartearen barruan egon behar du.^{[37]. [38]} Erabilitako suspentsioaren likatasunaren neurketek honekin bat egiten dute, 100 1/s-tan 24,05 mPa·s-ko balioa eta 3600 1/s-tan 13,94 mPa·s-ko balioa lortu direlarik.

R1 motatako monolitoek estaldura kopuru gutxiagoa behar izan dute R4 motatako monolitoekin konparatuta (3.4 taula), haien artean duten albo-gainazal ezberdintasunarengatik (3.1 taula). Honako izaera hau beste hainbat katalizatzaile estaltzerakoan ikusi izan da.^[7]

3.4 taulan ikus daitekeen moduan, R1 eta R2 monolitoek oso antzeko estaldura kopuruak behar izan dituzte. Hau R1 monolitoen gelaxka-tamaina txikiaren ondorioz izan daiteke, aire konprimituarekin gehiegizko suspentsioa kentzeko pausoan, emari handiegiarekin egin behar izan delako, beharrezkoa baina estaldura gehiago kentzea egin izan dezakeena.

Bukatzeko, substratu egituratuak aukeratzeko arrazoietakoa bat sortzen duten presio galera txikia da. 3.10 irudian ikusten den moduan, monolito mota guztien presio galerak oso txikiak izan dira, eta katalizatzailearekin estaltzean ez dira ia handitu. Honek monolito hauek egokiak bihurtzen ditu erreakzio hau egiteko.

4.2. Aktibitate katalitiko

Metanoaren erreformazio lehorraren erreakzioan ikertutako katalizatzaile egituratuek aktibitate katalitiko ezberdina aurkeztu dute, nahiz eta katalizatzaile kopuru berdinarekin estalita egon, 3.11 irudian ikus daitekeen moduan. Honela, hutsune-frakzio handieneko katalizatzaile egituratuek aktibitate katalitiko hoberena aurkezten dutela ikusi da, hots, zenbat eta gelaxka-tamaina handiagoa izan, monolitoaren aktibitatea hobeagoa izan da (R1 monolito motarena txarrena izanik eta R4 monolito motarena hoberena). Hau hasieran pentsa litekeenaren

aurkakoa dirudi, hutsune-frakzioa txikiagoa izanda, monolitoaren eroankortasun termikoa hobetuz delako, presio galeran eragin negatiborik ez izanik.

Sanz *et al.* erreakzio endotermikoetan, sistema egituratuaren beste propietate bat aztertu zuten, tenperatura globala.^[7] Monolitoaren eroankortasun termikoa zenbat eta altuagoa izan, honen tenperatura globala baxuagoa dela ikusi zuten. Hori dela eta, metanolaren erreformazio hezean eroankortasun termiko altueneko monolitoak konbertsio baxuena eman zuten.

Beraz, R4 motatako monolitoen eroankortasun termiko txikiagoak, aktibitate katalitikoa hobetzen du (3.12 irudia eta 3.8 taula). Eroankortasun termiko txarrago batek, labea tenperatura altuago bat hartzera behartzen du erreakzioa endotermikoa denean, bero-transferentzia konpentsatzeko. Honen ondorioz, monolitoaren tenperatura globala handiagoa da, MEL erreakzioan ere konbertsio hobetuz.

Honekin erlazionatuta, 3.12 irudian ikus daitezkeen moduan, R1 eta R2 motatako monolitoen tenperatura profila oso konstanteak dira, hauen eroankortasun termikoa oso altua delako. Honek, orain azaldu den moduan, monolitoaren erdian ezarritako kontrol tenperaturara heltzeko, labearen tenperatura hain altua ez izatea egiten du eta beraz, sistemaren tenperatura globala baxuagoa izatea sorrazten du.

Nahiz eta monolitoaren gelaxka-tamaina handitzeak aktibitate katalitikoa hobetzen duen, hauts katalizatzaileek aurkezten dituzten CO₂ eta CH₄ konbertsioak ikertutako katalizatzaile guztietatik altuenak dira. Hau nikelaren partikula tamainarekin erlazionatuta egon daiteke. CO-ren kimisortzioan, hauts katalizatzailearen Ni partikula tamaina katalizatzaile egituratuaren baino txikiagoa dela ikusi da (3.8 taula). Han *et al.* MEL erreakzioan partikula tamainak errendimenduan eragiten duela ikusi zuten.^[39] Partikula tamaina zenbat eta txikiagoa izan, metalaren dispersioa hobetuz da, eta ondorioz, aktibitate katalitikoa ere altuagoa da.

Bukatzeko, hauts katalizatzailea erabiliz, CO₂-aren konbertsioak behar bada nabarmen bat jasaten du, 3.11 irudian ikusten den bezala. Hau katalizatzailearen desaktibazioa gertatu dela adierazten du, eta honen arrazoia ikerketa sakonago bat eskatzen du.

5. Ondorioak

MEL erreakzioan monolitoaren gelaxka-dentsitatearen eragina aztertu da. Katalizatzaile egituratuak sortzeko erabilitako katalizatzaile suspentsioa monolitoetan estaldura homogeneo eta itsaskorrek eman ditu, murgilketa bidezko estalduraren bitartez eginak.

Emaitzek, gelaxken tamaina handitzean, hau da, gelaxka-dentsitatea txikitzean, erreakzioaren konbertsioa hobetzen dela adierazi dute. Ustekabeko emaitza hau azaltzeko, temperatura profil erradiala eta axiala aztertu dira. Gelaxka-dentsitatea txikitzean eroankortasun termikoa jaisten dela ikusi da, temperatura ezberdintasun handiagoak sortuz monolitoaren zentroaren eta paretaren artean. Temperatura profil nabarmen honen ondorioz eta erreakzioa endotermikoa izateagatik, labeak bero gehiago eman behar du monolitoaren zentroko temperatura egokira iristeko, temperatura globala igoz. Hau da, temperatura globala monolitoaren eroankortasun termikoa txikitzean igotzen da, eta erreakzioaren konbertsio hobekoak sortzen ditu.

6. Bibliografia

- [1] S. Wen, M. Liang, J. Zou, S. Wang, X. Zhu, L. Liu, Z. Wang. Synthesis of a SiO₂ nanofibre confined Ni catalyst by electrospinning for the CO₂ reforming of methane. *Journal of Materials Chemistry A*. Vol. 3, no. 25, pp. 13299–13307, 2015. Doi: 10.1039/c5ta01699a
- [2] Carbon dioxide peaks near 420 parts per million at Mauna Loa observatory - Welcome to NOAA Research. URL: <https://research.noaa.gov/article/ArtMID/587/ArticleID/2764/Coronavirus-response-barely-slows-rising-carbon-dioxide> (Azken aldiz irakurria/ last visited: Jun, 2021).
- [3] C. Federsel, R. Jackstell, eta M. Beller. State-of-the-art catalysts for hydrogenation of carbon dioxide. *Angewandte Chemie - International Edition*. Vol. 49, no. 36, pp. 6254–6257. 2010. Doi: 10.1002/anie.201000533.
- [4] M. Akri, S. Zhao, X. Li, K. Zang, A.F. Lee, M. Isaacs, W. Xi, Y. Gangarajula. Atomically dispersed nickel as coke-resistant active sites for methane dry reforming. *Nature Communications*. Vol. 10, no. 1, 2019. Doi: 10.1038/s41467-019-12843-w.
- [5] W. Liu, L. Li, S. Lin, Y. Luo, Z. Bao, Y. Mao, K. Li, D. Wu, H. Peng. Confined Ni-In intermetallic alloy nanocatalyst with excellent coking resistance for methane dry reforming. *Journal of Energy Chemistry*. Vol. 65, pp. 34–47, 2021. Doi: 10.1016/j.jechem.2021.05.017.
- [6] Z. Liu, P. Lustenberg, R. Gutierrez, J. Carey, R. Palomino, M. Vorokhta, D. Grinter, P. Ramirez, V. Matolín, M. Nolan, M. Ganduglia-Pirovano, S. Senanayake, J. Rodriguez. In Situ Investigation of Methane Dry Reforming on Metal/Ceria(111) Surfaces: Metal-Support Interactions and C–H Bond Activation at Low Temperature. *Angewandte Chemie - International Edition*. Vol. 56, no. 42, pp. 13041–13046, 2017. Doi: 10.1002/anie.201707538.
- [7] O. Sanz, I. Velasco, I. Reyero, I. Legorburu, G. Arzamendi, L. Gandía, M. Montes. Effect of the thermal conductivity of metallic monoliths on methanol steam reforming. *Catalysis Today*. Vol. 273, pp. 131–139, 2016. Doi: 10.1016/j.cattod.2016.03.008.

- [8] A. Horváth, M. Németh, A. Beck, B. Maróti, G. Sáfrán, G. Pantaleo, L. Liotta, A. Venezia, V. La Parola. Strong impact of indium promoter on Ni/Al₂O₃ and Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts used in dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 621, p. 118174. 2021. Doi: 10.1016/j.apcata.2021.118174.
- [9] M. S. Aw, I. G. Osojnik Rnivec, eta A. Pintar. Tunable ceria-zirconia support for nickel-cobalt catalyst in the enhancement of methane dry reforming with carbon dioxide. *Catalysis Communications*. Vol. 52, pp. 10–15, 2014, Doi: 10.1016/j.catcom.2014.04.001.
- [10] S. Aghamohammadi, M. Haghghi, M. Maleki, eta N. Rahemi. Sequential impregnation vs. sol-gel synthesized Ni/Al₂O₃-CeO₂ nanocatalyst for dry reforming of methane: Effect of synthesis method and support promotion. *Molecular Catalysis*. vol. 431, pp. 39–48, 2017. Doi: 10.1016/j.mcat.2017.01.012.
- [11] J. Han, Y. Zhan, J. Street, F. To, eta F. Yu. Natural gas reforming of carbon dioxide for syngas over Ni–Ce–Al catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 42, no. 29, pp. 18364–18374, 2017. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.131.
- [12] Y. H. Taufiq-Yap, Sudarno, U. Rashid, eta Z. Zainal. CeO₂-SiO₂ supported nickel catalysts for dry reforming of methane toward syngas production. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 468, pp. 359–369, 2013. Doi: 10.1016/j.apcata.2013.09.020.
- [13] I. Sánchez. Catalizadores monolíticos de alta conductividad térmica, *UPV/EHU*, 2014.
- [14] T. A. Nijhuis, M. T. Kreutzer, A. C. J. Romijn, F. Kapteijn, eta J. A. Moulijn. Monolithic catalysts as efficient three-phase reactors, *Chemical Engineering Science*. Vol. 56, no. 3, pp. 823–829, 2001, Doi: 10.1016/S0009-2509(00)00294-3.
- [15] T. A. Nijhuis, A. E. W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, eta J. A. Moulijn. Preparation of monolithic catalysts, *Catalysis Reviews - Science and Engineering*. Vol. 43, no. 4, pp. 345–380, 2001. Doi: 10.1081/CR-120001807.
- [16] E. Tronconi, G. Groppi, eta C. G. Visconti. Structured catalysts for non-adiabatic applications, *Current Opinion in Chemical Engineering*. Vol. 5. Elsevier Ltd, pp. 55–67, 2014. Doi: 10.1016/j.coche.2014.04.003.

- [17] G. Groppi eta E. Tronconi. Honeycomb supports with high thermal conductivity for gas/solid chemical processes, in *Catalysis Today*, 2005. Vol. 105, no. 3–4, pp. 297–304. Doi: 10.1016/j.cattod.2005.06.041.
- [18] E. Tronconi eta G. Groppi. Study on the thermal behavior of structured plate-type catalysts with metallic supports for gas/solid exothermic reactions, *Chemical Engineering Science*. Vol. 55, no. 24, pp. 6021–6036, 2000. Doi: 10.1016/S0009-2509(00)00214-1.
- [19] G. Pauletto, A. Vaccari, G. Groppi, L. Bricaud, P. Benito, D. Boffito, J. Lercher, G. Patience. FeCrAl as a Catalyst Support, 2020. Doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00149.
- [20] S. H. Cai, S. N. Rashkeev, S. T. Pantelides, eta K. Sohlberg. Phase transformation mechanism between γ - and θ -alumina, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. Vol. 67, no. 22, p. 224104, 2003. Doi: 10.1103/PhysRevB.67.224104.
- [21] H. S. Roh, D. K. Lee, K. Y. Koo, U. H. Jung, eta W. L. Yoon. Natural gas steam reforming for hydrogen production over metal monolith catalyst with efficient heat-transfer, *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 35, no. 4, pp. 1613–1619, 2010. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.12.051.
- [22] I. Velasco O., Catalizadores estructurados y reactores de microcanal para el reformado del metanol, *UPV/EHU*, 2015.
- [23] G. Groppi eta E. Tronconi. Honeycomb supports with high thermal conductivity for gas/solid chemical processes, in *Catalysis Today*, 2005. Vol. 105, no. 3–4, pp. 297–304. Doi: 10.1016/j.cattod.2005.06.041.
- [24] L. M. Martínez Tejada, M. I. Domínguez, O. Sanz, M. A. Centeno, eta J. A. Odriozola. Au/CeO₂ metallic monolith catalysts: Influence of the metallic substrate, *Gold Bulletin*. Vol. 46, no. 4, pp. 221–231, 2013. Doi: 10.1007/s13404-013-0102-0.
- [25] Electrical Double Layer - an overview | ScienceDirect Topics. URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/electrical-double-layer> (Azken aldiz irakurria/ last visited: Jun, 2021).
- [26] R. Balzarotti, C. Italiano, L. Pino, C. Cristiani, eta A. Vita. Ni/CeO₂-thin ceramic layer depositions on ceramic monoliths for syngas production by Oxy Steam

- Reforming of biogas, *Fuel Processing Technology*. Vol. 149, pp. 40–48, 2016. Doi: 10.1016/j.fuproc.2016.04.002.
- [27] S. C. Meng, H. Wang, M. Qing, C. W. Qiu, Y. Yang, eta Y. W. Li. Preparation and characterization of SiO₂@Fe₂O₃ core-shell catalysts, *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology*. Vol. 43, no. 6, pp. 692–700, 2015-Doi: 10.1016/s1872-5813(15)30020-7.
- [28] X. Liu, W. Zhou, Y. Yang, K. Cheng, J. Kang, L. Zhang, G. Zhang, X. Min, Q. Zhang, Y. Wang. Design of efficient bifunctional catalysts for direct conversion of syngas into lower olefins: Via methanol/dimethyl ether intermediates, *Chemical Science*. Vol. 9, no. 20, pp. 4708–4718, 2018. Doi: 10.1039/c8sc01597j.
- [29] D. Wu, S. Kong, H. Zhang, eta Y. Li. Mechanical stability of monolithic catalysts: Factors affecting washcoat adhesion and cohesion during preparation, *AIChE Journal*. Vol. 60, no. 8, pp. 2765–2773, 2014, Doi: 10.1002/aic.14480.
- [30] P. Mierczynski, A. Mierczynska, R. Ciesielski, M. Mosinska, M. Nowesielska, A. Czyrkowska, W. Maniukiewicz, M. Szyrkowska, K. Vasilev. High active and selective Ni/CeO₂–Al₂O₃ and Pd–Ni/CeO₂–Al₂O₃ catalysts for oxy-steam reforming of methanol, *Catalysts*. Vol. 8, no. 9, p. 380, 2018. Doi: 10.3390/catal8090380.
- [31] H. Wu, G. Pantaleo, V. La Parola, A. Venezia, X. Collard, C. Aprile, L. Liotta. Bi- and trimetallic Ni catalysts over Al₂O₃ and Al₂O₃-MO_x (M=Ce or Mg) oxides for methane dry reforming: Au and Pt additive effects, *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 156–157, pp. 350–361, 2014. Doi: 10.1016/j.apcatb.2014.03.018.
- [32] P. Brussino, J. P. Bortolozzi, O. Sanz, M. Montes, M. A. Ulla, eta E. D. Banús. Fecralloy monoliths coated with Ni/Al₂O₃ applied to the low-temperature production of ethylene, *Catalysts*. Vol. 8, no. 7, 2018. Doi: 10.3390/catal8070291.
- [33] J. P. Brunelle. Preparation of catalysts by adsorption of metal complexes on mineral oxides, *Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol. 3, no. C, pp. 211–232, 1979. Doi: 10.1016/S0167-2991(09)60215-9.
- [34] A. Tsetsekou eta C. Agrafotis. The effect of powder characteristics on washcoat quality. Part I: Alumina washcoats The effect of powder characteristics on washcoat quality. Part I: Alumina washcoats, *Article in*

- Journal of the European Ceramic Society*, 2000. Doi: 10.1016/S0955-2219(99)00218-6.
- [35] J. R. González-Velasco, M. A. Gutiérrez-Ortiz, J. L. Marc, J. A. Botas, M. P. González-Marcos, eta G. Blanchard. Pt/Ce_{0.68}Zr_{0.32}O₂ washcoated monoliths for automotive emission control, *Industrial and Engineering Chemistry Research*- Vol. 42, no. 2, pp. 311–317, 2003, Doi: 10.1021/ie020157v.
- [36] L. C. Almeida, F. Echave, O. Sanz, M. Centeno, G. Arzamendi, L. Gandía, E. Sousa-Aguiar, J. Odriozola, M. Montes. Fischer-Tropsch synthesis in microchannels, *Chemical Engineering Journal*. Vol. 167, no. 2–3, pp. 536–544, 2011. Doi: 10.1016/j.cej.2010.09.091.
- [37] L. C. Almeida, F. J. Echave, O. Sanz, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, eta M. Montes. Washcoating of metallic monoliths and microchannel reactors, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2010. Vol. 175, pp. 25–33. Doi: 10.1016/S0167-2991(10)75004-7.
- [38] V. Meille. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces, *Applied Catalysis A: General*. Vol. 315. Elsevier, pp. 1–17, 2006. Doi: 10.1016/j.apcata.2006.08.031.
- [39] J. W. Han, J. S. Park, M. S. Choi, eta H. Lee. Uncoupling the size and support effects of Ni catalysts for dry reforming of methane, *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 203, pp. 625–632, 2017. Doi: 10.1016/j.apcatb.2016.10.069.

Eranskinak

I Eranskina: kristal tamainaren kalkulua X izpien bidez

Solido kristalino baten kristal tamaina kalkulatzeko, Scherrer-en ekuazioa erabiltzen da (E.1 ekuazioa):

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{Ek.-E1.1})$$

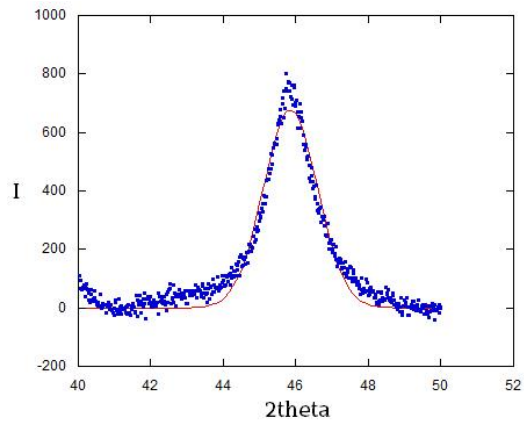
Ekuazio honetan, D solidoaren batezbesteko kristal tamaina da, k faktore adimentsional bat da, partikula esferikoetan 0,9 balioa hartzen duena, β erreflexioaren zabalkuntza da altuera erdian eta θ Bragg-en angelua da, graduetan.

Kristal tamaina laginen difraktograman $2\theta=45^\circ$ inguruko balioetan lortzen den seinalearen adierazpen matematikoa garatuz lortzen da. Horretarako, KaleidaGraph programan, seinale honi funtzio gaussiar baten hurbilpena egiten zaio E.2 ekuazioan dagoen expresioa erabiliz. Laginaren arabera, seinale honek dituen piko kopurua aldatzen denez, funtzio gaussiarra aldatu behar da, hurbilpen hoberena lortzeko asmoz.

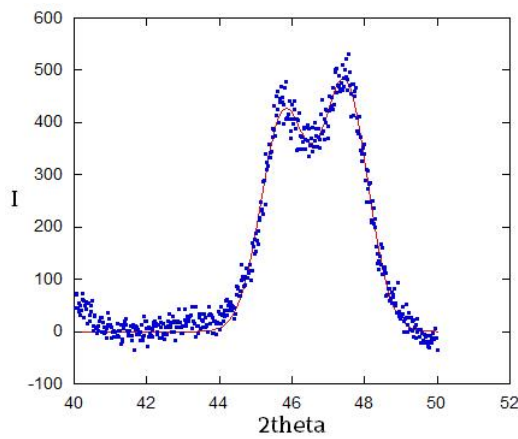
$$f(x) = m_1 e^{-\left(\frac{M_0 - m_2}{m_3}\right)^2} + m_n e^{-\left(\frac{M_0 - m_{n+1}}{m_{n+2}}\right)^2} + \dots \quad (\text{Ek.-E1.2})$$

Ekuazio honetan, m_1 lehenengo pikoaren intentsitatea da, m_2 lehenengo pikoaren angeluaren balioa da eta m_3 lehenengo pikoaren erdialdean duen zabalera da. Piko gehiago badaude, antzeko termino berriak erabiltzen dira.

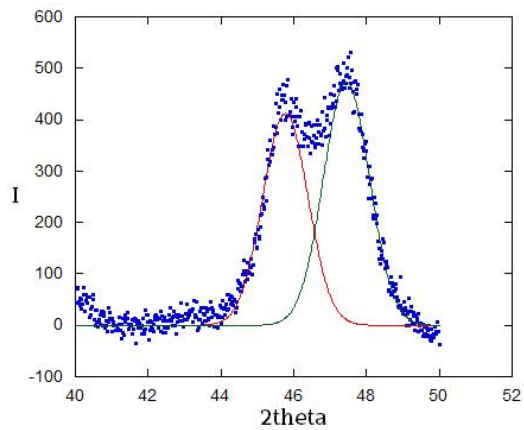
Jarraian Al_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ eta % 15 $\text{Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ren pikoak aurkezten dira, lortutako hurbilpen gaussiarra behin aplikatuta (E1.1 irudia).



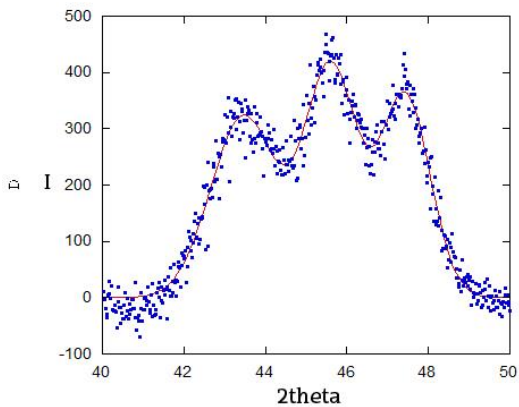
I



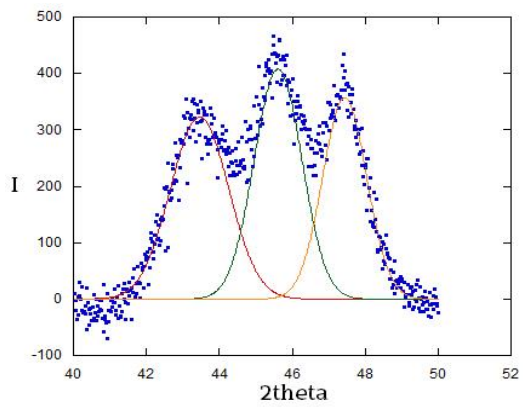
II



III



IV



V

E1.1 irudia. I: Al_2O_3 -ren $2\theta=45^\circ$ inguruko seinalea, hurbilpen gaussiarrarekin. II: $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ren $2\theta=45^\circ$ inguruko seinalea, hurbilpen gaussiarrarekin. III: $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ren $2\theta=45^\circ$ inguruko seinalea, piko bakoitzeko gaussiarrarekin. IV: % 15 Ni/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ren $2\theta=45^\circ$ inguruko seinalea, haren hurbilpen gaussiarrarekin. V: % 15 Ni/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ren $2\theta=45^\circ$ inguruko seinalea, piko bakoitzeko gaussiarrarekin.

Behin hurbilpena eginda, θ eta β balioak lortu daitezke. Lehenengo, gaussiar bakoitzeko m_2 eta m_3 balioak radianetara pasa behar dira eta ondoren θ kalkulatzeko E1.3 ekuazioa erabiltzen da.

$$\theta = \frac{m_2}{2} \quad (\text{Ek.-E1.3})$$

β kalkulatzeko E1.4 ekuazioa erabiliko da, non $\sigma=m_3$ den. Hau guztia izanda, Scherrer-en ekuazioa erabiliz, solido kristalinoaren batezbesteko kristal tamaina kalkula daiteke.

$$\beta = 2\sigma \cdot \ln 2 \quad (\text{Ek.-E1.4})$$

II Eranskina: TCD-aren erantzun-faktoreen kalkulua

i osagai bati dagokion erantzun-faktorearen (F_{R_i}) definizioa:

$$F_{R_i} = \frac{\frac{A_i}{A_{N_2}}}{\frac{C_i}{C_{N_2}}} \quad (\text{Ek.-E2.1})$$

Ekuazio honetan A_i i osagaiaren TCD seinaleari dagokion azalera da, A_{N_2} N_2 -ren TCD seinaleari dagokion azalera da, C_i i osagaiaren elikadura-korronteko kontzentrazioari dagokio eta C_{N_2} nitrogenoaren elikadura-korronteko kontzentrazioa da.

Erantzun-faktoreen kalkulua egiteko barne-patroiaren metodoa erabili da. Metodo hau korrontearen osagai ezberdinen erantzun aldakorra, aldatzen ez den osagai baten seinalearekin erlazionatzean datza, N_2 kasu honetan. Honela, erabilitako erantzun faktoreak E2.1 taulan ageri dira.

E2.1 taula. Erabilitako konposatuen TCD-aren erantzun faktoreak.

| Konposatua | Mol konposizioa (%) | TCD area | C_i/C_{N_2} | A_i/A_{N_2} | F_{R_i} |
|-----------------|---------------------|----------|---------------|---------------|-----------|
| CO ₂ | 20 | 9698,9 | 4,5 | 5,50 | 1,22 |
| H ₂ | 44,4 | 273,74 | 10 | 0,155 | 0,0155 |
| N ₂ | 4,44 | 1765,14 | 1 | 1 | 1 |
| CH ₄ | 20 | 5135,2 | 4,5 | 2,91 | 0,646 |
| CO | 11,1 | 2718,78 | 2,5 | 1,54 | 0,616 |

III Eranskina: CO₂ eta CH₄-ren konbertsioaren kalkulua

CO₂-ren konbertsioa (X_{CO_2}) E3.1 ekuazioan ikusten den moduan definitzen da.

$$X_{CO_2} = \frac{\text{eraldatutako } CO_2 \text{ molak}}{\text{elikatutako } CO_2 \text{ molak}} = \frac{n_{CO_2}^0 - n_{CO_2}}{n_{CO_2}^0} \quad (\text{Ek.-E3.1})$$

E3.1 ekuazioan $n_{CO_2}^0$ CO₂ hasierako molak dira eta n_{CO_2} momentu zehatz bateko CO₂ molak. Erantzun-faktorearen definizioa CO₂-ra aplikatuz (Ek.-E3.2):

$$FR_{CO_2} = \frac{\frac{A_{CO_2}}{A_{N_2}}}{\frac{C_{CO_2}}{C_{N_2}}} \quad (\text{Ek.-E3.2})$$

Bestalde, CO₂ kontzentrazioa E3.3 ekuazioaren arabera definitzen da.

$$C_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{V_T} \quad (\text{Ek.-E3.3})$$

V_T erreakzioaren bolumena da, konstante mantentzen dena. Berrantolatuz E3.4 ekuazioa lortzen da eta CO₂-aren konbertsioa E3.5 ekuazioaren bidez lor daiteke.

$$FR_{CO_2} = \frac{\frac{A_{CO_2}}{A_{N_2}}}{\frac{n_{CO_2}}{V_T} \frac{n_{N_2}}{V_T}} = \frac{\frac{A_{CO_2}}{A_{N_2}}}{\frac{n_{CO_2}}{n_{N_2}}} \rightarrow n_{CO_2} = \frac{A_{CO_2} n_{N_2}}{FR_{CO_2}} \quad (\text{Ek.-E3.4})$$

$$X_{CO_2} = \frac{\frac{A_{CO_2}^0}{A_{N_2}^0} n_{N_2}^0 - \frac{A_{CO_2}}{A_{N_2}} n_{N_2}}{\frac{A_{CO_2}^0}{A_{N_2}^0} n_{N_2}^0} = \frac{FR_{CO_2} - \frac{A_{CO_2}}{A_{N_2}} \frac{n_{N_2}}{n_{N_2}^0}}{FR_{CO_2}} \quad (\text{Ek.-E3.5})$$

Erreakzioan zehar N₂ molak konstanteak mantentzen direnez, $n_{N_2}^0 = n_{N_2}$ eta E3.6 ekuazioa lortzen da.

$$X_{CO_2} = \frac{\frac{A_{CO_2}^0}{A_{N_2}^0} n_{N_2} - \frac{A_{CO_2}}{A_{N_2}} n_{N_2}}{FR_{CO_2}} = \frac{\left(\frac{A_{CO_2}^0}{A_{N_2}^0} - \frac{A_{CO_2}}{A_{N_2}} \right) n_{N_2}}{FR_{CO_2}} = \frac{\left(\frac{A_{CO_2}^0}{A_{N_2}^0} - \frac{A_{CO_2}}{A_{N_2}} \right)}{\frac{\frac{A_{CO_2}^0}{A_{N_2}^0} n_{N_2}}{FR_{CO_2}}} \quad (\text{Ek.-E3.6})$$

Bestalde, CH₄-ren konbertsioa (X_{CH_4}) E3.7 ekuazioan ikusten den moduan definitzen da.

$$X_{CH_4} = \frac{\text{eraldatutako } CH_4 \text{ molak}}{\text{elikatutako } CH_4 \text{ molak}} = \frac{n_{CH_4}^0 - n_{CH_4}}{n_{CH_4}^0} \quad (\text{Ek.-E3.7})$$

E3.7 ekuazioan $n_{CH_4}^0$ CH₄ hasierako molak dira eta n_{CH_4} momentu zehatz bateko CH₄ molak. Erantzun-faktorearen definizioa CH₄-ra aplikatuz (Ek.-E3.8):

$$FR_{CH_4} = \frac{\frac{A_{CH_4}}{A_{N_2}}}{\frac{C_{CH_4}}{C_{N_2}}} \quad (\text{Ek.-E3.8})$$

Bestalde, CH₄ kontzentrazioa E3.9 ekuazioaren arabera definitzen da.

$$C_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{V_T} \quad (\text{Ek.-E3.9})$$

V_T erreakzioaren bolumena da, konstante mantentzen dena. Berrantolatuz E3.10 ekuazioa lortzen da eta CH₄-aren konbertsioa E3.11 ekuazioaren bidez lor daiteke.

$$FR_{CH_4} = \frac{\frac{A_{CH_4}}{A_{N_2}}}{\frac{\frac{n_{CH_4}}{V_T}}{\frac{n_{N_2}}{V_T}}} = \frac{\frac{A_{CH_4}}{A_{N_2}}}{\frac{n_{CH_4}}{n_{N_2}}} \rightarrow n_{CH_4} = \frac{A_{CH_4} n_{N_2}}{FR_{CH_4}} \quad (\text{Ek.-E3.10})$$

$$X_{CH_4} = \frac{\frac{A_{CH_4}^0}{A_{N_2}^0} n_{N_2}^0 - \frac{A_{CH_4}}{A_{N_2}} n_{N_2}}{FR_{CH_4}} \quad (\text{Ek.-E3.11})$$

Erreakzioan zehar N_2 molak konstanteak mantentzen direnez, $n_{N_2}^0 = n_{N_2}$ eta E3.12 ekuazioa lortzen da.

$$X_{CH_4} = \frac{\frac{A_{CH_4}^0}{A_{N_2}^0} n_{N_2} - \frac{A_{CH_4}}{A_{N_2}} n_{N_2}}{FR_{CH_4}} = \frac{\left(\frac{A_{CH_4}^0}{A_{N_2}^0} - \frac{A_{CH_4}}{A_{N_2}}\right) n_{N_2}}{FR_{CH_4}} = \frac{\left(\frac{A_{CH_4}^0}{A_{N_2}^0} - \frac{A_{CH_4}}{A_{N_2}}\right)}{\frac{\frac{A_{CH_4}^0}{A_{N_2}^0} n_{N_2}}{FR_{CH_4}}} \quad (\text{Ek.-E3.12})$$

IV Eranskina: H_2/CO erlazioaren kalkulua

H_2/CO erlazioa lortzeko E3.1 ekuazioa erabili da:

$$H_2/CO = \frac{H_2(\text{mL}/\text{min})}{CO(\text{mL}/\text{min})} \quad (\text{Ek.-E4.1})$$

Aurreko eranskinetan erabilitako ekuazioetatuz baliatuz H_2 eta CO -ren emariak lor daitezke, E4.2 eta E4.3 ekuazioetan hurrenez hurren.

$$H_2(\text{mL}/\text{min}) = \frac{A_{H_2}/A_{N_2}}{F_{RH_2}/Q_{N_2}} \quad (\text{Ek.-E4.2})$$

$$CO(\text{mL}/\text{min}) = \frac{A_{CO}/A_{N_2}}{F_{RCO}/Q_{N_2}} \quad (\text{Ek.-E4.3})$$

Ekuazio hauetan A_{H_2} hidrogenoaren azalera, A_{CO} CO -ren azalera, A_{N_2} nitrogenoaren azalera, F_{RH_2} hidrogenoaren erantzun-faktorea, F_{RCO} CO -ren erantzun faktorea eta Q_{N_2} nitrogenoaren emaria da. Aurreko hiru ekuazioak lotuz eta sinplifikatuz, E4.4 ekuazioan hidrogenoaren eta CO -ren arteko erlazioa lortzen da.

$$H_2/CO = \frac{\frac{A_{H_2}/A_{N_2}}{F_{RH_2}/Q_{N_2}}}{\frac{A_{CO}/A_{N_2}}{F_{RCO}/Q_{N_2}}} = \frac{A_{H_2}/F_{RH_2}}{A_{CO}/F_{RCO}} \quad (\text{Ek.-E4.4})$$